

С. С. ГОРЕЛИК, Л. Н. РАСТОРГУЕВ, Ю. А. СЖАКОВ

# **РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ И ЭЛЕКТРОНООПТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

**ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО  
ПО РЕНТГЕНОГРАФИИ, ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ  
И ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ МЕТАЛЛОВ,  
ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ**

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ, ИСПРАВЛЕННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений



ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕТАЛЛУРГИЯ»  
МОСКВА 1970

**Рентгенографический и электронооптический анализ.** Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Изд-во «Металлургия», 1970, 2-е изд., с. 366.

Книга является учебным пособием по рентгеноструктурному анализу, электронографии и электронной микроскопии. В ней рассмотрена экспериментальная и расчетная методика решения задач по рентгеноструктурному анализу, электронографии и электронной микроскопии. В описании каждой работы имеются необходимые теоретические пояснения и изложен порядок выполнения задач. В приложении дан необходимый справочный материал.

Книга предназначена для студентов металлургических, политехнических и машиностроительных вузов по специальностям: металловедение, физика металлов, полупроводники и диэлектрики, физико-химические исследования, обработка металлов давлением, литейное производство и металлургия черных и цветных металлов, технология специальных материалов электронной техники. Она может быть также использована сотрудниками научно-исследовательских институтов и заводских лабораторий, работающими в области рентгеноструктурного, электронографического и электрономикроскопического анализа материалов. Илл. 251. Табл. 88. Библ. 62 назв. Прил. 60.

ГОРЕЛИК СЕМЕН САМУИЛОВИЧ,  
РАСТОРГУЕВ ЛЕОНИД НИКОЛАЕВИЧ,  
СКАКОВ ЮРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ И ЭЛЕКТРОНООПТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Редактор издательства Э. М. Щербинина.

Технический редактор Н. А. Коровина.

Слано в набор 23/1 1970 г.

Подписано в печать 20/VIII 1970 г.

Бумага типографская № 2  $70 \times 108 \frac{1}{16}$ —11,0 бум. л.—0,5 бум. л. на мел. бум. 32,2 печ. л. (усл.)

Уч.-изд. л. 28,05

Изд. № 5128

Г-1369

Тираж 9500 экз.

Заказ № 116 Цена 1 р. 90 коп. (с приложением)

Издательство «Металлургия», Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., 14  
Владимирская типография Главполиграфпрома Комитета по печати  
при Совете Министров СССР. Гор. Владимир, ул. Победы, д. 18-б.

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . .	7
<b>ЧАСТЬ ПЕРВАЯ. РЕНТГЕНОТЕХНИКА . . . . .</b>	<b>7</b>
Работа 1. Изучение рентгеновских трубок и аппаратов . . . . .	7
Работа 2. Выбор типа камеры и условий съемки в зависимости от задачи исследования и характера исследуемого объекта . . . . .	21
Работа 3. Фотометрирование рентгенограмм . . . . .	43
Работа 4. Рентгеновский дифрактометр . . . . .	50
<b>ЧАСТЬ ВТОРАЯ. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ . . . . .</b>	<b>60</b>
<b>Раздел I. Получение и систематический ход расчета рентгенограмм поликристаллов . . . . .</b>	<b>60</b>
Работа 5. Приготовление поликристаллических образцов для рентгеноструктурного анализа . . . . .	60
Работа 6. Установление вещества по данным о межплоскостных расстояниях . . . . .	63
Работа 7. Индексирование рентгенограмм. Определение типа решетки и размеров элементарной ячейки . . . . .	70
Работа 8. Прецизионные измерения периодов кристаллической решетки . . . . .	83
Работа 9. Определение типа твердого раствора на основе вещества с кубической решеткой . . . . .	94
<b>Раздел II. Фазовый анализ . . . . .</b>	<b>96</b>
Работа 10. Теоретический расчет рентгенограммы поликристалла . . . . .	96
Работа 11. Определение степени дальнего порядка в твердых растворах по относительной интенсивности сверхструктурных отражений . . . . .	103
Работа 12. Качественный фазовый рентгеноструктурный анализ . . . . .	106
Работа 13. Количественный фазовый рентгеноструктурный анализ . . . . .	111
Работа 14. Определение границы растворимости в двухкомпонентной системе методом рентгеноструктурного анализа . . . . .	118
Работа 15. Определение периодов решетки мартенсита и содержания в нем углерода . . . . .	121
<b>Раздел III. Анализ нарушений кристаллической структуры . . . . .</b>	<b>126</b>
Работа 16. Определение зональных напряжений . . . . .	126
Работа 17. Определение характеристической температуры и статических смещений в веществах с кубической структурой . . . . .	131

Работа 18.	Определение размера частиц по числу рефлексов на кольце рентгенограммы . . . . .	137
Работа 19.	Определение размеров областей когерентного рассеяния (блоков мозаики) по эффекту экстинкции . . . . .	141
Работа 20.	Определение величины микронапряжений и размеров областей когерентного рассеяния (блоков мозаики) методом аппроксимации . . . . .	145
Работа 21.	Гармонический анализ формы линий рентгенограммы . . . . .	156
Работа 22.	Определение концентрации дефектов упаковки в деформированных металлах с кубической гранцентрированной решеткой . . . . .	165
<b>Раздел IV. Рентгенографический анализ текстур . . . . .</b>		<b>169</b>
Работа 23.	Анализ текстуры волочения . . . . .	169
Работа 24.	Анализ текстуры методом построения и анализа полюсных фигур . . . . .	173
Работа 25.	Построение полюсных фигур прокатанного металла с помощью текстурди-фрактометра . . . . .	182
Работа 26.	Анализ текстуры материалов с помощью обратных полюсных фигур . . . . .	189
<b>ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ. РЕНТГЕНСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ . . . . .</b>		<b>193</b>
<b>Раздел I. Систематический ход расчета рентгенограмм монокристаллов . . . . .</b>		<b>193</b>
Работа 27.	Определение ориентировки кристалла по методу Лауэ . . . . .	193
Работа 28.	Расчет рентгенограмм вращения (определение периодов идентичности и типа решетки Бравэ) . . . . .	209
<b>Раздел II. Анализ нарушений структуры кристаллов . . . . .</b>		<b>219</b>
Работа 29.	Дифракционная микрорентгенография . . . . .	219
<b>ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ. ЭЛЕКТРОННООПТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ . . . . .</b>		<b>226</b>
<b>Раздел I. Электронография . . . . .</b>		<b>226</b>
Работа 30.	Приготовление образцов для электронографического исследования . . . . .	228
Работа 31.	Изучение устройства электронографа и получение электронограмм . . . . .	232
Работа 32.	Расчет электронограмм поликристаллических образцов . . . . .	238
Работа 33.	Измерение и анализ интенсивностей рефлексов электронограмм поликристаллических образцов . . . . .	240
Работа 34.	Анализ точечной электронограммы и определение ориентировки кристалла . . . . .	243
Работа 35.	Определение текстуры в тонких пленках и в поверхностных слоях массивных образцов . . . . .	250
Работа 36.	Анализ электронограммы «косой» текстуры . . . . .	254
<b>Раздел II. Электронная микроскопия и микродифракция . . . . .</b>		<b>257</b>
Работа 37.	Изучение устройства электронного микроскопа просвечивающего типа . . . . .	258
Работа 38.	Калибровка электронного микроскопа и приготовление тест-объектов . . . . .	276
Работа 39.	Приготовление реплик и их исследование . . . . .	279

Работа 40. Приготовление металлической фольги и ее исследование (определение и контроль кристаллографической ориентировки, определение толщины) . . . . .	282
Работа 41. Исследование субструктуры и определение характеристик дислокационной структуры . . . . .	288
Работа 42. Анализ электроннооптического контраста в изображениях включений (анализ гетерогенного сплава) . . . . .	295
<b>Ч А С Т Ь П Я Т А Я. РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ . . . . .</b>	<b>299</b>
Работа 43. Определение химического состава по спектрограмме (качественный рентгеноспектральный анализ) . . . . .	299
Работа 44. Локальный рентгеноспектральный анализ . . . . .	305
<b>Ч А С Т Ь Ш Е С Т А Я. СТРУКТУРНАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ . . . . .</b>	<b>317</b>
Работа 45. Элементы структурной кристаллографии . . . . .	317
Работа 46. Стереографические проекции . . . . .	328
Работа 47. Симметрия кристалла. Классы симметрии и пространственные группы . . . . .	342
Атлас . . . . .	353

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В учебном пособии рассмотрены методики решения материаловедческих задач средствами рентгеновской и электронной оптики. Пособие предназначено для студентов по специальностям: обработка металлов давлением, металлургия черных и цветных металлов, литейное производство, металловедение и технология термической обработки металлов, физика металлов, полупроводники и диэлектрики, технология специальных материалов электронной техники, полупроводниковые приборы, физико-химические исследования.

При составлении руководства предусматривалось, что в соответствии с учебными программами обучающиеся должны познакомиться с основами рентгентехники, общей расшифровкой рентгенограмм поликристаллов (определение межплоскостных расстояний, индифицирование линий рентгенограммы, нахождение размеров элементарной ячейки с учетом точности их определения и др.), методами решения задач структурного анализа монокристаллов и пленок, чаще всего встречающихся в материаловедческой практике, и прикладным рентгеноструктурным анализом. В нескольких работах рассмотрены методы рентгеноспектрального и микрорентгеноспектрального анализов, а также методы электронографии, электронной микроскопии и микродифракции.

Кроме того, в руководстве изложены элементы структурной кристаллографии, методы построения и анализ проекций кристаллов.

В приложении собран справочный материал для структурных расчетов, а также приведены типовые рентгенограммы и электронограммы, которые могут быть использованы для измерений и расчетов в некоторых работах.

Руководство составлено так, что оно предполагает знакомство с теоретическим курсом рентгенографии примерно в объеме учебника Я. С. Уманского «Рентгенография металлов и полупроводников» (изд-во «Металлургия», 1969). Дополнительная литература указана в конце задачи (или в конце раздела).

Студентам различных специальностей рекомендуется включать в практикум работы в соответствии с конкретными учебными программами.

Авторы выражают глубокую благодарность проф. Я. С. Уманскому за ценные рекомендации, высказанные при обсуждении пособия. Авторы благодарят за участие в составлении отдельных работ В. Т. Бублика, А. С. Бая, Я. Д. Вишнякова, Н. В. Еднерал, А. Н. Иванова, Э. Н. Спектора.

Большую помощь в подготовке пособия к переизданию и написанию ряда работ оказала доц. А. Н. Дубровина, которой авторы приносят свою глубокую благодарность. Авторы выражают также свою признательность проф. В. И. Ивероновой и сотрудникам кафедры физики Московского государственного университета, рецензировавшим рукопись, за ряд важных замечаний, способствовавших существенному улучшению пособия.

# ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

## РЕНТГЕНОТЕХНИКА

### РАБОТА 1

### ИЗУЧЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ТРУБОК И АППАРАТОВ

#### РЕНТГЕНОВСКИЕ ТРУБКИ

Рентгеновская трубка является источником рентгеновских лучей, возникающих в ней в результате взаимодействия быстро летящих электронов с атомами анода, установленного на пути электронов.

Для возбуждения рентгеновского излучения в рентгеновских трубках должно быть обеспечено:

- а) получение свободных электронов;
- б) сообщение свободным электронам большой кинетической энергии (от нескольких тысяч до 1—2 миллионов электронвольт);
- в) взаимодействие быстро летящих электронов с атомами анода.

Рентгеновские трубки классифицируют по следующим признакам:

1. По способу получения свободных электронов. При этом различают трубки *ионные* и *электронные*. В ионных трубках свободные электроны создаются в результате бомбардировки холодного катода положительными ионами, возникающими в разреженном (до  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  мм рт.ст.) газе при приложении к ним высокого напряжения. В электронных же трубках свободные электроны появляются вследствие термоэлектронной эмиссии катода, накаливаемого током.

2. По способу создания и поддержания вакуума. При этом различают трубки *запаянные* и *разборные*.

В запаянных трубках высокий вакуум создается еще при их изготовлении и сохраняется в течение всего периода эксплуатации благодаря герметичности ее корпуса (баллона). Нарушение вакуума вызывает выход трубки из строя.

В разборных трубках вакуум создается и поддерживается с помощью вакуумного насоса в процессе эксплуатации.

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

4. По величине (площади) фокуса. Трубки изготавливают с *нормальным* (6—7 мм<sup>2</sup>) и *острым фокусом* (несколько сотых или тысячных долей миллиметра квадратного).

Основным типом трубок, применяемых в настоящее время для просвечивания и структурного анализа, являются запаянные электронные

трубки (рис. 1), представляющие собой стеклянный баллон, в который введены два электрода: катод — в виде накаливаемой проволочной вольфрамовой спирали и анод — в виде массивной медной трубки.

В баллоне создается высокий вакуум ( $10^{-5}$ — $10^{-7}$  мм рт. ст.), обеспечивающий свободное движение электронов от катода к аноду, тепловую и химическую изоляцию катода, а также предотвращающий возникновение газового разряда между электродами.

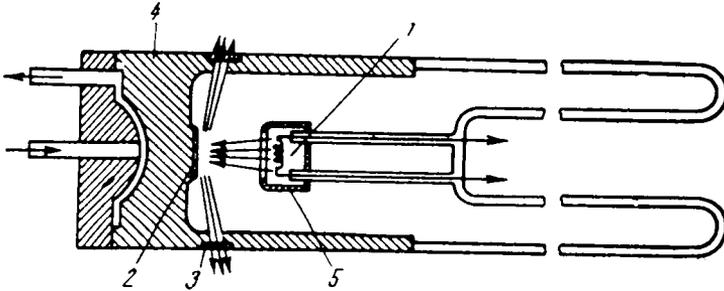


Рис. 1. Схема запаянной электронной рентгеновской трубки БСВ-2 для структурного анализа:

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

Когда вольфрамовая спираль, разогретая током накала до  $2100$ — $2200^{\circ}\text{C}$ , испускает электроны, то они, находясь в поле приложенного к полюсам трубки высокого напряжения, устремляются с большой скоростью к аноду. Ударяясь о площадку в торце анода (зеркало анода), электроны резко тормозятся. Примерно 1% их кинетической энергии при этом превращается в энергию электромагнитных колебаний — рентге-

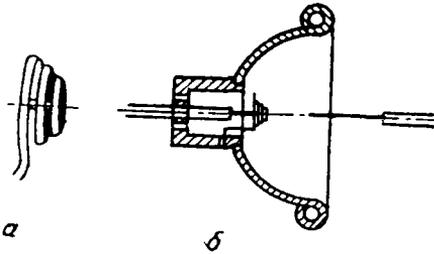


Рис. 2. Устройство катода трубки с круглым фокусом:  
а — спираль; б — спираль в фокусирующей чашке

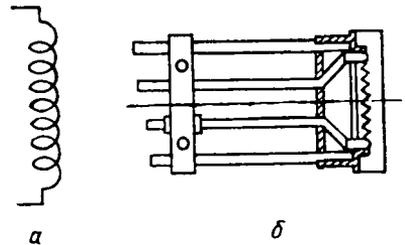


Рис. 3. Устройство катода трубки с линейчатым фокусом:  
а — спираль; б — крепление спирали в фокусирующем полуцилиндре

новских лучей; остальная энергия трансформируется в тепло, выделяющееся на аноде.

Относительно мягкие лучи, испускаемые обычно трубками для структурного анализа (с длиной волн  $1\text{\AA}$  и больше), очень сильно поглощаются стеклом. Поэтому для выпуска рентгеновских лучей в баллоны этих трубок впаивают специальные окна (см. рис. 1, 3), изготовленные либо из сплава гетан, содержащего легкие элементы (бериллий, литий, бор), либо из металлического бериллия.

Катод в электронных трубках представляет собой обычно вольфрамовую спираль, часто покрываемую слоем тория для повышения эмиссионных характеристик. Спираль помещают в так называемый фокуси-



рующийся колпачок. Назначение колпачка — сузить пучок электронов, летящих с катода на анод, и уменьшить фокус трубки.

*Фокусом* трубки называют площадку на аноде, на которую падают электроны и от которой излучаются рентгеновские лучи.

Современные рентгеновские трубки имеют круглый или линейчатый фокус. Соответственно катод выполняют либо в виде спирали, помещенной внутри фокусирующей чашки (рис. 2), либо в виде винтовой линии, находящейся внутри полуцилиндра (рис. 3).

Размеры и форма фокуса могут быть определены экспериментально съемкой фокуса с помощью камеры-обскуры (рис. 4), с толщиной свинцовых стенок 3—5 мм, имеющей тонкое отверстие (меньше фокуса трубки) в передней стенке. В такую камеру помещают на расстоянии  $B$  от передней стенки фотопластинку, завернутую в черную бумагу, и, установив аппарат на расстоянии  $A$  от фокуса, освещают пластинку с выдержкой 1—2 мин. После проявления на пленке получается яркое пятно — обратное изображение фокуса длиной  $L$ . Поперечный размер фокуса определяют по формуле

$$x = L \frac{A}{B}.$$

Кроме размера  $x$ , важное значение имеет еще и распределение интенсивности излучения по площади фокуса.

*Анод* (рис. 5) представляет собой полый массивный цилиндр, изготовленный из материала с высокой теплопроводностью, чаще всего из

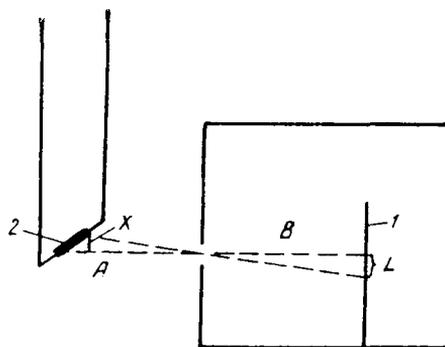


Рис. 4. Определение размера и формы фокуса с помощью камеры-обскуры:

1 — фотопластинка; 2 — фокус

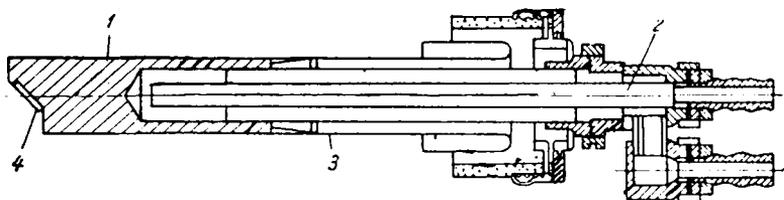


Рис. 5. Устройство анода рентгеновской трубки:

1 — корпус; 2 — вилка охлаждающего устройства; 3 — стеклянная ножка; 4 — зеркало анода

меди. В торцовую стенку анода впрессовывают пластинку — антикатод (зеркало анода), которая тормозит электроны, эмиттированные с катода. В трубках для структурного анализа зеркало анода изготавливают из того металла, излучение которого (характеристическое или сплошное) используют для получения дифракционной картины при решении конкретных задач рентгеноструктурного анализа. Наиболее распространены трубки с анодами из хрома, железа, ванадия, кобальта, никеля, меди, молибдена, вольфрама; трубки изготавливают также с серебряным и марганцевым анодами.

Торец анода в трубках для структурного анализа срезан под углом  $90^\circ$  к оси анода (см. рис. 1).

При ударе электронов о зеркало анода выделяется большое количество тепла. Перегрев анода может вызвать нарушение вакуума, интенсивное распыление и даже расплавление зеркала и самого анода. Во избежание этого анод охлаждают проточной водой или маслом в непрерывно и длительно работающих трубках и водой, заливаемой в специальный бачок, в кратковременно работающих трубках.

Важнейшей характеристикой трубки является ее предельная мощность

$$P = UI \text{ вт},$$

где  $U$  — максимальное высокое напряжение, в;  
 $I$  — ток трубки, а.

Превышение предельной мощности недопустимо, так как это вызовет перегрев анода.

Уменьшение площади фокуса трубки вызывает уменьшение объема металла, в котором происходит выделение тепла, и требует снижения предельной мощности трубки.

Для трубки БСВ-2 с медным антикатодом допустимая мощность равна 700 вт, а допустимая удельная мощность<sup>1</sup> 48 вт/мм<sup>2</sup>. Следовательно, нормальная площадь фокуса такой трубки обычно составляет

$$\frac{700}{48} = 14 \div 15 \text{ мм}^2.$$

Учитывая предельную мощность, можно определить также электрический режим работы трубки.

Для указанной площади фокуса при работе на аппарате УРС-55 при максимальном напряжении 45 кВ ток трубки не должен превышать

$$I \leq \frac{P}{U} = \frac{700}{45\,000} \leq 15 \text{ ма},$$

В некоторых задачах рентгеноструктурного анализа, особенно требующих получения рентгенограмм с высоким разрешением, эффективность съемки зависит от размеров фокуса и, значит, определяется удельной мощностью трубки — мощностью, испускаемой единицей площади антикатада. Для таких условий предназначены острофокусные трубки, например, выпускаемые советской промышленностью трубки БСВ-7, БСВ-8, БСВ-9 и микрофокусная трубка БСВ-5. Удельная мощность лимитируется двумя факторами: 1) термическим — антикатод может, не разрушаясь, выдержать лишь определенную нагрузку; максимальная мощность соответствует температуре на поверхности, которая лишь немного меньше температуры плавления металла антикатада; если фокус круглый, то с достаточной точностью можно считать, что допустимая удельная мощность пропорциональна  $1/r_0$ , где  $r_0$  — радиус фокуса; 2) электронным — мощность пучка на единицу площади, которую можно сконцентрировать в сечении радиуса  $r_0$ , пропорциональна  $I_0 r_0^{3/2}$ , где  $I_0$  характеризует эмиссионную способность

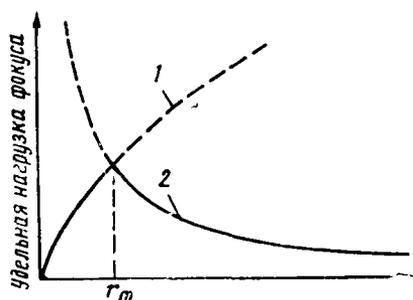


Рис. 6. Зависимость предельной допустимой нагрузки фокуса рентгеновской трубки от его радиуса:

1 — электронный предел; 2 — термический предел

<sup>1</sup> Удельная мощность острофокусных трубок может достигать 10 кВт/мм<sup>2</sup>, так как чем меньше фокус, тем лучше теплоотвод и тем большие перегрузки можно допускать.

нити накала катода;  $I_0$  лимитируется той температурой, которую нить накала может выдержать без разрушения продолжительное время. На рис. 6 приведена зависимость удельной нагрузки от размеров фокуса и определяемый электронным и термическим пределами оптимальный размер  $r_m$ .

Фокусировку пучка электронов в острофокусных трубках производят с помощью электронных линз (изменением тока смещения), создающих на антикатоде сильно уменьшенное изображение нити накала катода. Настройка трубки состоит в определении зависимости между током смещения и размером фокуса. При изменении тока смещения изменяется удельная мощность трубки, о которой можно судить по величине максимального тока через трубку при постоянном напряжении. Если необходимый для решения конкретной задачи размер фокуса меньше оптимального, используемая удельная мощность должна быть меньше допустимой, а экспозиции должны быть соответственно больше.

Под электрическими характеристиками рентгеновских трубок понимают следующие две основные зависимости:

$$1) I_T = f(I_H) \text{ при } U_A = \text{const};$$

$$2) I_T = f(U_A) \text{ при } I_H = \text{const},$$

где  $I_T$  — ток в трубке, образующийся за счет перехода электронов с катода на анод (так называемый анодный ток), *ма*;

$I_H$  — ток накала во вторичной обмотке трансформатора накала, разогревающий катодную нить, *а*;

$U_A$  — высокое напряжение, приложенное к полюсам трубки (так называемое анодное напряжение), *кв*.

Графическое изображение этих зависимостей показано на рис. 7. Из рис. 7, *а* следует, что измеряемый ток в трубке появляется лишь после достижения тока накала определенного значения, т. е. начиная с определенной температуры нагрева катода, примерно равной 2000—2100° С. При более низких температурах нагрева электронная эмиссия практически не наблюдается.

Нагрев катодной нити выше 2100° С резко повышает количество электронов, испускаемых в единицу времени (эмиссионный ток).

График, подобный показанному на рис. 7, *а*, строят при постоянном напряжении, обеспечивающем во всем диапазоне значений  $I_H$  получение режима насыщения.

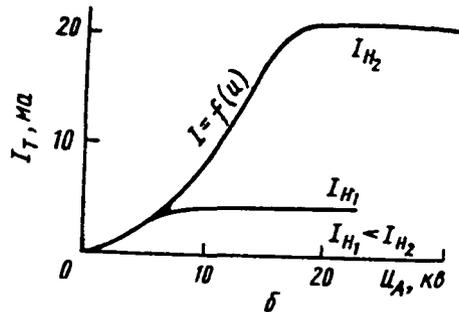
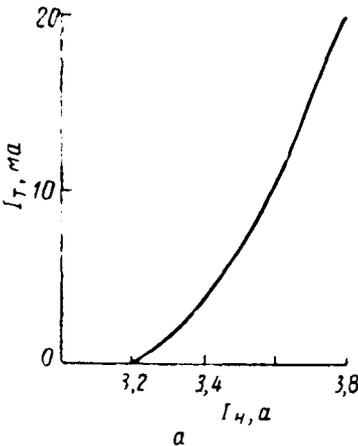


Рис. 7. Зависимость силы тока в трубке  $I_T$  от силы тока накала  $I_H$  при неизменном напряжении (а) и от напряжения при неизменном токе накала (б)

Из рис. 7, б следует, что при данном токе накала  $I_n$  и при низких напряжениях не все электроны эмиссии попадают на анод, а лишь часть их, причем тем меньшая, чем ниже напряжение. Начиная с определенного напряжения  $U_A$  все электроны эмиссии попадают на анод. Дальнейшее увеличение напряжения не может вызывать увеличения тока в трубке при данном токе накала — через трубку проходит ток насыщения. Чтобы увеличить силу тока в трубке, необходимо повысить силу тока накала. Таким образом, чем выше сила тока накала, тем выше сила тока насыщения.

Рентгеновские трубки работают всегда на режиме насыщения при напряжениях, в три-четыре раза превышающих минимальное напряжение, необходимое для установления тока насыщения.

Знание характеристики трубки позволяет заранее установить ток накала, исходя из необходимого тока в трубке, а также то минимальное напряжение, ниже которого режим работы трубки не будет устойчивым.

Характеристика трубок для структурного анализа, выпускаемых советской промышленностью, приведена в таблице. Условное обозначение состоит из шести символов; например 0,12 БСВ-4 Си означает, что трубка имеет мощность 0,12 кв, безопасна (в защитном кожухе), предназначена для структурного анализа и имеет водяное охлаждение; номер модели — 4, антикатод — медный.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРУБОК ДЛЯ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА\*1

Тип трубки	Количество окон для выпуска рентгеновых лучей	Максимальная допустимая мощность для трубок, втп	Форма фокуса	Размеры фокуса, мм	Размеры пресекции фокуса, мм	Удельная нагрузка на единицу площади проекции фокуса	Интегральная интенсивность $\times 10^3$	Напряжение на аноде трубки с медным анодом, кв	Максимальный анодный ток, ма
БСВ-2	2	700	Линейная	1,2×12	1,2×1,2	48	327		
БСВ-3	2	450	»	7×2,5	—	22		45	14
БСВ-4	4	120	Круглая	3	3×0,3*3	17	88		
БСВ-5*2	2	20	»	0,040	0,04×0,004*3	4000			
БСВ-6	2	450	Линейная	25×5	2,5×0,5	36	304	45	14
БСВ-7									
БСВ-8	2	1000	»	1×12	1×1,2	83	454	50	40
	1				0,1×12				
БСВ-9	2	1500	»	2×12	2×1,2	63	170	50	60
	1				0,2×12				
БСВ-10	2	600	»	0,4×8	0,4×0,8	~1900		45	24
	1				0,04×8				

\*1 Уманский М. М. и др. Кристаллография, 1963, т. 8, № 2, с. 300.

Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. Физматгиз, 1963.

\*2 Охлаждение масляное.

\*3 Эллипс.

## РЕНТГЕНОВСКИЕ АППАРАТЫ

С помощью рентгеновского аппарата обеспечивают:

1. Питание рентгеновской трубки электрической энергией с малой силой тока (до нескольких десятков миллиампер) и с высоким напря-

жением, которые можно регулировать. В некоторых установках предусмотрено выпрямление анодного тока.

2. Питание катодных нитей электронной трубки и выпрямляющих ламп-кенотронов регулируемым током накала в 3—6 а при низком напряжении.

Аппараты для структурного анализа изготавливают обычно на напряжение не более 60 кв.

*Рентгеновские аппараты для структурного анализа, предназначенные для работы фотометодом*

Принципиальная схема полуволнового аппарата с одним кенотроном показана на рис. 8.

Основными частями его являются следующие.

**Высоковольтный трансформатор (PP—SS)** служит для получения высокого напряжения. Первичная обмотка питается от автотрансформатора AA или от вариатора напряжения с плавным изменением напряжения.

**Ступенчатый автотрансформатор (AA)** применяют для регулирования высокого напряжения изменением напряжения на первичной обмотке высоковольтного трансформатора.

**Трансформаторы накала** ( $T_{нр}$  и  $T_{нк}$ ) используют для питания нитей накала рентгеновской трубки и кенотрона. Для нагрева катодных вольфрамовых нитей до температуры, превышающей  $2100^{\circ}\text{C}$ , через них пропускают ток в 3—6 а. Этот ток подают от трансформаторов накала, понижающих напряжение до 6—8 в для питания рентгеновской трубки и до 10—15 в для питания кенотрона.

**Реостаты накала** ( $R_{нк}$ ,  $R_{нр}$ ) служат для регулирования силы тока накала катода трубки и кенотрона.

Так как небольшие колебания в напряжении городской сети приводят к колебаниям тока накала, которые сильно изменяют анодный ток трубки, для стабилизации тока накала применяют стабилизатор накала.

**Кенотрон (К)** служит в качестве выпрямителя и отключает рентгеновскую трубку при перемене знака напряжения. Кенотрон необходим при работе с ионными трубками. При работе с электронными трубками он может отсутствовать, так как всякая электронная трубка сама яв-

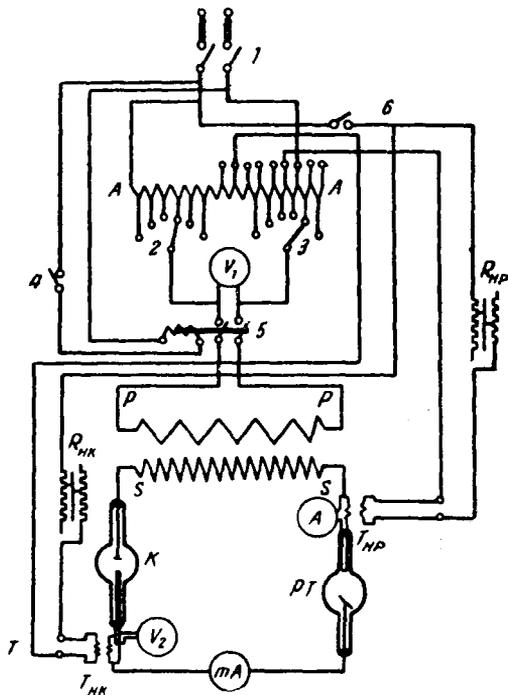


Рис. 8. Схема однокатодного рентгеновского аппарата:

PT — рентгеновская трубка; AA — автотрансформатор; PP—SS — высоковольтный трансформатор;  $R_{нр}$  и  $R_{нк}$  — реостаты накала рентгеновской трубки и кенотрона; 1 — рубильник городской сети; 2, 3 — ручки для грубой и тонкой регулировки высокого напряжения; 4 — кнопочный выключатель высокого напряжения; 5 — электромагнитный рубильник; 6 — выключатель тока накала катода трубки и кенотрона

ляется выпрямителем, хотя и работает в отсутствие кенотрона в более тяжелых условиях.

*Аппарат УРС-60*, предназначенный для работы от сети переменного тока промышленной частоты напряжением 120 и 220 в с двумя кенотронами и для напряжения 60 кв, имеет следующие особенности.

1. Он предназначен для рентгеноструктурного анализа фотометодом; благодаря наличию стабилизатора анодного тока аппарат можно применять для ионизационного метода регистрации. Возможна одновременная работа на двух трубках БСВ-2, БСВ-4 и БСВ-6 в любой комбинации. При работе с этими трубками установка безопасна.

2. Регулировка высокого напряжения разбита на два диапазона: 10—40 кв и 30—60 кв и изменяется ступенями по 3,5 кв. Высокое напряжение измеряют при помощи делителя напряжения стрелочным прибором, расположенным на двери оперативного стола и включенным параллельно рентгеновской трубке. Необходимо учитывать, что в электротехнике обычно измеряют не амплитудное  $u_{ампл}$ , а эффективное значение напряжения  $u_{эфф}$ . Связь  $u_{эфф} = f(u_{ампл})$  зависит от формы кривой напряжения: для постоянного напряжения  $u_{ампл} = u_{эфф}$ , для синусоидального —  $u_{ампл} = \sqrt{2} u_{эфф}$ ; при сложной форме кривой электродвижущей силы определение  $u_{ампл}$  практически невозможно.

3. Аппарат имеет блокировочные устройства, которые отключают высокое напряжение при прекращении или уменьшении подачи воды, отключении высоковольтного кабеля, увеличении анодного тока выше допустимого значения, открывании двери и снятии крышки кожуха рентгеновских трубок.

4. Предусмотрена стабилизация анодного тока с помощью феррорезонансного и электронного (СН-2) стабилизатора. Аппарат работает надежно при колебаниях сети от +7 до —15% от номинала.

5. Установка имеет электрические часы экспозиции и счетчик времени работы трубки.

Установка смонтирована в виде сетевого щитка и оперативного стола.

На сетевом щитке (рис. 9), выполненном в виде отдельного шкафа, находятся: выключатель сети (1), миллиамперметр на 30 ма (2), кнопка «стоп» (3), сигнальная лампа (4), вольтметр сети на 250 в (5), сигнальная лампа включения пульта (6), сигнальная лампа стабилизатора (7), амперметр на 20 а (8), сигнальная лампа «нет подачи воды» (9). Стабилизатор находится в нижней части сетевого щитка.

На оперативном столе (рис. 10) размещены все узлы для рентгеноструктурного анализа. На крышке стола могут быть закреплены две трубки в защитных кожухах, а также регулируемые по высоте и наклону подставки, на которые устанавливаются рентгеновские камеры. Передняя дверца оперативного стола служит для размещения устройства управления аппаратом: миллиамперметр для контроля анодного тока (1), переключатель пределов защиты (2), коммутатор регулировки высокого напряжения (3), переключатель регулировки анодного тока стабилизатора (4), часы экспозиции (5), корректор сети (6), переключатель накала трубок (7), вольтметр контроля сети (8), стрелочный прибор типа М-24, отградуированный в киловольтах (9). Внутри оперативного стола имеется генераторное устройство.

До включения аппарата выключатель сети сетевого щитка должен находиться в горизонтальном положении («выключено»), корректор напряжения сети — в положении «выключено», а коммутатор регулировки напряжения — в первом (пусковом) положении; рукоятки реостатов накала трубок должны быть в нулевом положении, рукоятки переключо-

чателя грубой и плавной регулировки анодного тока (при работе со стабилизатором анодного тока) — в крайнем левом положении. Высоковольтный кабель от неработающей трубки должен быть отсоединен от генераторного устройства.

Порядок включения аппарата:

- 1) включить воду;
- 2) повернуть выключатель на сетевом щитке в положение «включено», при этом загораются зеленые сигналы на щитке;

- 3) корректор сети оперативно-го стола поставить в первое положение; при этом загораются зеленые сигналы на оперативном столе

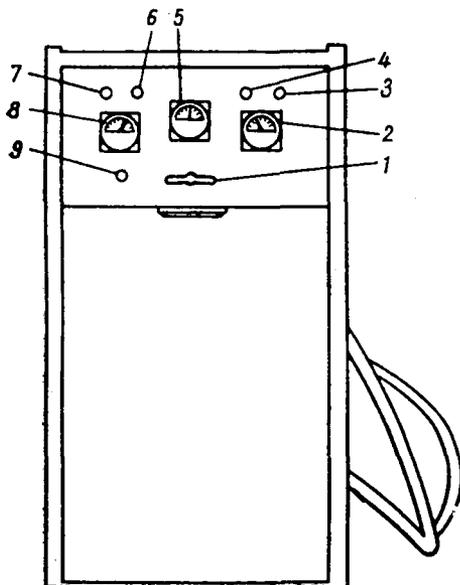


Рис. 9. Сетевой щиток установки УРС-60

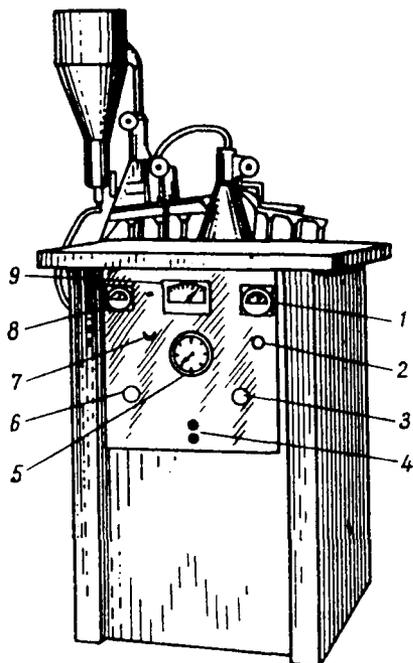


Рис. 10. Оперативный стол установки УРС-60

и лампочка, указывающая номер высоковольтного разъема, соединенного с высоковольтным кабелем. Если установка исправна, должна гореть лампочка «готов к пуску» (лампочки блокировок гореть не должны);

- 4) корректором напряжения сети довести напряжение до 220 в и нажать кнопку «пуск». При этом загораются красные сигналы на пульте и сетевом щитке и дают показания миллиамперметр и киловольтметр;

- 5) довести анодный ток и напряжение на трубке до требуемой величины. При одновременной работе двух трубок в каждой трубке необходимо установить заданный ток полностью при напряжении не более 40 кв, а затем постепенно увеличивать напряжение. Для замера анодного тока у одной из трубок следует нажать кнопку *КН-1* или *КН-2*, тогда миллиамперметр покажет значение тока соответственно только одной трубки.

Если после включения установка выключится и загудит звуковой сигнал, значит сработала одна из блокировок (см. пункт 3). Следует нажать кнопку «стоп» и устранить неисправность.

Аппарат отключают в следующем порядке:

- а) отключить высокое напряжение, нажав кнопку «стоп»;

- б) поставить корректор напряжения сети в положение «выключено»;
- в) вывести рукоятки накала трубок в нулевое положение;
- г) отключить выключатель сети на сетевом щитке.

Схемы изменения высокого напряжения на главном трансформаторе и рентгеновской трубке приведены на рис. 11.

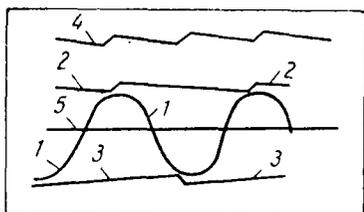


Рис. 11. Схемы изменения напряжения на главном трансформаторе и рентгеновской трубке УРС-60:

- 1 — напряжение трансформатора;
- 2 — напряжение на конденсаторах;
- 3 — напряжение на трубке;
- 4 — напряжение на трубке;
- 5 — ток через трубку

Аппарат УРС-55, выпускаемый отечественной промышленностью, представляет собой универсальную настольную рентгеновскую установку для структурного анализа (рис. 12). Она предназначена для напряжения до 55 кв.

Особенностями ее являются малые габариты оперативного стола, пульта управления и отсутствие кенотрона в цепи высокого напряжения

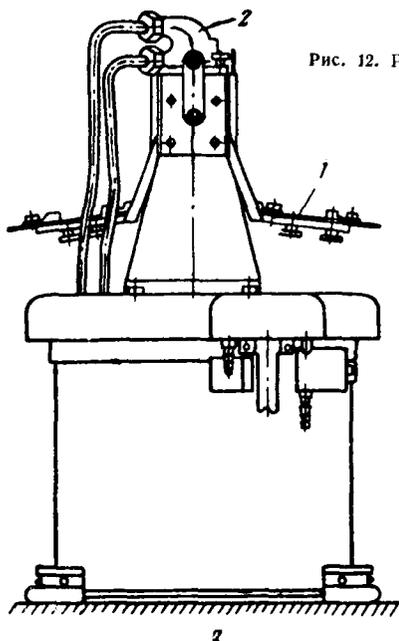
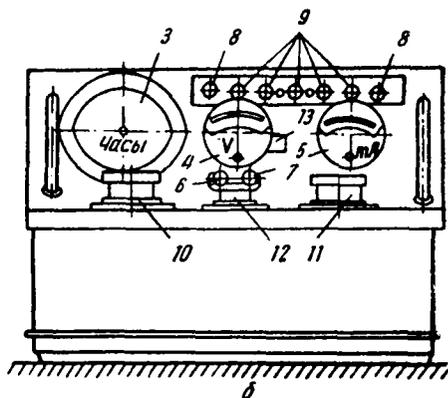


Рис. 12. Рентгеновская установка для структурного анализа УРС-55



(роль выпрямителя выполняет сама рентгеновская трубка). Таким образом, аппарат приспособлен лишь для работы с электронными рентгеновскими трубками.

Аппарат предназначен для работы со специальными электронными рентгеновскими трубками с торированным катодом и линейчатым фокусом типа БСВ-2. Он имеет два окна выпуска рентгеновских лучей и поэтому допускает одновременную съемку в двух камерах.



Линейчатый фокус обеспечивает повышение удельной мощности излучения с единицы площади («эффективного» фокуса трубки) и тем самым сокращает экспозиции при съемке рентгенограммы на 40—50% по сравнению с трубками типа БСВ-4.

Другими особенностями аппарата являются:

1) полная защита от высокого напряжения;

2) наличие системы блокировки, не допускающей работы аппарата при отсутствии охлаждающей воды, а также при снятой крышке высоковольтного трансформатора;

3) постоянство анодного тока трубки, поддерживаемое при помощи феррорезонансного стабилизатора в цепи накала трубки;

4) ступенчатая регулировка напряжения;

5) наличие часов экспозиции и счетчика времени работы трубки.

Установка рассчитана на включение в однофазную сеть переменного тока напряжением 220 и 127 в. Максимальная потребляемая мощность 2 ква.

Установка (рис. 12) состоит из оперативного стола (а) и пульта управления (б).

Оперативный стол имеет вмонтированное в бак генераторное устройство (высоковольтный трансформатор, трансформатор накала), подставки для двух камер, смонтированные на крышке 1 бака, рентгеновскую трубку 2, укрепленную в защитном кожухе на той же крышке бака.

Пульт управления контролирует работу установки.

На наклонной части пульта расположены часы экспозиции и счетчик времени 3 работы трубки; вольтметр 4 для контроля напряжения сети и настройки аппарата; миллиамперметр 5; зеленый сигнал 6, загорающийся при включении установки в сеть; красный сигнал 7, загорающийся при включении высокого напряжения; кнопки 8 «Пуск» и «Стоп» для включения и выключения высокого напряжения; ряд сигнальных неоновых ламп 9, в том числе лампы «Положение к пуску», которая загорается при первом положении коммутатора напряжения (кнопка «Пуск» действует только в этом случае), «Перегрузка» и «Нет подачи воды», загорающиеся при выключении установки из-за превышения силы тока или недостатка охлаждающей воды и др.

На горизонтальной части крышки находятся: корректор сети — коммутатор 10 «Сеть» на 7 положений, первое положение которого соответствует выключению установки; коммутатор 11 «Напряжение» на восемь положений (первое положение дает возможность включать высокое напряжение); реостат 12 регулировки тока накала; график 13 зависимости напряжения на трубке от положения коммутатора напряжения при разных токах нагрузки.

#### *Порядок включения установки*

1. Проверить правильность исходного положения. При этом корректор сети должен стоять на положении «Выкл.», а коммутатор напряжения — на первом положении. Рукоятка реостата накала находится в крайнем левом положении.

2. Включить воду для охлаждения трубки.

3. Включить аппарат в сеть поворотом корректора сети на первое положение. При этом загорится зеленый сигнал и лампочка «Пуск». Не должна гореть сигнальная лампочка «Нет подачи воды». Если эта лампочка горит, то увеличить подачу воды.

4. Корректором «Сеть» довести напряжение по вольтметру до 200 в.

5. Включить высокое напряжение нажатием кнопки «Пуск». Загорится красный сигнал.

6. Установить заданное высокое напряжение, поставив коммутатор напряжения на соответствующую ступень.

7. Реостатом накала довести ток трубки до заданного.

#### *Порядок отключения установки*

1. Вывести реостаты накала и коммутатор напряжения.

2. Нажать кнопку «Стоп».

3. Вернуть в исходное положение рукоятки коммутаторов и реостата.

*Аппарат APC-4* — портативный, предназначен для проведения исследований, требующих очень узкий пучок рентгеновских лучей. В аппарате использована микрофокусная трубка БСВ-5. Анод трубки находится под высоким напряжением, катод заземляется. Нить накала от катодной части корпуса изолирована и соединена с ней с помощью сопротивления, на котором создается напряжение (смещения) при прохождении анодного тока.

Аппарат рассчитан на включение в однофазную сеть переменного тока частотой 50 *гц* и напряжением 127 и 220 *в*. Амплитуда напряжения на трубке составляет 45 *кв*; ток, идущий через трубку, — около 0,45 *ма*; максимальная потребляемая мощность — около 0,3 *квт*.

Анод трубки охлаждается проточным трансформаторным маслом при помощи отдельного насоса.

Высоковольтное устройство собрано по схеме удваивания со стабильным напряжением. В качестве вентилях применяют малогабаритные селеновые выпрямители.

Схема удваивания с постоянным напряжением приведена на рис. 13. Рассмотрим холостой ход. Каждый из конденсаторов  $C_1$  и  $C_2$ , зарядившись, находится под постоянным напряжением, равным амплитуде вторичного напряжения трансформатора. На выходе аппарата действует постоянное напряжение, равное сумме напряжений конденсаторов, т. е. коэффициент умножения равен двум. Каждый из вентилях находится под пульсирующим обратным напряжением с максимумом, равным напряжению на вторичной обмотке трансформатора.

Пусть через трубку проходит анодный ток. Каждый из конденсаторов заряжается через свой вентиль и разряжается через трубку, причем зарядка одного конденсатора сдвинута по времени относительно зарядки второго конденсатора на половину периода. Пусть в момент времени  $t_1$  (рис. 14) зарядка конденсатора  $C_1$  прекратилась и началась его разрядка. За время от  $t_1$  до  $t_2$  конденсаторы, соединенные последовательно, разряжаются через рентгеновскую трубку и через вторичную обмотку главного трансформатора ток не проходит (рис. 15, *а*). В момент  $t_2$  увеличивающееся напряжение трансформатора становится равным уменьшающемуся напряжению конденсатора  $C_2$ , разрядка конденсатора  $C_2$  оканчивается и начинается его зарядка. В процессе этой зарядки от  $t_2$  до  $t_3$  действует схема, приведенная на рис. 15, *б*. Через трансформатор проходит разрядный ток конденсатора  $C_1$  и зарядный ток конденсатора  $C_2$ . В момент  $t_3$  напряжение конденсатора  $C_2$  достигает максимума и зарядка его заканчивается. После этого оба конденсатора оказываются вновь соединенными последовательно и разряжаются через рентгеновскую трубку; ток через вторичную обмотку главного трансформатора вновь не проходит. В момент  $t_4$  оканчивается разрядка конденсатора  $C_1$  и начинается его зарядка. За время этой зарядки процесс протекает по схеме, приведенной на рис. 15, *в* причем через трансформатор проходит разрядный ток конденсатора  $C_2$  и зарядный ток конден-

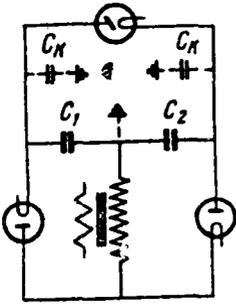


Рис. 13. Схема удваивания с постоянным напряжением

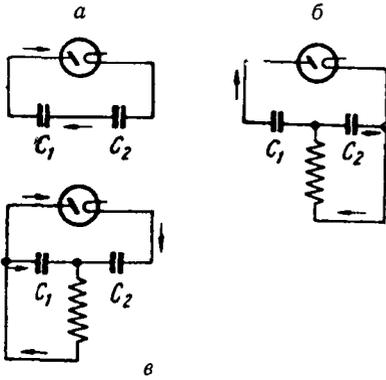


Рис. 15. Прохождение тока в схеме удваивания с постоянным напряжением

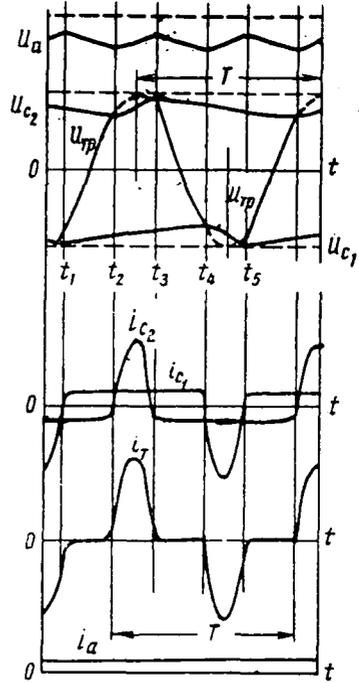


Рис. 14. Кривые напряжений и токов в схеме удваивания с постоянным напряжением:

$U_{TP}$ ,  $U_{C_1}$ ,  $U_{C_2}$  — напряжение трансформатора, конденсаторов;  $i_a$  — ток, идущий через трубку;  $i_{C_1}$  и  $i_{C_2}$  — зарядный ток конденсатора 1 и 2 соответственно;  $i_T$  — ток через трансформатор; сплошные линии — нагрузка; пунктирные линии — холостой ход

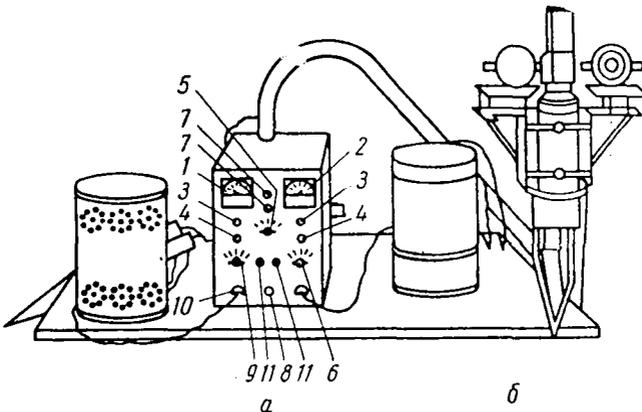


Рис. 16. Пульт управления (а) и выносной защитный кожух (б) установки АРС-4 для структурного анализа

сатора  $C_1$ . В момент  $t_5 = t_1 + T$  зарядка конденсатора  $C_1$  заканчивается и вновь начинается процесс по схеме, приведенной на рис. 15, а. Напряжение на выходе аппарата при нагрузке, как и при холостом ходе, равно сумме напряжений конденсаторов, однако оно меньше удвоенной амплитуды напряжения трансформатора и имеет пульсации, обусловленные разрядкой и зарядкой конденсаторов. Величина пульсаций тем больше, чем больше анодный ток и чем меньше емкость конденсаторов. Емкость подбирают такой величины, чтобы при полной нагрузке аппарата пульсации не превышали  $5 \div 10\%$  анодного напряжения. При равном анодном напряжении и равной мощности излучение, даваемое трубкой, работающей в схеме с постоянным напряжением, имеет большую интенсивность и большую жесткость по сравнению с излучением трубки, работающей в схеме с переменным напряжением.

Аппарат состоит из четырех частей: 1) высоковольтного устройства с пультом управления; 2) выносного защитного кожуха с рентгеновской трубкой и высоковольтным кабелем; 3) охлаждающего устройства и 4) стабилизатора напряжения.

На пульте управления смонтированы (рис. 16, а): миллиамперметр на 1 ма (1), вольтметр на 150 в (2), красный и зеленый сигналы (3), кнопки «пуск» и «стоп» (4), переключатель регулировки напряжений на 15 положений (5), переключатель пределов защиты трубки на пять положений (6), сигналы «нет подачи масла» и «перегрузка» (7), сетевой выключатель (8), индукционный регулятор накала трубки (9), разъемы питания и насоса (10), регулируемые сопротивления для подачи смещения на катод рентгеновской трубки (11).

Выносной защитный кожух с рентгеновской трубкой крепится на специальной подставке, на которой имеются две площадки для установки камер РКД (рис. 16, б).

### *Порядок включения аппарата*

1. Включить сетевой тумблер. При этом должен загораться зеленый сигнал и при исправной циркуляции охлаждающего масла должна погаснуть лампа «нет подачи масла».

2. Включить высокое напряжение нажатием кнопки «пуск», при этом должен загораться красный сигнал.

3. Поворотом ручки индуктивного регулятора устанавливается необходимый анодный ток, контролируемый с помощью миллиамперметра, а при помощи коммутатора напряжения устанавливается необходимое напряжение, величина которого определяется графиком зависимости напряжения в киловольтах от ступени коммутатора при разных нагрузках.

Для выключения аппарата следует нажать кнопку «стоп» и вернуть рукоятку коммутатора в исходное положение.

### *Практическая часть*

1. Изучить принципиальную схему рентгеновского аппарата, а также устройство и назначение основных его частей.

2. Освоить порядок включения и выключения аппаратов УРС-60, УРС-55 и АРС-4.

3. Изучить схему удваивания напряжения.

4. Ознакомиться с описанием электронных рентгеновских трубок и кенотрона и с их деталями.

5. Сфотографировать фокус трубки и сделать заключение о форме и размерах фокуса, а также об однородности излучения по площади фокуса.

6. Снять характеристики трубки  $I_T=f(I_H)$  и  $I_T=f(U_A)$  и начертить полученные зависимости.

7. Настроить фокус трубки БСВ-5, построив зависимость между величиной тока смещения и размерами фокуса и зависимость между предельным током через трубку и размером фокуса.

## ЛИТЕРАТУРА

Х а р а д ж а Ф. Н. Общий курс рентгентехники. Изд-во «Энергия», 1966.  
Ш м е л е в В. К. Рентгеновские аппараты, Госэнергониздат, 1957.

## РАБОТА 2

### **ВЫБОР ТИПА КАМЕРЫ И УСЛОВИЙ СЪЕМКИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ И ХАРАКТЕРА ИССЛЕДУЕМОГО ОБЪЕКТА**

#### **РЕНТГЕНОВСКИЕ КАМЕРЫ**

*Рентгеновской камерой* называется устройство, позволяющее регистрировать на фотоплёнке дифракционные рентгеновские максимумы. Различают камеры специального назначения для решения частных задач и камеры общего назначения для решения многих задач структурного анализа, прецизионного определения периодов решетки, изучения напряжений (табл. 1). Типичный пример камер общего назначения — камера Дебая (РКД) (рис. 17). Технические данные и инструкция по юстировке и зарядке камер РКД и КРОС приведены на с. 28.

Важнейшие узлы камер общего и специального назначения можно рассмотреть на примере камеры РКД (см. рис. 17).

*Коллиматор 1* представляет собой одну или несколько сопряженных диафрагм, вырезающих из потока лучей расходящийся (одна диафрагма) или параллельный (две диафрагмы) пучок. Величина и тип коллиматора определяют интенсивность первичного пучка рентгеновских лучей, поступающих в камеру, и, следовательно, продолжительность экспозиции (наряду с расстоянием от образца до плёнки). Коллиматоры общего назначения обычно имеют круглые или щелевые диафрагмы.

При конструировании коллиматора с диафрагмами необходимо избегать образования вторичного излучения от краев диафрагмы на ближайшем к образцу конце коллиматора. Возникающие благодаря этому дифракционные линии (так называемый «эффект диафрагмы») затрудняют расчет рентгенограммы. Для полного устранения эффекта диафрагмы коллиматор снабжают на выходе предохранительным колпачком 2, отверстие которого больше отверстия диафрагмы. Размеры колпачков должны быть такими, чтобы первичный пучок лучей не задевал стенок колпачка, а лучи, рассеянные веществом диафрагмы, задерживались колпачком. Коллиматор плотно входит в корпус камеры и закрепляется при помощи прижимного винта или колпачка 3.

*Держатель образца* зависит от его формы; при съемке рентгенограммы от образца в виде столбика (или проволоки) в цилиндрической камере держатель представляет собой коническую головку (столик) 4

ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕКОТОРЫХ КАМЕР ДЛЯ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Тип камеры	Основная характеристика камеры	Назначение	Основные размеры камеры	Интервал углов съемки	Форма и размер образца, обусловленные конструкцией камеры	Вращение (перемещение) образца в процессе съемки	Расположение пленки
РКД	Для съемки дебаграмм от поликристаллов	Съемка поликристаллических образцов в характеристическом излучении для фазового анализа, качественной оценки степени дисперсности агрегата, для определения состояния поверхностей слоев и т. д.	Диаметр 57,3 мм	4—84°	Тонкий цилиндрический образец или пластинка 10×12×5 мм	Возможно вращение цилиндрического образца	По цилиндрической поверхности, имеющей диаметр 57,3 мм и высоту 24 мм
РКФ-86	Фокусирующая (схема фокусировки см. на рис. 25)	Прецизионные определения периодов решетки поликристаллических образцов (рассчитана на работу в мягком излучении $\lambda \leq \lambda_{Cu}$ )	Диаметр 85,95 мм	60—88°	Порошок, наклеенный на картон размером 16×16 мм и изогнутый по цилиндрической поверхности камеры	—	По цилиндрической поверхности
РКЭ	Фокусирующая для работы с трубками, имеющими проекции фокуса меньше 1,2 мм	Экспрессная съемка поликристаллических образцов для прецизионных измерений периодов или для фазового анализа	Расстояние от образца до пленки 50—150 мм при прецизионных измерениях периода; расстояние от фокуса трубки до пленки 230—250 мм при съемке в малых углах	10—30° при фазовом анализе; 60—88° для определения периодов	Плоский; диаметром до 29 мм, высотой до 10 мм	Вокруг нормали к плоскости поверхности	В плоской кассете с пятью кадрами (размером 86×7 мм каждый), перпендикулярно оси первичного лучка между образцом и источником (большие углы) и за образцом (малые углы)

КРОС	Для обратной съемки	Прецизионное определение периодов решетки поликристалла, качественный анализ степени совершенства структуры и т. д.	Расстояние от плоскости кассеты до плоскости образца 25—100 мм	54—85°	Плоский; максимальный размер 50×60×25 мм	Вокруг оси, нормальной к его поверхности; возможно одновременное вращение образца и кассеты	В плоской кассете, перпендикулярной пучку, диаметром 150 мм
РКСО	Для съемки лауэграмм и эпиграмм	Съемка неподвижных монокристаллов в полихроматическом излучении для выявления симметрии кристаллов и определения их ориентировки <sup>1</sup>	Расстояние от оптического центра камеры до пленки 40 мм	2—30 и 60—87°	Произвольная	—	В кассете 120×100 мм при прямой съемке и 100×80 мм при обратной съемке
РКВ-86	Для съемки с вращением монокристалла	Съемка монокристаллов в полихроматическом излучении по Лауэ и монохроматическом (рентгенограмма вращения) для определения симметрии и элементарной ячейки кристалла	Диаметр 86 мм, расстояние от оптического центра до плоских пленок, перпендикулярных первичному лучу, 40 мм	Цилиндрическая кассета: $\vartheta$ от 4 до 84°, слоевые линии под углами $\nu$ от 48 до 40°. Большая плоская кассета позволяет регистрировать на нулевой слоевой линии отражения с $\vartheta$ от 2 до 27° и гиперболы с $\nu$ от -45 до +45°, малая кассета — соответственно $\vartheta$ от 65 до 87°, $\nu$ от -40 до +40°	»	Вокруг вертикальной оси или качание на углы 5, 10 и 15°	Рентгенограммы по Лауэ, как в камере РКСО, рентгенограммы вращения и качания — цилиндрическая кассета диаметром 86 мм и высотой до 108 мм, торцовая кассета (параллельная пучку и перпендикулярная оси вращения образца диаметром 92 мм)

Тип камеры	Основная характеристика камеры	Назначение	Основные размеры камеры	Интервал углов съемки	Форма и размер образца, обусловленные конструкцией камеры	Вращение (перемещение) образца в процессе съемки	Расположение пленки
РКОП	Аналогична камере двукружного гониометра	Определение величины, формы и типа элементарной ячейки кристаллов	Диаметр 86 мм, расстояние от оптического центра до плоской пленки, перпендикулярной первичному лучу, 40 мм	—		Вращение, качание на углы 5, 10, 15°	В полуцилиндрической кассете и в плоской кассете размером 120×100 мм
РКУ-86, РКУ-95, РКУ-114	Для съемки дебаграмм	Прецизионное измерение периодов решетки монокристаллов и поликристаллов, фазовый анализ	Диаметр 86, 95 и 114 мм	4—85°	Тонкий цилиндр или пластина	Вращение цилиндрического образца и качание плоского образца на 5—15°	По цилиндрической поверхности соответствующего диаметра и на плоской внутренней стенке крышки камеры перпендикулярно оси вращения образца и параллельно первичному пучку
КФОР	Камера фотографирования обратной решетки	Получение неискаженного изображения обратной решетки	—	—	Произвольная	Возможно синхронное вращение кристалла и фотопленки, а также вращение кристалла при неподвижной пленке	В плоской кассете



КМПС	Вакуумная камера — монохроматор* фокусирующей съемки	Прецизионный (без фона) фазовый анализ поликристаллов и определение периодов решетки	Диаметр 171,9 мм большой цилиндрической кассеты и 57,3 мм малой кассеты	При разных способах съемки: большая кассета 42° 30'—89°; 27° 30'—88°; 12° 30'—87°; малая кассета 3—30°; 60—87°	Порошок, наклеенный на картон размером 20×16 мм для большой кассеты и 16×12 мм для малой, изогнутый по цилиндрической поверхности, соответствующей размеру камеры	Образец неподвижен	В цилиндрических кассетах <sup>2</sup>
КРС	Для рентгеновской топографии	Исследование степени совершенства монокристаллов (распределение скоплений одномерных и единичных двумерных и трехмерных дефектов, определение угла разориентировки субзерен) по Лангу и Борману	Расстояние от образца до пленки 5—7 мм; расстояние от фокуса до образца определяется длиной коллиматора	—	Наименьший размер 20×10×0,5 мм; наибольший размер 60×20×10 мм	Сканирование на ±30 мм от осей гониометрической головки	Соответствующее исследованию в проходящих и отраженных лучах

\* Монохроматор — кварц.

<sup>1</sup> Может быть использована при съемке поликристаллов, например при исследовании текстур.

<sup>2</sup> Пленки длиной 50—510 мм и шириной 30 мм — в большой кассете; длиной 126—128 мм и шириной 24 мм в малой кассете.

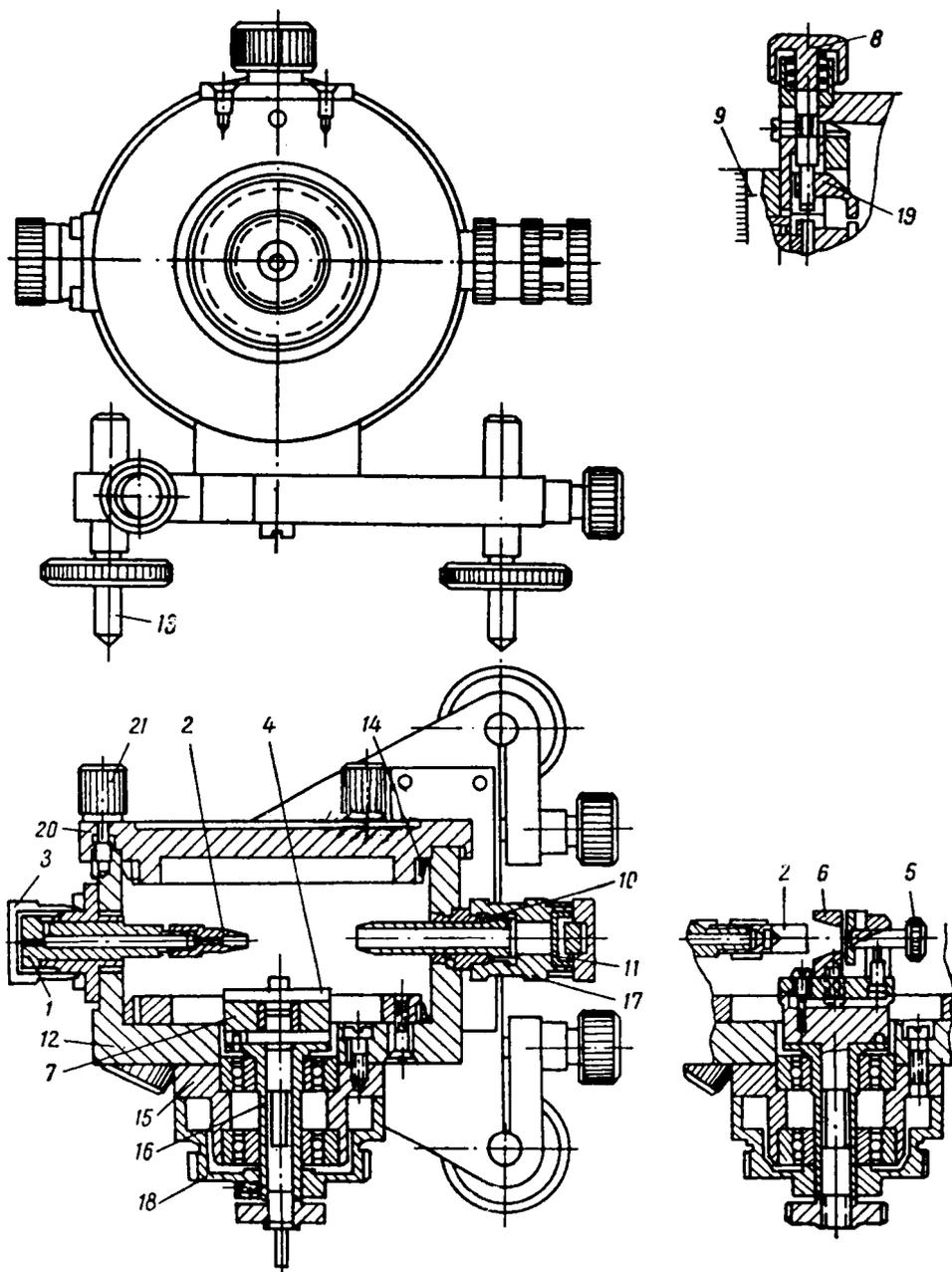


Рис. 17. Рентгеновая камера РКД

с осевым пазом, в который вставляется образец: при съемке от шлифа это — прижимная струбчинка 5 с рамкой 6. Центрирование образца по оси камеры осуществляется тремя нажимными винтами, а в более совершенной модели — помещением столика 4 на магнит 7; при этом центрирование столбика проводят прижимным винтом 8. Камера обычно снабжена градусным лимбом и указателем 9, позволяющим установить образец под необходимым углом. Если съемку проводят от фольги или от

порошка, расположенных по криволинейной поверхности, то держатель представляет собой соответственно изогнутую колодку, изготовленную из пластмассы для предотвращения появления паразитных линий.

Тубус 10 (ловушка) — цилиндр, вставленный в широкое отверстие диаметром 1 см, которое просверлено на пути первичных рентгеновских лучей во избежание рассеяния излучения стенкой камеры, противоположной коллиматору. Тубус, заканчивающийся флюоресцирующим экраном 11, служит для контроля правильности установки образца.

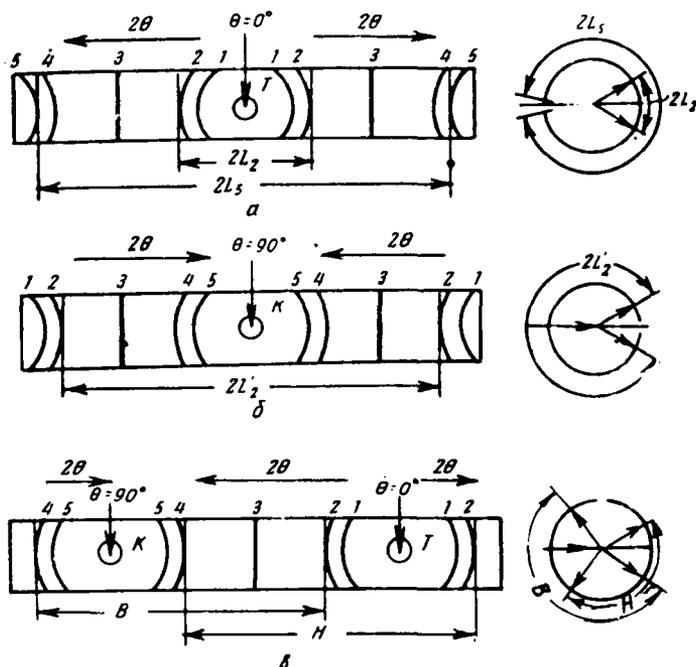


Рис. 18. Схемы съемки столбика в цилиндрической камере (цифрами указаны номера линии):

*a* — прямая; *б* — обратная; *в* — асимметричная

Корпус 12 камеры не должен пропускать постороннее излучение (рентгеновское или видимое), если он является одновременно и кассетой для пленки. Обязательным во всех конструкциях является наличие трех опорных установочных винтов 13, с помощью которых камеру подстраивают к трубке, регулируя винты так, чтобы рентгеновский луч, проходящий через коллиматор, падал на образец и проходил через тубус.

Держатель пленки может представлять собой независимую от корпуса кассету (например, в камерах типа КРОС).

В зависимости от расположения пленки относительно падающего и отраженных лучей дифракционная картина, фиксируемая камерой, будет различной. Различным будет и способ определения углов для соответствующих дифракционных конусов.

На рис. 18 приведены наиболее часто применяемые схемы съемки в цилиндрической камере (относительное положение пленки и образца, ход первичного и «отраженных» лучей) и исходные данные для определения углов  $\vartheta$  при съемке по разным схемам.

## РЕНТГЕНОВСКАЯ КАМЕРА РКД ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ

Камера РКД (см. рис. 17) позволяет регистрировать линии с углами отражения от 4 до 84°. Номинальный диаметр камеры составляет 57,3 мм. Камера светонепроницаема. Пленка прижимается к внутренней цилиндрической поверхности корпуса 12 кольцевыми пружинами 14. Ширина рабочей поверхности пленки 24 мм.

Образец в форме столбика укрепляют на пластинке 4 из мягкого железа, притягиваемой к постоянному магниту 7. Центрирование образца проводят смещением железной пластинки относительно магнита. Смещение осуществляют приспособлением, рукоятка 8 управления которым находится вне камеры. Образец в процессе съемки может вращаться от любого маломощного электрического мотора.

Образец в виде плоской пластинки размерами до 10×12×5 мм вкладывают в держатель и винтом 5 прижимают к колодке держателя. При повороте фасонного шкива шкала, установленная против риски 9 на обойме 15, указывает угол, образованный плоскостью образца и первичным пучком.

### *Центрирование цилиндрического образца*

Во втулку 16 вставляют узел держателя цилиндрического образца. Образец приклеивают воском к диску 4 и ставят перпендикулярно плоскости диска. Затем диск устанавливают на магните. Вместо колпачка 3 на втулку с коллиматором надевают лупу, а гайку 17 вывертывают. Через лупу наблюдают за образцом. Поворачивают фасонный шкив 18 до тех пор, пока образец не окажется в самом верхнем положении. Нажимая или вращая винт 8, сдвигают образец к центру. Поднимают ползун 19 кверху и поворачивают шкив снова, пока образец не окажется в своем верхнем положении. Снова смещают его вниз и так продолжают до тех пор, пока образец не будет отцентрирован и не перестанут быть видимыми через лупу «биения» образца при его вращении.

### *Зарядка камеры фотопленкой*

Вначале необходимо выдвинуть из камеры коллиматор и ловушку. Пленку вдвигают в камеру так, чтобы край ее, прилегающий ко дну корпуса камеры, был равномерно прижат к цилиндрической поверхности корпуса пружинным кольцом 14. После этого вставляют коллиматор и ловушку. Необходимо следить, чтобы коллиматор и ловушка не сбили пленку, что возможно, если отверстие в пленке пробито неправильно. Лишь после того, как коллиматор и ловушка вставлены, камера может быть закрыта съемной крышкой 20, а винты 21 могут быть завинчены. При этом второе кольцо 14 также прижмет пленку к корпусу. При съемке от плоских образцов ловушка не ставится и в пленке не делается соответствующее отверстие. Перед началом съемки следует установить лимб в положение нуля и включить на мгновение трубку для получения на пленке следа первичного пучка. После этого можно поворачивать образец на нужный угол и производить съемку.

## РЕНТГЕНОВСКАЯ КАМЕРА КРОС — ДЛЯ ОБРАТНОЙ СЪЕМКИ

Камера КРОС (рис. 19) имеет следующие характеристики:

Расстояние между плоскостью кассеты и плоскостью прижима образца, мм . . . . .	25—100
Угол отражения, град. . . . .	54—85
Размер пленки для дисковой кассеты, мм:	
круглая . . . . .	150
прямоугольная . . . . .	30×150

Размер пленки для цилиндрической кассеты, мм:	
круглая	77
прямоугольная	25×219
Размеры щелей диафрагм, мм	0,4—1,0
Поперечное перемещение держателя образца, мм	30
Наибольшие размеры исследуемого образца, мм:	
параллельно исследуемой плоскости	60×50
перпендикулярно исследуемой плоскости	25

Камера состоит из станины, стойки кассеты, стойки держателя образца и сменных кассет.

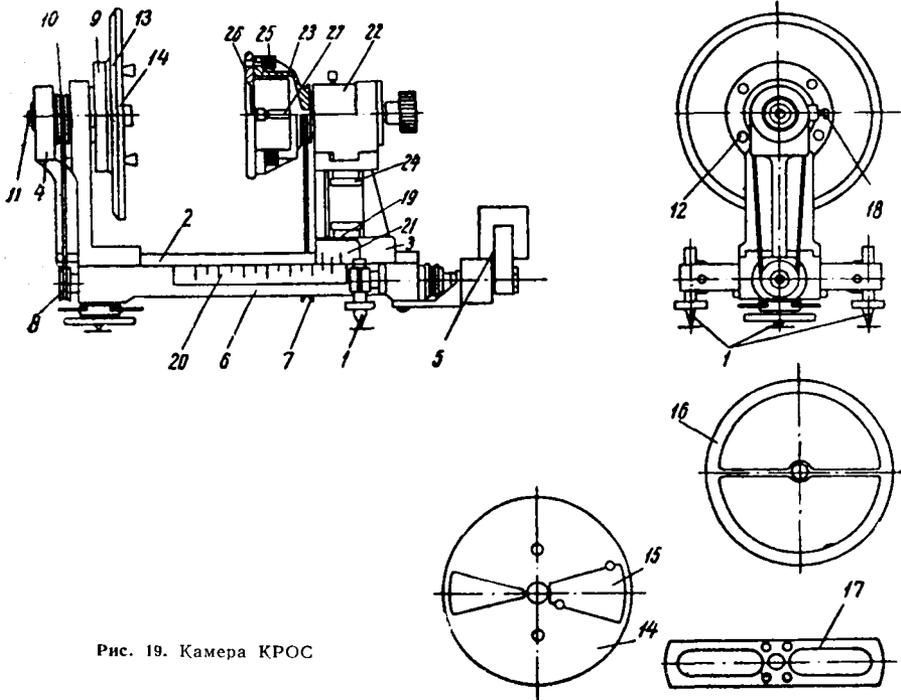


Рис. 19. Камера КРОС

Станину камеры устанавливают на трех опорных винтах 1. Верхняя часть 2 станины служит направляющей для перемещения по ней стойки держателя образца 3. На одном конце станины крепится винтами стойка кассеты 4. На другом конце, на подвесной площадке, устанавливают мотор 5. Вращение вала мотора ( $n=2$  об/мин) передается на приводной валик 6 и шкивы 7 и 8, передающие вращение соответственно держателю образца и кассет.

В гнездах стойки кассеты 4 вращается шпиндель 9 на шарикоподшипниках. На шпинделе закреплен шкив 10, получающий вращение от шкива 8 с помощью приводного ремня. В сквозное отверстие шпинделя с обоих его торцов вставляют сменные диафрагмы 11.

К шпинделю с помощью четырех винтов 12 крепится дисковая секторная кассета 13, крышка которой 14 имеет два секторных выреза. Когда оба эти выреза открыты, можно с помощью кассеты сделать шесть двусторонних рентгенограмм, а если один из этих вырез закрыт заслонкой 15, то кассета дает возможность сделать 12 односторонних рентгенограмм. Заменяв в кассете крышку 14 сменным прижимным кольцом 16, можно получить одну рентгенограмму на всей пленке.

При прямоугольной крышке 17 можно получить рентгенограмму обычного вида на прямоугольной пленке. В случае съемок при неподвижной кассете приводной ремень снимается со шкива 8, а шпиндель с кассетой закрепляется в требуемом положении стопорным винтом 18.

Камера комплектуется набором из десяти сменных диафрагм, из них восемь парных с диаметром отверстия 0,4; 0,6; 0,8 и 1,0 мм и две одинарные — одна с цилиндрическим отверстием диаметром 0,6 мм и вторая с прямоугольным отверстием 0,4×2 мм.

Стойку держателя образца 3 можно перемещать по направляющим станины и закреплять на требуемом расстоянии от кассеты винтом 19. Для установки держателя образца по линейке 20 на стойке укреплен нониус 21 с величиной отсчета 0,1 мм.

Стойка несет головку держателя образца 22 с патроном 23. Головку можно передвигать в поперечном пазу стойки и закреплять в нужном положении гайкой 24. Перемещение головки возможно в пределах  $\pm 15$  мм от оси кассеты. Для определения величины поперечного перемещения головки на стойке держателя имеется шкала с миллиметровыми делениями и отсчетный штрих. Деление шкалы, отмеченное цифрой 15, соответствует совпадению оси вращения кассеты и держателя образца.

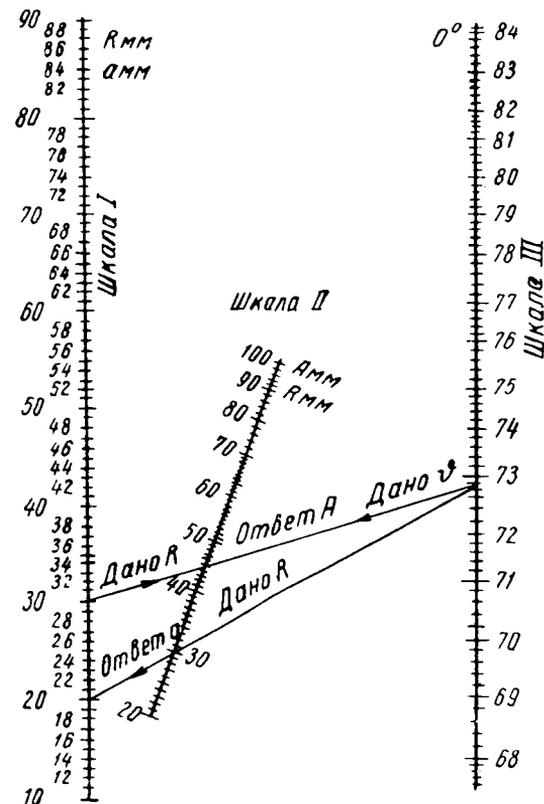


Рис. 20. Номограмма для настройки камеры КРОС.

В головке держателя образца на шарикоподшипниках вращается патрон 23. Патрон получает вращение от шкива 7 с помощью приводного ремня. К торцу патрона винтами 25 прижимается одна из сменных обойм 26. Внутренняя плоскость А этой обоймы является базой, к которой прижимается с помощью винта 27 исследуемый образец. В комплект камеры входят три сменные обоймы.

Настройка камеры КРОС заключается в определении оптимального расстояния от образца до пленки А, при котором дебаевское кольцо, отраженное под углом  $\varphi$ , будет иметь заданный радиус R. В случае съемки с одной диафрагмой следует определить расстояние от диафрагмы до пленки а по известным формулам (с. 36) или по номограмме (рис. 20).

Номограмма построена для интервала углов скольжения, применяемых при прецизионной съемке в камерах типа КРОС, и состоит из трех шкал: I — для значений R и а, мм; II — для значений А и R, мм; III — для значений угла скольжения  $\varphi$ .

Величины а, А определяют следующим образом. Задают величину

$R$  и через точки, соответствующие заданному значению  $P$  (на шкале  $I$ ) и известному значению  $\vartheta$  (на шкале  $III$ ), с помощью линейки проводят прямую. Точка пересечения прямой со шкалой  $II$  дает значение величины  $A$ . Далее через ту же точку  $\vartheta$  и через точку, соответствующую заданному значению  $R$  (на шкале  $II$ ), проводят вторую прямую до шкалы  $I$ , на которой в точке пересечения и находят значение  $a$ .

Диафрагму устанавливают в нужном положении в шпинделе 9 (рис. 19) с помощью шупа с миллиметровой шкалой, вводимого с лицевой стороны кассеты на глубину  $a$ .

### Схемы съемки поликристаллов

*Прямая съемка.* Концы пленки (см. рис. 18,  $a$ ) в цилиндрической камере (схема 1) сходятся у входного отверстия (коллиматора). Линии располагаются в порядке возрастания углов от середины пленки к ее краям.

Углы  $\vartheta$  определяют на основе того, что расстояние между парой симметричных линий  $2L$  равно дуге окружности, соответствующей углу  $4\vartheta$  в радианах:

$$2L_i = 4\vartheta_i R$$

или в градусном измерении

$$2L_i = \frac{2\pi R}{360} \cdot 4\vartheta_i,$$

откуда

$$\vartheta_i = 2L_i \cdot \frac{57,3}{2D},$$

где  $R$  — радиус камеры;  
 $D$  — диаметр камеры.

*Обратная съемка в цилиндрической камере (схема 2).* Концы пленки (см. рис. 18,  $b$ ) сходятся у выходного отверстия (тубуса). Линии располагаются в порядке возрастания углов  $\vartheta$  от краев пленки к ее середине.

С помощью обратной съемки точнее фиксируется расстояние между линиями, отвечающими большим углам, поэтому этот метод закладки пленки применяют, например, при определении периодов решетки.

Углы  $\vartheta$  определяют на основе того, что расстояние между соответствующей парой симметричных линий  $2L'$  равно дуге окружности, соответствующей углу  $(360^\circ - 4\vartheta)$ :

$$2L'_i = (2\pi - 4\vartheta) R.$$

Отсюда  $2L$  и  $2L'$  связаны между собой равенством

$$2L_i = \pi D - 2L'_i.$$

Таким образом:

$$\vartheta_i = 2L_i \frac{57,3}{2D} = (\pi D - 2L'_i) \cdot \frac{57,3}{2D}.$$

*Асимметричная съемка в цилиндрической камере (схема 3).* Концы пленки (см. рис. 18,  $b$ ) сходятся у диаметра камеры, перпендикулярного рентгеновскому лучу. Линии располагаются в порядке возрастания углов  $\vartheta$  в средней части рентгенограммы от выходного к входному отверстию. Такой способ расположения пленки позволяет учитывать изменения размеров пленки при ее фотографической обработке и определить

из рентгенограммы эффективный диаметр камеры  $D_{эф}$  или, иначе, истинную цену 1 мм пленки в градусах.

Для определения  $D_{эф}$  выбирают любые две пары линий, из которых одна расположена симметрично входному отверстию, другая — симметрично выходному. Измерив расстояния между этими линиями, как это показано на рис. 18, в, определяют  $D_{эф}$  по формуле

$$\pi D_{эф} = H + B,$$

откуда

$$D_{эф} = \frac{H + B}{\pi}.$$

При определении углов  $\vartheta$  необходимо учитывать, что расстояния между парами симметричных линий, расположенных у входного отверстия, составляют  $2L'_i$ , а расположенных у выходного отверстия —  $2L_i$ .

Ошибка в определении межплоскостного расстояния, связанная с точностью измерений расстояния между линиями при всех методах закладки пленки, равна

$$\left| \frac{\Delta d}{d} \right| = \text{ctg } \vartheta \Delta \vartheta, \quad \Delta \vartheta = \frac{1}{4R} (\Delta 2L + 4\vartheta \Delta R),$$

где

$\Delta 2L$  и  $\Delta R$  — абсолютная ошибка в определении  $2L$  и  $R$  камеры соответственно.

#### Съемка шлифа в цилиндрической камере (схема 4)

При съемке шлифа образец в цилиндрической камере может быть расположен одним из способов, показанных на рис. 21.

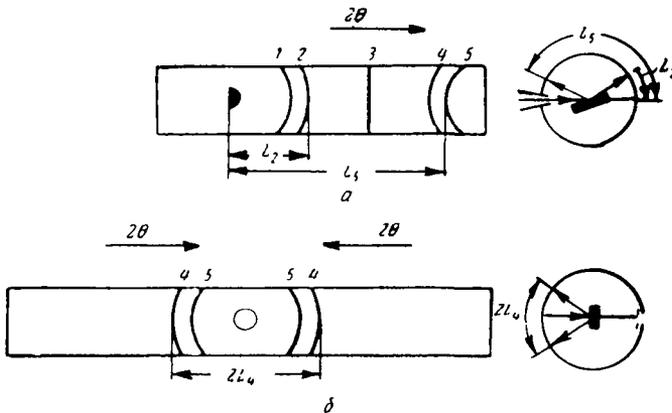


Рис. 21. Схема съемки шлифа в цилиндрической камере: а — наклонное положение; б — перпендикулярное положение

Наклонное расположение шлифа (рис. 21, а) может быть использовано тогда, когда требуется проследить за изменением положения линий или дать ориентировочную оценку фазового состава и межплоскостных расстояний. Для точной оценки значений  $d_{HKL}$  этот способ мало пригоден, особенно при использовании круглой диафрагмы коллиматора, так как линии на рентгенограмме (кроме тех, которые удовлетворяют условиям фокусировки) получаются размытыми. Для фокусировки



необходимо, чтобы поверхность шлифа была расположена к падающему лучу под углом  $\psi$ , определяемым по формуле Курдюмова:

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{\sin 2\vartheta}{\cos 2\vartheta + \frac{R}{r}},$$

где  $R$  — расстояние от образца до пленки;  
 $r$  — расстояние от образца до первой (внешней) диафрагмы коллиматора.

В цилиндрических камерах  $r > R$ . При обычном соотношении  $\frac{R}{r} = 0,5$  удовлетворительной фокусировки линий при  $\vartheta < 45^\circ$  можно добиться, приняв  $\psi = 35^\circ$ . Если  $r = R$  (диафрагма установлена на окружности пленки), то  $\psi = \vartheta$ .

При использовании щелевой диафрагмы размытие линий, не удовлетворяющих условиям фокусировки, получается меньшим.

Наклонную рентгенограмму от шлифа рассчитывают по следующей формуле:

$$\vartheta_i = L_i \frac{57,3}{D},$$

где  $L_i$  — расстояние от середины линии до прямоугольного края следа первичного пучка, фиксируемого на пленку поворотом шлифа в горизонтальное положение;

$D$  — диаметр камеры.

*Перпендикулярное расположение шлифа* (рис. 21, б) позволяет фокусировать линии с большими углами  $\vartheta$ ; его используют для точного определения периода решетки и для уточнения данных о фазовом составе, полученных из наклонных рентгенограмм.

Расчетная формула имеет вид:

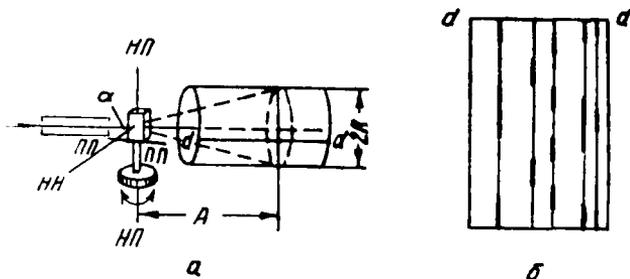
$$\vartheta_i = (\pi D - 2L'_i) \cdot \frac{57,3}{2D}.$$

### Съемка в аксиальной цилиндрической камере (схема 5)

Такую съемку применяют в тех случаях, когда необходимо проанализировать характер распределения интенсивности дифрагированного излучения вдоль дебаевского кольца (или нескольких колец), например

Рис. 22. Схема съемки в аксиальной камере:

$a$  — схема съемки;  $b$  — текстурграмма;  $НП$  — направление прокатки;  $ПП$  — направление поперек прокатки;  $НН$  — направление нормали к плоскости прокатки



при исследовании текстур. Лучшие результаты дает анализ колец со стороны малых углов  $\vartheta$ .

В случае съемки плоских образцов последние должны быть весьма тонкими, чтобы обеспечить съемку на «просвет». Схема съемки приведена на рис. 22.

Угол  $\vartheta$  определяют по формуле

$$\operatorname{tg} 2\vartheta = \frac{R}{A},$$

где  $R$  — радиус камеры;

$A$  — расстояние от дифракционного кольца до образца.

*Фокусирующая съемка вогнутого образца в цилиндрической камере (схема б).*

Если образцу придана вогнутая форма, то продолжительность съемки может быть резко сокращена, а четкость слабых линий сильно повышена. Это достигается применением так называемой «фокусирующей» съемки (рис. 23).

Все лучи, отраженные от плоскости с данными  $d_{HKL}$  от любого кристалла облучаемой поверхности вогнутого шлифа (образца), попадают при такой съемке на одну линию рентгенограммы, если пучок лучей является расходящимся (одна диафрагма).

*Съемка при симметричном положении образца (схема б, а).* Если вогнутый шлиф, фольга или порошок, наклеенный в соответствующую колодку, расположен симметрично по оси камеры, то рентгенограмма получается обратной и двусторонней (рис. 23, а), а угол  $\vartheta$  определяется исходя из того,

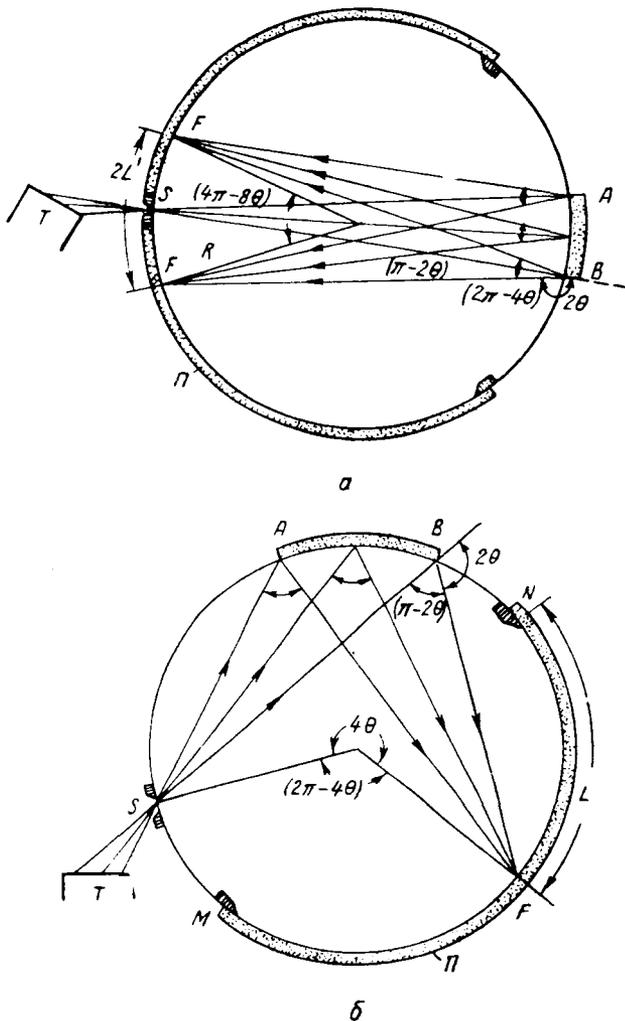


Рис. 23. Схема фокусирующей съемки в цилиндрической камере:  
а — обратная съемка; б — косая съемка; П — пленка

что расстояние между парой симметричных линий представляет собой дугу  $2L'$ , соответствующую вписанному углу  $(2\pi - 4\vartheta)$  или центральному углу  $2(2\pi - 4\vartheta)$ :

$$2L' = 2(2\pi - 4\vartheta)R,$$

$$\vartheta = (\pi D - 2L'_j) \frac{57,3}{D},$$

где  $R$  — радиус камеры;

$D$  — диаметр камеры.

Условие фокусировки требует, чтобы диафрагма и точка образца, отражающая лучи, а также фокусируемая линия лежали на одной окружности.

*Съемка при асимметричном расположении образца (схема 6, б).* При асимметричном положении вогнутого образца в фокусирующей цилиндрической камере получаемая рентгенограмма будет прямой и односторонней (рис. 23, б). Ее расчет может быть проведен по формуле

$$L + SABN = 4\vartheta R,$$

где  $L$  — дуга, замеренная от внутреннего края зажима  $N$  до середины максимума;

$SABN$  — дуговое расстояние от щелевой диафрагмы  $S$  до внутреннего края зажима  $N$ ;

$D, R$  — диаметр и радиус камеры соответственно;

$$\vartheta = L \frac{57,3}{D} + SABN.$$

При прочих равных условиях съемка в фокусирующих цилиндрических камерах дает вдвое меньшую ошибку:

$$\frac{\Delta d}{d} = -\operatorname{ctg} \vartheta \frac{\Delta L}{D}.$$

#### Съемка на плоскую пленку

*а. Прямая съемка (съемка на просвет) (схема 7, а).* Коллиматор камеры состоит из двух цилиндрических диафрагм<sup>1</sup>. Образец, расположенный между трубкой и пленкой, может представлять собой или очень тонкую фольгу (толщиной порядка сотых и десятых долей миллиметра), или порошок, наклеенный на целофан. Угол  $\vartheta$  определяют по формуле (рис. 24, а)

$$\operatorname{tg} 2\vartheta = \frac{D}{2} \frac{1}{A},$$

где  $D$  — диаметр кольца на пленке,  
 $A$  — расстояние от пленки до образца.

Если образец имеет большую толщину, то на просвет можно снять его кромку (рис. 24, б).

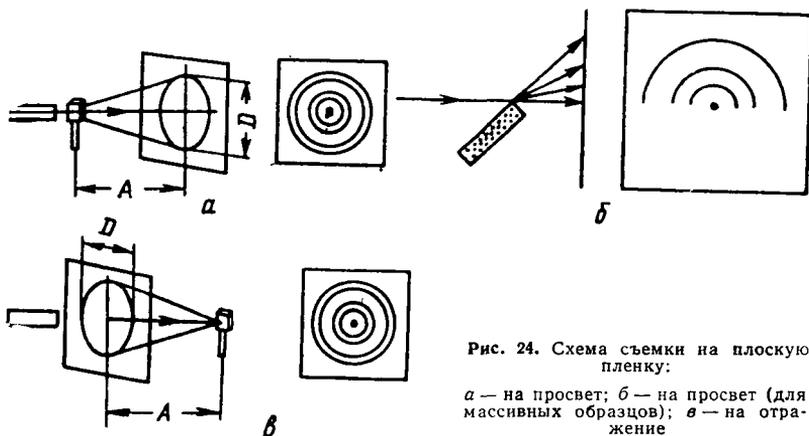


Рис. 24. Схема съемки на плоскую пленку:

$a$  — на просвет;  $b$  — на просвет (для массивных образцов);  $в$  — на отражение

<sup>1</sup> Коллиматор состоит из двух цилиндрических диафрагм, вырезающих параллельный пучок. При одной диафрагме пучок будет расходящимся, а линии — размытыми, если не соблюдать условий фокусировки.

б. Обратная съемка (съемка на отражение) (схема 7, б). Кассеты с пленкой располагают между трубкой и образцом. Образец может представлять собой шлиф или порошок, наклеенный на картон (см. рис. 24, в).

Угол  $\vartheta$  определяют по формуле

$$\operatorname{tg}(\pi - 2\vartheta) = \frac{D}{2} \frac{1}{A}.$$

Систематическая ошибка

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\cos^2 2\vartheta \operatorname{ctg} \vartheta}{4A} [\Delta D + \Delta A \operatorname{tg}(180 - 2\vartheta)].$$

Расстояние образец — пленка выбирают с учетом размера нужного кольца на рентгенограмме; эти размеры определяются размером кассеты и конкретными условиями задачи (состоянием образца, необходимой точностью измерений, требованиями к экспозиции, необходимостью разрешения отдельных интерференций и т. д.).

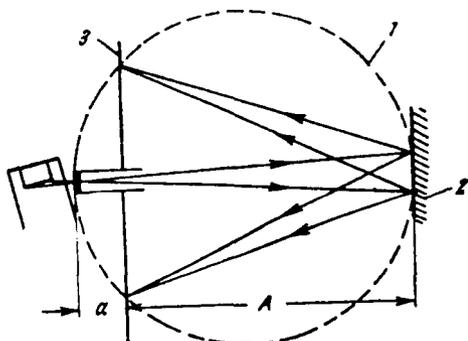


Рис. 25. Схема фокусирующей съемки на плоскую пленку:

1 — фокусирующая окружность; 2 — образец; 3 — пленка

Съемку плоского образца на плоскую пленку можно проводить и с одной диафрагмой (в расходящемся пучке), но при этом должно быть выполнено условие фокусировки, состоящее в том, что диафрагма, образец и линии на рентгенограмме должны находиться на одной окружности. Расстояние от пленки до диафрагмы  $a$  определяют из соотношения

$$a = A \operatorname{tg}^2 2\vartheta.$$

При соблюдении этого условия фокусируется линия с брэгговским углом  $\vartheta$  (рис. 25) (схема 7, в).

### Схемы съемки монокристаллов

Для съемки и расчета рентгенограмм монокристаллов необходимо, чтобы ориентировка кристалла относительно внешних координат была вполне определенной. Это достигается с помощью гониометрической головки — устройства для юстировки и центрировки кристалла.

Гониометрическая головка состоит из двух взаимно перпендикулярных дуговых салазок, обеспечивающих поворот кристалла вокруг осей  $x$  и  $y^*$ . Указанные оси укреплены на лимбе, который позволяет проводить поворот вокруг оси  $z$  (рис. 26). Центры кривизны салазок находятся в одной точке, расположенной на оси первичного пучка, поэтому кристалл при повороте не уходит из пучка. Кроме дуговых салазок, гониометрическая головка снабжена еще двумя плоскими салазками, с помощью которых кристалл (или его ось) может перемещаться поступательно и выводиться на ось вращения головки.

Все стандартные камеры для монокристаллов сконструированы так, что могут работать со стандартными гониометрическими головками.

\* Углы наклона: в головке ГГ2  $\pm 60^\circ$ , в головке ГГ3  $\pm 15^\circ$ , точность отсчета углов в ГГ3 — 5 мин.

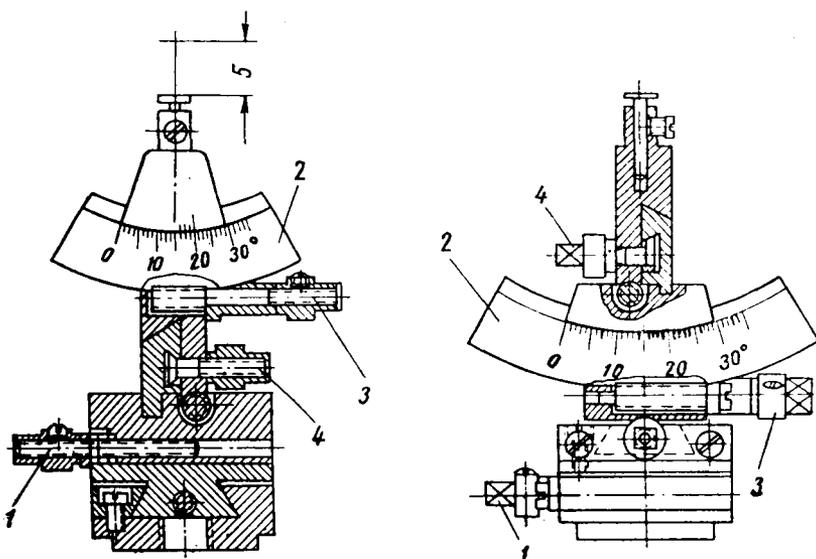


Рис. 26. Гониометрическая головка ГГ-3:

1 — винты для поступательного перемещения головки; 2 — дуговые салазки; 3 — винты для поворота дуговых салазок; 4 — стопоры для закрепления положения дуговых салазок; 5 — образец

### Съемка неподвижного монокристалла (схема 8)

На неподвижный кристалл падает параллельный пучок рентгеновских лучей. Дифракционная картина фиксируется на пленке, перпендикулярной первичному пучку рентгеновских лучей и расположенной за образцом (прямая съемка) в случае прозрачного образца и между образцом и источником (обратная съемка) в случае непрозрачного образца (рис. 27).

Кассеты имеют реперы, с помощью которых можно однозначно определить ориентировку рентгеновской пленки относительно образца: горизонтальной (для прямой съемки) и вертикальной (для обратной съемки) проволочками, оставляющими светлый след на рентгенограмме, и кусочками свинца, по которым определяют правый верхний угол рентгенограммы.

**Установка кристаллов в камере.** Если ориентировку кристалла определяют относительно внешней грани кристалла (естественной или искусственной), то эту грань устанавливают перпендикулярно первичному пучку с помощью осветителя: на плоскость направляют пучок света и кристалл ориентируют так, чтобы луч падающий и луч отраженный совпадали. Кроме того, фиксируют какое-либо направление на образце (чаще всего вертикальное) — естественное или специально нанесенное.

Выведение какого-либо направления на ось гониометрической головки осуществляется смещением плоских салазок. Точность установки

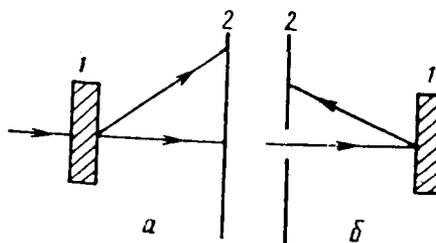


Рис. 27. Схемы съемки неподвижного монокристалла:

а — на просвет; б — на отражение; 1 — образец; 2 — пленка

контролируют с помощью оптической трубы. Гониометрическая головка с кристаллом при настройке вращается.

### Съемка монокристаллов с вращением или качанием (схема 9)

В камере вращения гониометрическая головка с образцом может вращаться вокруг оси, перпендикулярной направлению распространения рентгеновских лучей. Дифракционная картина фиксируется на пленку, изогнутую по цилиндрической поверхности, ось которой совпадает с осью вращения образца.

### Монохроматизация излучения (схемы 10 и 11)

Во многих случаях исследование существенно упрощается, если применяемое излучение монохроматизовано и не содержит ни  $\beta$ -линий серии  $K$ , ни следов белого спектра. Так, при монохроматизации упрощает-

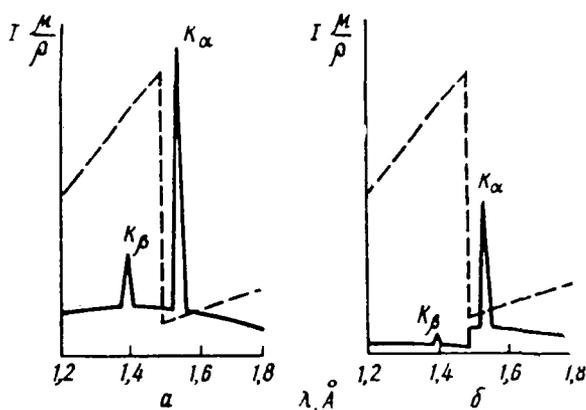


Рис. 28. Действие селективно поглощающего фильтра на характеристический спектр меди:

$a$  — спектр без фильтра;  $b$  — спектр лучей, прошедших через никелевый фильтр

ся фазовый анализ, определение неизвестных структур и исследование предпочтительных ориентировок. Анализ истинной формы дифракционной линии также требует монохроматизации излучения, часто очень совершенной.

Отфильтровать  $\beta$ -излучение от используемого  $\alpha$ -излучения возможно с помощью селективно поглощающего фильтра из материала, край полосы поглощения которого лежит между  $\lambda_{K\alpha}$  и  $\lambda_{K\beta}$  фильтруемого излучения; атомный номер такого материала на 1 или 2 меньше атомного номера анода трубки. На рис. 28 представлено действие фильтра на медное излучение. Степень поглощения  $\beta$ -линии можно регулировать, меняя толщину фильтра, что одновременно вызывает изменение ослабления  $\alpha$ -лучей.

В табл. 2 приведены данные о материале и толщине фильтров для наиболее распространенных излучений.

Естественно, что экспозиции при применении фильтров возрастают в той же мере, в которой падает интенсивность линии  $K_\alpha$ .

Для монохроматизации излучения может быть применен дифференциальный фильтр или фильтр Росса, который особенно эффективен при измерении интенсивности с помощью счетчиков. Этот фильтр не очень сильно ослабляет первичное рентгеновское излучение (по сравнению с кристаллами-монокроматорами), позволяет выделить узкую спек-

Таблица 2

## МАТЕРИАЛ И ТОЛЩИНА ФИЛЬТРОВ

Материал анода	Материал фильтра	$\frac{I_{K\alpha}}{I_{K\beta}}$ в первичном пучке	Толщина фильтра при $I_{K\alpha}/I_{K\beta}=500$		$\frac{I_{K\alpha}^*}{I_{K\alpha}^{**}}$
			$I_{K\alpha}$ мг/см <sup>2</sup>	$I_{K\beta}$ мм	
Хром	Ванадий	5,1	11	0,02	0,44
Железо	Марганец	5,7	13	0,02	0,43
Кобальт	Железо	5,7	14	0,02	0,44
Медь	Никель	5,6	19	0,02	0,40
Молибден	Цирконий	3,9	75	0,11	0,27

\* После фильтра.  
\*\* До фильтра.

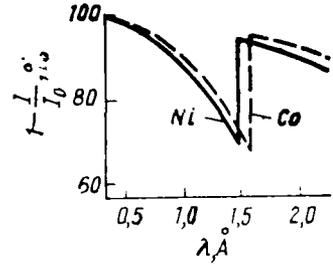


Рис. 29. Кривые поглощения кобальтового и никелевого сбалансированных фильтров

Кривые поглощения двух элементов, расположенных рядом в периодической таблице, например никеля и кобальта, имеют вид, показанный на рис. 29: вне области между длинами волн, соответствующих скачкам поглощения, отношение коэффициентов поглощения этих элементов практически постоянно:  $\frac{\mu_{Co}}{\mu_{Ni}} = 0,9$ ;  $\lambda_k(Ni) = 1,487 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_k(Co) = 1,607 \text{ \AA}$ .

Если провести съемку в медном излучении ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ),  $K_{\alpha}$ -линия которого расположена между краями поглощения никеля и кобальта (внутри «спектрального окна»), сначала с одним фильтром, а затем с другим<sup>1</sup>, то разница интенсивностей будет соответствовать дифракции  $\lambda_{CuK_{\alpha}}$  и узкой полосе сплошного спектра, интенсивность которого очень мала. Расчет показывает, что оптимальная толщина фильтров  $p$  (соответствующая максимальной измеряемой разности интенсивностей) определяется соотношением

$$p = \frac{1}{\mu_{Co} - 0,9\mu_{Ni}} \ln \frac{\mu_{Co}}{0,9\mu_{Ni}},$$

где  $\mu_{Co}$  и  $\mu_{Ni}$  — коэффициенты поглощения  $\lambda_{CuK_{\alpha}}$  в кобальте и никеле соответственно.

Некоторые данные для изготовления и применения дифференциальных фильтров приведены в приложении 13.

Если же подобная частичная монохроматизация недостаточна и следует совершенно освободиться от белого излучения и от  $\beta$ -волн, то пользуются монохроматизацией от кристалла (табл. 3). Будучи установлен под углом, удовлетворяющим условию Вульфа — Брегга, кристалл отразит под тем же углом тот монохроматический луч, для которого соблюдено условие Вульфа — Брегга (вместе с излучением с длиной волны  $\lambda$  в том же направлении отражаются высшие гармоники  $\frac{\lambda}{2}$ ,  $\frac{\lambda}{3}$ , ...,  $\frac{\lambda}{n}$ ), и поглотит все остальные. Интенсивность излучения, монохромати-

<sup>1</sup> Толщина фильтров должна быть такой, чтобы поглощение в области вне скачков было постоянным.

зированного отражением от кристалла, невелика. Чтобы ее усилить, пользуются изогнутыми монохроматорами и расходящимся первичным пучком. При этом в монохроматизации принимает участие большая пло-

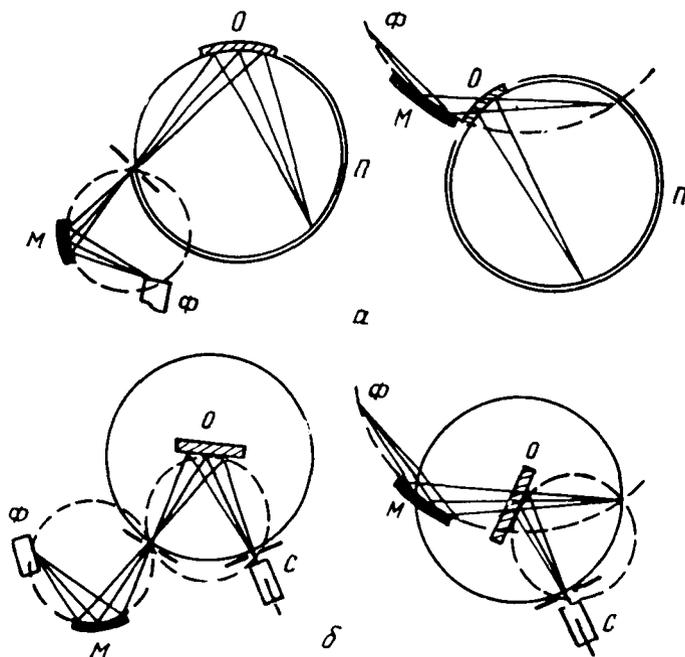


Рис. 30. Схемы съемки с монохроматором (монохроматор по Иоганну — радиус изгиба кристалла равен радиусу фокусирующей поверхности):

а — фокусировка по Зеeman — Болину (съемка в фокусирующих камерах на просвет и отражение); б — фокусировка по Брэггу — Брентано (съемка на дифрактометре УРС-50 ИМ, ДРОН-1)

Таблица 3

ХАРАКТЕРИСТИКА  
МОНОХРОМАТОРОВ

Монохроматр	$hkl$	Межплос- костное рас- стояние, Å	Относитель- ная интен- сивность
Пентаэритрит	002	4,40	110
Кварц	1011	3,347	45
Каменная соль	200	2,815	35
Алмаз	111	2,055	—
Германий	111	3,267	—
Алюминий	200	2,02	30
Фтористый ли- тый	200	2,014	95
Цейлонский графит	002	3,352	500

щадь кристалла. Монохроматизированный пучок получается сходящимся (рис. 30). Располагая в сходящемся пучке образец так, чтобы соблюдалось условие фокусировки (схемы 10 и 11), получаем дифракционные картины малой интенсивности, но почти лишенные фона.

Выбор схемы съемки

Выбор той или иной схемы съемки зависит от характера решаемой задачи, формы и размера образцов и от требований к разрешающей способности метода съемки.

Если в исследуемом объекте есть семейства плоскостей с близкими межплоскостными расстояниями  $d_{hkl}$ , то они дадут дифракционные конусы



## СХЕМЫ СЪЕМКИ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ЦЕЛЕЙ

Задача рентгеноструктурного анализа	Параметры, анализируемые по рентгенограммам	Требования к характеру рентгенограммы	Примечание
Идентификация вещества по данным о межплоскостных расстояниях $d_{HKL}$	Расположение линий (углы $\theta$ ) и их интенсивность	Наличие набора линий в максимально возможном диапазоне углов $\theta$ . Желательно хорошее разрешение, особенно при большом числе фаз	Желателен образец в форме цилиндрика (схемы съемки 1 и 3). В случае съемки шлифа рекомендуется схема 4а, съемка в фокусирующей камере и съемка на дифрактометре (работа 4)
Точное определение размеров элементарной ячейки или межплоскостных расстояний, а также их изменения при какой-либо обработке	$d_{HKL}$ для линий с углом $\theta = 60-85^\circ$ или линии с максимально возможным углом $\theta$ (для относительных измерений периодов кристаллов с кубической решеткой)	Наличие линий с максимально возможным углом $\theta$ (желательно с углом $75-85^\circ$ ). Хорошее разрешение	При съемке цилиндрика — схемы 2 и 3. Желательна съемка в камере большого диаметра (86 или 114 мм). При съемке шлифа схемы 7 и 6а, а также съемка на дифрактометре (работа 4). Расстояние от пленки до образца возможно большее
Определение микроискажений и размера блоков мозаичной структуры	Ширина или профиль линий рентгенограммы	Наличие линий с малыми и большими углами $\theta$ (иногда только с большими)	При съемке цилиндрика — схемы 1 и 2. При съемке шлифа наиболее желательна съемка на дифрактометре
Определение размеров блоков по эффекту экстинкции	Интенсивность линий рентгенограммы	Наличие линий с малыми $\theta$ . Отсутствие следов текстуры	Схема 1 и съемка на дифрактометре (работа 4)
Определение текстуры и ее расшифровка	Характер распределения интенсивности вдоль линий (колец) рентгенограммы	Наличие двух—трех полных колец со стороны малых углов, полученных с неподвижного образца при неподвижной пленке, или дифрактометрическая запись с теми же требованиями	Съемка на дифрактометре. При съемке на фотопленку — схема 5
Исследование рекристаллизации. Анализ зернистости	То же	Наличие нескольких линий на рентгенограмме, полученной от неподвижного образца на неподвижной пленке	Схема 7а
Фазовый анализ, изучение степени дальнего порядка и катионного распределения, анализ характеристических температур и статических смещений	Межплоскостные расстояния и интенсивность линий	Наличие набора линий в нужном интервале углов, возможность точного измерения их интенсивности, не искаженной текстурой и экстинкцией	Схемы съемки 1 и 3, наиболее желательна регистрация излучения с помощью счетчиков (съемка на дифрактометре)

Задача рентгеноструктурного анализа	Параметры, анализируемые по рентгенограммам	Требования к характеру рентгенограммы	Примечание
Определение ориентировки или дифракционной симметрии кристалла	Расположение рефлексов на рентгенограмме, снятой с неподвижного монокристалла	Наличие на рентгенограмме рефлексов, дающих три-пять эллипсов или гипербол	Схема 8
Определение периодов идентичности и симметрии кристалла	Характер расположения рефлексов на рентгенограмме	Наличие, по крайней мере, двух слоев линий	Схема 9

с близкими углами  $\theta$ . Соответственно на рентгенограмме получатся две близко расположенные линии с малым  $\Delta 2L$ . При неудачных условиях съемки эти линии могут оказаться расположенными настолько близко, что сольются между собой.

Изучение ряда явлений (напряжений I рода, характера и степени растворимости и др.) основано на том, что они вызывают изменение межплоскостных расстояний  $d_{HKL}$ , которые, как правило, невелики. Следовательно, мало и изменение положения линии на рентгенограмме, т. е. мало  $\Delta 2L$ .

Чем больше  $\Delta 2L$  между парой линий, получившихся в результате отражения от плоскостей с данной разностью межплоскостных расстояний  $\Delta d_{HKL}$ , тем больше разрешающая способность. Разрешающая способность съемки тем выше, чем больше расстояние  $A$  ( $R$ ) от образца до пленки, чем больше угол  $\theta$  и длина волн  $\lambda$  применяемого излучения.

Таким образом, для данного исследуемого объекта разрешающую способность можно увеличить, повышая  $\theta$ ,  $\lambda$  и  $A$  ( $R$ ). Следует помнить, однако, что выбор излучения ограничен длинами волн, большими края полосы поглощения материала образца. При нарушении этого правила вторичное характеристическое излучение вуалирует пленку. Для поглощения этого излучения между образцом и пленкой ставят поглощающий фильтр — алюминиевую фольгу, пленку или бумагу. Вторичное характеристическое излучение особенно сильно сказывается, если материал имеет атомный номер, меньший, но близкий к атомному номеру анода. Если разность номеров велика, то вуалирование меньше.

В табл. 4 приведены некоторые простейшие примеры рекомендуемых схем съемки для решения отдельных задач структурного анализа.

### Практическая часть

1. Подобрать условия съемки для определенных объектов и целей исследования.
2. Установить образец в камере, отъюстировать образец и камеру у трубки.
3. Зарядить камеру и произвести съемку. Проявить рентгенограмму.
4. Оценить качество рентгенограммы и ее соответствие поставленной задаче.

### ЛИТЕРАТУРА

- Рентгенография в физическом металловедении. Металлургияздат, 1961, с. 42—52.  
 Уманский М. М. Аппаратура рентгеноструктурных исследований. Физматгиз, 1960.  
 Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. Физматгиз, 1963.

## ФОТОМЕТРИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОГРАММ

## УСТРОЙСТВО МИКРОФОТОМЕТРА

Почернение (или «плотность почернения») линий рентгенограммы, определяемое интенсивностью соответствующих дифрагированных рентгеновских лучей, измеряют микрофотометром, в котором на исследуемые участки рентгенограммы пускают пучок световых лучей интенсивности  $L_0$ . Проходя сквозь пленку, эти лучи ослабляются до интенсивности  $L$ . По степени ослабления пучка световых лучей судят о почернении данного участка. Плотность почернения ( $D$ ) определяют по формуле

$$D = \lg \frac{L_0}{L} = \lg L_0 - \lg L. \quad (1)$$

При одной и той же жесткости рентгеновского излучения и при идентичных условиях проявления плотность почернения можно выразить формулой

$$D = kI\tau, \quad (2)$$

где  $k$  — коэффициент пропорциональности;  
 $I$  — интенсивность рентгеновского излучения;  
 $\tau$  — время экспозиции

При съемке рентгенограммы время экспозиции всех интерференционных максимумов одинаково и поэтому зависимость (2) может быть записана так:

$$D = kI. \quad (2a)$$

Эти уравнения справедливы для определенного интервала абсолютных почернений ( $D$ ), устанавливаемого при построении характеристической кривой эмульсии. Обычно он находится в пределах от 0,3 до 1,0 (рис. 31).

Следовательно, если об относительной интенсивности рентгеновских лучей судят по плотности почернения рентгенограммы, то это почернение не должно выходить за указанные пределы прямолинейного участка характеристической кривой.

Конкретный вид кривой почернения зависит от качества пленки и длины волны фиксируемого излучения. Основные характеристики рентгеновских пленок для структурного анализа приведены в таблице.

Каждая пленка характеризуется величиной собственной вуали  $D_0$ , зависящей от сорта пленки, срока ее хранения и качества проявления; коэффициентом контрастности  $\gamma = \operatorname{tg} \alpha$ , где  $\alpha$  — угол наклона кривой почернения на пропорциональном участке. Чувствительность пленки характеризуется величиной, обратной продолжительности экспозиции, необходимой для получения такой плотности почернения, при которой градиент контрастности  $g = \frac{\Delta D}{\Delta H} = 1$ , где  $\Delta D$  — изменение плотности почернения при изменении продолжительности экспозиции на  $\Delta H$ . Для пленок, применяемых с усиливающими экранами, чувствительность

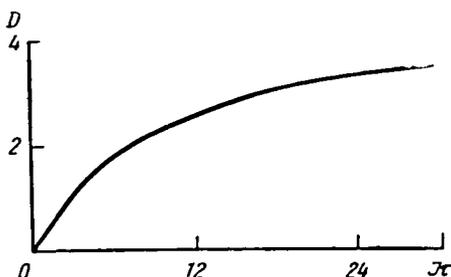


Рис. 31. Характеристическая кривая почернения эмульсии.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕНТГЕНОВСКИХ

Тип пленки	Разрешающая способность, линий на мм	Зернистость (размер зерен галлоид-серебра, мк)	Толщина эмульсии, мк	Спектр с $U=80$ кв			
				$D_0$	$S_{D=0,85}$	$S_{g=1}$	$\gamma$
РТ-1	68—73	Средняя (0,77—1,37)	20—21	0,10	50—60	80—100	3,5
РТ-2*	73—78	Средняя (1,38)	18—19	0,15	25	40	3,0
РТ-3	111	Средняя	21—22	0,15	20—30	35—45	>3,9
РТ-4	134	Очень малая	25—21	0,10	9—12	15—20	>3,5
РТ-5	178	Очень малая	15—16	0,05	3—5	6—10	>3,5

\* К. С. Богомолов, В. В. Зубенко, А. О. Кандыхчан, М. М. Уманский, Заводская лаборатория.  
 \*\* Применяют с усиливающими экранами: в этом случае для  $S_{D=0,85}=350$ ;  $\gamma=3,0$ .  
 Примечание. Пленку РТ-1 используют для структурного и спектрального анализов;

определяется по экспозиции, необходимой для получения почернения, на 0,85 превышающего почернение вуали  $D = D_0 + 0,85$ ; такая чувствительность обозначается  $S_{D=0,85}$ . Плотность почернения определяется поглощением рентгеновских лучей эмульсией пленки, поэтому она сильно зависит от длины волны падающего излучения — убывает с уменьшением длины волны излучения по закону  $D \approx \frac{1}{\lambda^3}$  и испытывает скачки при длинах волн, соответствующих краю поглощения брома ( $\lambda = 0,920 \text{ \AA}$ ) и серебра ( $\lambda = 0,487 \text{ \AA}$ ).

*Принципы конструкции микрофотометра*

Большинство современных микрофотометров измеряет изменение плотности почернения вдоль рентгенограммы с помощью фотоэлемента и связанного с ним гальванометра. Пленку помещают в каретке столика так, чтобы ее можно было перемещать относительно узкого пучка световых лучей постоянной интенсивности. Сквозь рентгенограмму, плотность почернения которой в разных участках различна, проходит различный по интенсивности пучок лучей. Этот световой пучок падает на фотоэлемент. Ток в цепи фотоэлемента измеряется зеркальным гальванометром. Для фокусировки пучка лучей, направляемых на пленку, применяют систему линз. Вторая система линз фокусирует пучок лучей, пропущенных пленкой, на щель фотоэлемента. Каретка с пленкой может двигаться от руки микровинтом, снабженным микрометрической головкой для отсчета сдвига пленки. В регистрирующих микрофотометрах движение каретки и запись соответствующих показаний гальванометра осуществляются автоматически.

Измерения почернения можно проводить с помощью простой или дифференциальной схем. В микрофотометрах прямого измерения интенсивность прошедшего рентгенограмму светового пучка измеряют по отклонению зеркала гальванометра.

Дифференциальные микрофотометры работают по принципу нуль-приборов. Два световых пучка от одного и того же источника света па-

ПЛЕНОК ДЛЯ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА\*

Чувствительность к монохроматическому излучению								
$\lambda_{Mo K\alpha} (0,71 \text{ \AA})$			$\lambda_{Cu K\alpha} (1,54 \text{ \AA})$			$\lambda_{Cr K\alpha} (2,23 \text{ \AA})$		
$S_{D=0,85}$	$S_{g=1}$	поглощение $K = \frac{I_0}{I_{прош}}$	$S_{D=0,85}$	$S_{g=1}$	поглощение $K = \frac{I_0}{I_{прош}}$	$S_{D=0,85}$	$S_{g=1}$	поглощение $K = \frac{I_0}{I_{прош}}$
100	100	1,24	100	100	2,3	100	100	8,3
38	38	1,12	41	40	1,7	59	57	3,9
32	30	1,24	35	35	2,5	53	50	13,2
19	18	—	22	20	—	—	—	—
9	8	1,22	9	9	2,0	—	—	—

рия, 1961, № 9, с. 131.

остальные пленки — для микрорентгенографии.

дают соответственно на рентгенограмму и на нейтральный серый клин переменной оптической плотности. Плотность участка клина непосредственно сопоставляют с плотностью участка рентгенограммы с помощью переключателя, направляющего прошедшие пучки на фотометр. Положение клина изменяется до полного уравнивания обоих прошедших пучков. Плотность почернения отсчитывают на клине. Дифференциальные микрометры свободны от ошибок, связанных с изменением светосилы осветителя.

*Масштабы фотометрирования*

Силу тока в цепи фотоэлемента регистрируют при микрофотометрировании в линейных и логарифмических масштабах. Отсчеты линейной шкалы пропорциональны интенсивности света  $L$ , прошедшего через фотометрируемый объект и падающего на фотоэлемент.

Показания логарифмической шкалы, равные  $\lg L$ , дают плотность  $D$  с точностью до постоянной, равной  $\lg L_0$ . Разность отсчетов логарифмической шкалы для двух участков дает разность их почернения. Если отброс для незасвеченного участка пленки (вуали) установить на нуль с помощью фильтров, то отброс шкалы для остальных участков пленки будет показывать абсолютное почернение.

В рентгеноструктурных работах, связанных с измерением интегральной интенсивности рентгеновских линий, удобно пользоваться именно логарифмической шкалой, непосредственно определяя относительные почернения (т. е. разность  $\lg L_i - \lg L_k$ ). С помощью этой же шкалы удобно определять абсолютные почернения и для каждой новой партии пленок строить характеристическую кривую эмульсии.

Для увеличения диапазона измеряемых почернений служат серые светофильтры. Они уменьшают световой поток, падающий на фотоэлемент, благодаря чему можно фотометрировать участки объекта, которые без фильтров дают отброс зеркала, выходящий за пределы отсчетной шкалы. Так как шкала отсчета логарифмическая, в области больших почернений деления чаще, чем в области малых почернений. Отсчет их поэтому менее удобен. Оптимальный участок отсчета 20—80.

В стандартном микрофотометре МФ-4 автоматическая регистрация осуществляется в линейном масштабе. Логарифмический масштаб можно использовать только при визуальной регистрации.

Автоматическая регистрация осуществляется фотографированием следа луча от зеркала гальванометра. Недостатком такой регистрации является следующее:

1. Запись тока на фотопластинку происходит в линейном масштабе. Для перехода к почернениям в этом случае надо каждую ординату пересчитать в логарифмический масштаб, что приводит к очень большим ошибкам.

2. Высота пика записываемой рентгеновской линии ограничена размером фотопластинки, на которую записывается кривая. На пластинке должны уместиться значения от 0 до  $L_0$ , поэтому слабые линии значительно возвышаются над фоном и площадь их трудно подсчитать с нужной точностью.

Для автоматической записи в логарифмическом масштабе в цепь фотоэлемента вводят логарифмический преобразователь тока, состоящий из диода, ток которого находится в экспоненциальной зависимости от напряжения. Напряжение усиливается и после усиления записывается на обычном потенциометре, движение ленты которого связывается с движением каретки, несущей фотометрируемую рентгенограмму. Потенциометрическая регистрация совершеннее фотографической не только вследствие возможности применения логарифмического масштаба, но и благодаря возможности применить большие увеличения.

#### **ОПТИЧЕСКАЯ СХЕМА МИКРОФОТОМЕТРА ПРЯМОГО ИЗМЕРЕНИЯ МФ-4**

Оптическая схема микрофотометра состоит из трех частей: фотометрической — для проектирования светового пучка, проходящего через фотометрируемый участок рентгенограммы на светочувствительный слой фотоэлемента; отсчетной — для проектирования шкалы на отсчетный экран, регистрирующей — для проектирования светового луча от зеркала гальванометра на регистрирующую пластинку.

Источником света для всех трех частей служит одна и та же лампа накаливания (в микрофотометре МФ-4 лампа напряжением 12 в, мощностью 30 вт).

#### *Фотометрическая часть*

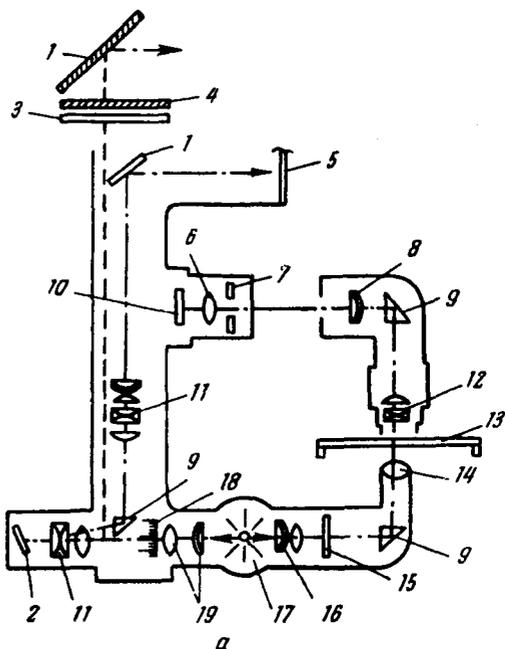
Свет от источника света (лампы) (рис. 32, а) проходит конденсатор и осветительную щель (образована зелеными стеклянными пластинками), прямоугольную призму и осветительный объектив, проектирующий изображение осветительной щели на эмульсионный слой рентгенограммы.

На исследуемой рентгенограмме получается изображение осветительной щели в виде ярко освещенной белой полосы, окруженной ослабленным зеленым полем. Эмульсионный слой рентгенограммы и полученное на нем изображение осветительной щели проектируются с помощью проектирующего объектива, призмы, сменных линз на наблюдательный экран с прямоугольным вырезом в центре.

Свет, пройдя через прямоугольный вырез, попадает на измерительную щель, которая вырезает ограниченный по ширине и высоте пучок лучей, соответствующий фотометрируемому участку объекта. Дальше свет проходит серый фильтр, круговой серый клин и попадает на фотоэлемент.

Рис. 32. Оптическая схема микрофотометра МФ-4:

*a* — фотометрическая часть; *б* — фоторегистрирующая часть; 1 — зеркало; 2 — зеркало гальванометра; 3 — цилиндрическая линза; 4 — фотопластинка; 5 — отсчетный экран; 6 — фокусирующая линза; 7 — измерительная щель; 8 — линза — насадка; 9 — призма; 10 — фотоэлемент; 11 — проектор; 12 — проектирующий объектив; 13 — предметный стол; 14 — осветительный объектив; 15 — фильтр зеленый; 16 — конденсор; 17 — источник света; 18 — шкала; 19 — конденсор шкалы; 20 — диафрагма; 21 — объектив; 22 — линза; пунктирные линии с точкой — ход луча при визуальной регистрации; пунктирные линии — ход луча при регистрации на фотопластинку

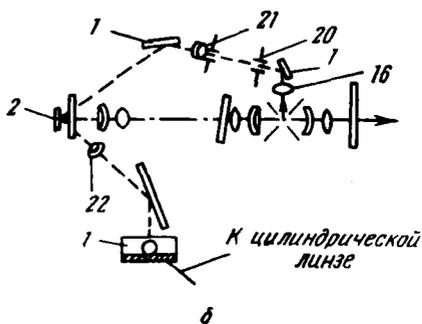


### Отсчетная часть

От лампы свет проходит конденсор, освещает шкалу, установленную в фокусе объектива, и, отразившись от зеркала гальванометра, проектирует увеличенное изображение шкалы через диафрагму на отсчетный матовый экран. В микрофотометре МФ-4 увеличение составляет 20 раз.

### Фоторегистрирующая часть

Пучок света от осветителя проектируется на регистрирующую фотопластинку (рис. 32, б). Величину отброса и контуры записываемых линий можно наблюдать на матовом стекле,двигаемом в пазах кассеты.



### Выбор оптимальных условий фотометрирования

Если одновременно фотометрируемый участок очень мал, то мало на нем будет и количество зерен  $AgBr$ , в том числе число зерен, в которых серебро находится в металлическом состоянии. Последнее может значительно отклоняться в ту и другую стороны от среднего значения. Ослабление интенсивности света на таком малом участке будет также отклоняться от средней величины. Поэтому фотометрическая кривая будет ломаной, неплавной.

Для получения плавной фотометрической кривой необходимо, чтобы на фотометрируемом участке помещалось достаточное для надежного усреднения число восстановленных зерен. Ясно, что в случае слабой, размытой линии размер этого участка должен быть большим, чем в случае интенсивной и узкой линии.

Указанными соображениями необходимо руководствоваться при выборе объективов и размеров измерительной щели при фотометрировании рентгенограмм.

**Выбор объективов.** Фотометрируемый объект (пленка) рассматривается в увеличенном виде на наблюдательном экране. Увеличение обеспечено верхним проектирующим объективом.

При измерении плотностей почернения рентгенограмм с широкими размытыми линиями следует применять объективы малых увеличений (в 6 раз), а для рентгенограмм с узкими резкими линиями — объективы с большим увеличением (в 12 раз и больше). Чем больше увеличение проектирующего объектива, тем меньше должно быть поле зрения и соответственно тем меньше осветительный объектив. Обычно при проектирующем объективе с увеличением 21 используют осветительный объектив  $10 \times 0,3$ . При меньших увеличениях применяют объектив  $0,2 \times 0,06$ .

**Выбор ширины и высоты измерительной щели.** Измерительная щель служит для ограничения размеров фотометрируемого участка объекта. Высота измерительной щели определяется формой рефлекса на рентгенограмме. Для рентгенограмм, снятых в камере диаметром 57,3 мм, высоту щели следует принимать равной около 1 мм.

Ширина измерительной щели определяется видом исследуемой рентгеновской линии и задачей исследования. Если исследуемая линия размыта или очень слаба, то лучше пользоваться широкой измерительной щелью с шириной от 0,1 до 0,2 мм и более, что позволяет получить достаточно плавную фотометрическую кривую. Для четких интенсивных линий ширина щели должна быть примерно 0,05 мм. Такая же ширина щели рекомендуется для исследований, связанных с изучением разрешения дублета или с изучением степени тетрагональности мартенсита.

Площадь щели может изменяться от 8 до 0,02 мм<sup>2</sup>.

**Выбор шага передвижения пленки.** Ширина измерительной щели связана с шагом передвижения пленки (шагом фотометрирования) зависимостью

$$i \geq \frac{l}{n}, \quad (3)$$

где  $i$  — шаг фотометрирования;  
 $l$  — ширина измерительной щели;  
 $n$  — увеличение объективов.

Если это неравенство не соблюдается и шаг фотометрирования  $i$  меньше истинного значения фотометрируемого участка  $\frac{l}{n}$ , то происходит наложение соседних фотометрируемых участков друг на друга. Это явление искажает форму фотометрической кривой, особенно в местах сопряжения рентгеновской линии с фоном. Для каждой ширины измерительной щели целесообразно заранее рассчитать минимальный шаг фотометрирования.

**Проверка абсолютной плотности почернения.** Перед фотометрированием следует проверить, не вышла ли плотность почернения исследуемой рентгеновской пленки из линейного участка характеристической кривой. Для этого устанавливают значение 0 логарифмической отсчетной шкалы на незасвеченном участке рентгеновской пленки (собственная вуаль пленки) с помощью специального кругового светофильтра.

Значения отброса шкалы, соответствующие абсолютным почернениям для одного и того же участка рентгеновской пленки, с изменением размеров измерительной щели будут оставаться постоянными, если для каждого размера измерительной щели предварительно установить 0 логарифмической шкалы на вуаль рентгеновской пленки.

Если в результате проверки абсолютные плотности почернения фона и самой темной рентгеновской линии будут находиться между зна-



чениями 0,2 и 0,9, то можно считать, что рентгенограмма по оптическим плотностям почернения соответствует прямолинейному участку<sup>1</sup>.

Если устанавливать значение «0» на «воздух», то значения абсолютных почернений, соответствующих прямолинейному участку характеристической кривой эмульсии, сместятся соответственно до 0,3 и 1,0—1,1.

*Порядок включения и регулировка микрофотометра МФ-4 (рис. 33)*

*При визуальной регистрации*

1. Включить городскую сеть и кнопочный включатель на стабилизаторе.

2. Поместить рентгенограмму между двумя тщательно протертыми стеклами, скрепить ее двумя зажимами и положить на предметный столик.

3. Установить размеры измерительной щели с помощью ограничителя 1 и барабана 2.

4. Сфокусировать изображение объекта винтом 3.

5. Сфокусировать осветительную щель маховичком, расположенным с правой стороны микрофотометра; проследить, чтобы измерительная щель оставалась посередине осветительной и была несколько уже ее.

6. Подвести под измерительную щель незаосвещенный участок пленки и установить с помощью рукоятки 4 на положение 0 (нуль) логарифмическую шкалу.

7. Проверить, не выходит ли значение абсолютного почернения максимально черного участка пленки за пределы 0,9—1,0.

8. Подвести под измерительную щель исследуемый участок рентгенограммы вручную винтом 5 так, чтобы измеряемая линия не доходила до щели на 5—6 мм.

9. Определить шаг фотометрирования, исходя из выбранного увеличения и ширины щели.

10. Приступить к измерениям, вращая микровинт 6 на величину шага, и измерять после каждого перемещения плотность  $D$  почернения.

*При автоматической регистрации по логарифмической шкале*

1. Установить щели и 0 шкалы, проверить интервал почернения и установить исследуемый участок рентгенограммы.

<sup>1</sup> Для определения абсолютной плотности почернения с учетом втулки рентгеновской пленки 0 логарифмической шкалы следует ставить на «воздух», т. е. не на пленку, а рядом с ней на стекло.

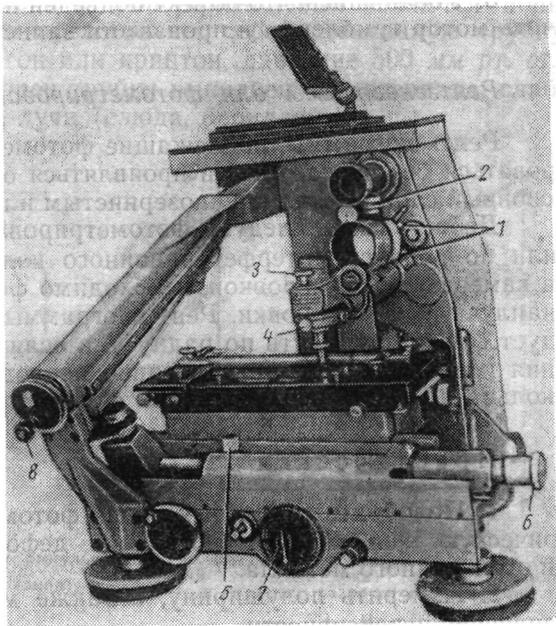


Рис. 33. Микрофотометр МФ-4

2. Выбрать масштаб и скорость записи, учитывая характер и величину рентгенограммы. Для установки масштаба освободить винт 7, переместить в требуемое положение маховичком 8 опорный ролик и закрепить снова винт. Для установки скорости поворачивать штифт редуктора по часовой стрелке до упора, установить на требуемую скорость индекс на шкале поворотом маховичка редуктора и вывернуть штифт.

3. Убедившись, что объект подведен под измерительную щель, включить мотор тумблером и произвести запись.

### *Рентгенограммы для фотометрирования и обработка результатов*

Рентгенограммы, подлежащие фотометрированию, должны экспонироваться без передержек и проявляться особо тщательно, чтобы эмульсионный слой не стал крупнозернистым и не был поврежден.

Дебаграммы следует фотометрировать по средней линии пленки или по радиусу интерференционного кольца. Рентгенограммы, снятые в камерах с фокусировкой, необходимо фотометрировать в направлении наилучшей фокусировки. Рентгенограммы, снятые в камере КРОС, следует фотометрировать по радиусу, а если съемка проходила без вращения пленки, то фотометрирование проводят в одном и том же месте кольца для устранения влияния фокуса трубки на ширину линии.

### Практическая часть

1. Подобрать режим и условия фотометрирования и снять фотометрическую кривую рентгенограммы деформированного (состаренного) и отожженного металла.

2. Измерить полуширину, а также максимальное и интегральное значения интенсивности.

### ЛИТЕРАТУРА

Рентгенография в физическом металловедении. Металлургиздат, 1961, с. 121—138.

### РАБОТА 4

### **РЕНТГЕНОВСКИЙ ДИФРАКТОМЕТР**

Регистрация дифракционной картины с применением в качестве детектора ионизационного или сцинтилляционного счетчика имеет ряд преимуществ по сравнению с фотографической регистрацией.

Это — быстрота получения рентгенограммы для фазового и других видов анализа и более простой ее расчет, возможность простого и точного определения интегральной интенсивности линий и диффузного фона, более точное и быстрое определение ориентировки монокристаллов, построение количественных полюсных фигур.

Поэтому рентгеновские дифрактометры получили широкое распространение<sup>1</sup>.

Отечественной промышленностью выпускаются два типа дифрактометров общего назначения: УРС-50ИМ и ДРОН-1.

<sup>1</sup> Преимущество фотометода по сравнению с дифрактометрическим методом состоит в возможности получения пространственного распределения дифрагированного излучения; это определяет специфику применения указанных методов. Применимость дифрактометров для решения определенных задач рентгеноструктурного анализа показана в табл. 4 работы № 2.

В первом в качестве детектора рентгеновского излучения используется счетчик Гейгера — Мюллера, во втором — сцинтилляционный или пропорциональный счетчик с амплитудной дискриминацией.

### КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДЕТЕКТОРОВ ИЗЛУЧЕНИЯ

Счетчики Гейгера—Мюллера и пропорциональный являются ионизационными. Корпус счетчика представляет собой стеклянную трубку, содержащую газ (обычно аргон или криптон, давление 500 мм рт. ст.) и два электрода (рис. 34). Торцы трубки выполнены из материала, слабо поглощающего рентгеновские лучи (слода, бериллий и т. п.).

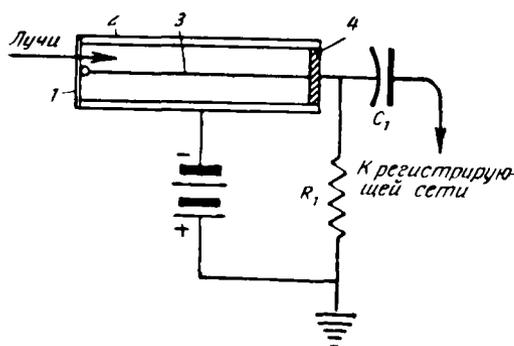


Рис. 34. Схема ионизационного счетчика импульсов:  
1 — окно; 2 — катод; 3 — проволока (анод);  
4 — изолятор

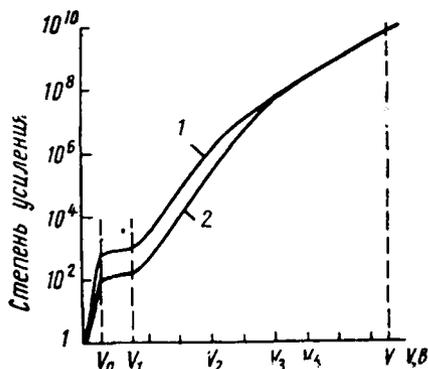


Рис. 35. Зависимость ионизации газа (степени усиления тока) от приложенной к счетчику разности потенциалов:

1 —  $MoK_{\alpha}$ ; 2 —  $CnK_{\alpha}$

Кванты рентгеновского излучения, попадая в счетчик, вызывают ионизацию газа; образовавшиеся ионы (при наличии разности потенциалов между электродами) создадут импульс тока, продолжительность которого определяется временем разряда.

При разности потенциалов, равной примерно 200 в, все ионы попадают на электрод, и счетчик работает в режиме ионизационной камеры (режим  $V_0—V_1$ , рис. 35).

Однако проводить измерения в этом режиме сложно ввиду малой величины тока ( $\sim 10^{-12}$  а) и низкой чувствительности детектора.

При разности потенциалов 600—900 в ( $V_1—V_2$ ) скорость электронов возрастает настолько, что наступает вторичная лавинная ионизация, импульс тока усиливается; но эта лавина ограничена небольшим участком нити счетчика и поэтому быстро затухает. Малое «мертвое время» счетчика дает возможность регистрировать до  $5 \cdot 10^5$  имп/сек.

Величина импульса тока при этом составляет примерно  $10^{-7}$  а и пропорциональна энергии рентгеновского кванта. Поэтому ионизационные счетчики, работающие в таком режиме, называют пропорциональными.

Если в регистрирующую цепь такого счетчика ввести устройство, пропускающее импульсы только определенной амплитуды (амплитудный дискриминатор), то счетчик будет регистрировать излучение определенной длины волны.

Если разность потенциалов превысит  $V_3$ , то вторичный лавинный разряд распространится по всей нити. Счетчик будет работать в режиме счетчика Гейгера — Мюллера. Величина импульса уже не будет зави-

сеть от энергии кванта, но возрастет до  $10^{-3}$  а, что значительно упростит его регистрацию. Это же обстоятельство увеличит «мертвое время» счетчика, что уменьшит максимальную скорость счета до  $5 \cdot 10^3$  имп/сек.

Для гашения лавинного разряда в счетчик Гейгера — Мюллера вводят небольшое количество тяжелых органических молекул (гасящие добавки), обычно метилалы.

Следует иметь в виду, что скорость счета в счетчике Гейгера — Мюллера зависит от напряжения на электродах (рис. 36). Начиная с напряжения  $V_1$  (потенциал зажигания) в счетчике возникает лавинный разряд при попадании рентгеновского кванта. Однако регистрируется лишь малая часть квантов. В интервале  $V_1 - V_2$  скорость счета (количество квантов, регистрируемых в единицу времени, при постоянной интенсивности источника) увеличивается. Начиная с напряжения  $V_2$  и до  $V_3$  скорость счета почти не изменяется. Этот участок называется «плато».

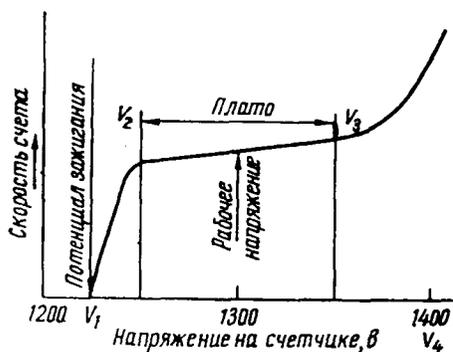


Рис. 36. Характеристическая кривая счетчика Гейгера — Мюллера

счетчика» и имеет протяженность 100—200 в.

При повышении напряжения выше  $V_4$  наступает самостоятельный разряд: лавина электронов, образованных многократной ионизацией и «холодной» эмиссией, образует постоянный ток, не зависящий от наличия рентгеновских лучей. Счетчик быстро выходит из строя.

Поэтому рабочее напряжение счетчика  $V_{\text{раб}} \approx \frac{V_2 + V_3}{2}$ .

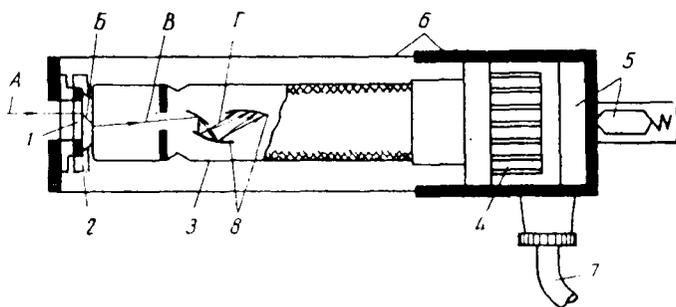


Рис. 37. Сцинтилляционный счетчик:

1 — кристалл NaTl (Tl, Fe); 2 — герметическая упаковка; 3 — фотоумножитель; 4 — делитель напряжения; 5 — катодный повторитель; 6 — светонепроницаемый кожух; 7 — соединительный кабель; 8 — диоды ФЭУ; А — рентгеновский квант; В — фотоны; Г — вторичные электроны

При этом небольшое изменение напряжения на электродах практически не изменяет скорость счета, т. е. измеряемую интенсивность.

Следовательно, перед началом работы на счетчике необходимо определить протяженность и наклон плато, изменяя напряжение на счетчике от  $V_1$  до  $V_4$  и регистрируя при этом интенсивность рентгеновского излучения.

Такую проверку, следует проводить периодически и для работающих счетчиков, так как по мере старения (разложения гасящей добавки)

положение и наклон плато изменяются. Счетчики с наклоном плато, большим, чем 10% на 100 в, и протяженностью плато менее 50 в непригодны для работы в дифрактометрах.

Срок службы счетчиков Гейгера — Мюллера составляет примерно  $10^8$  импульсов, а пропорциональных —  $10^{12}$  импульсов.

Сцинтилляционный счетчик имеет практически неограниченный срок службы.

Он состоит из кристалла-сцинтиллятора и фотоэлектронного умножителя — ФЭУ (рис. 37).

Рентгеновские кванты, попадая на сцинтиллятор (кристалл натрия, активированный таллием), вызывают в нем вспышки — сцинтилляции видимого света. Количество этих вспышек пропорционально энергии рентгеновского кванта. Вспышки улавливаются фотокатодом ФЭУ, который в результате фотоэффекта испускает электроны.

Этот ток усиливается диодами ФЭУ примерно до  $10^{-6}$  а.

Так как фототок диода ФЭУ пропорционален количеству вспышек на кристалле, то величина импульса тока на выходе пропорциональна энергии рентгеновского кванта. Поэтому, применяя амплитудный дискриминатор, можно с помощью сцинтилляционного счетчика регистрировать излучение только определенной длины волны. «Мертвое время» счетчика мало и определяется временем высвечивания кристалла. Поэтому с его помощью можно измерять интенсивность до  $5 \cdot 10^5$  имп/сек.

Важное преимущество сцинтилляционного счетчика — высокая эффективность при регистрации жесткого излучения.

Основные характеристики некоторых счетчиков, применяемых в УРС-501М и ДРОН-1, приведены в таблице.

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЧЕТЧИКОВ

Тип счетчика	Наполнение	Материал входного окна	$U_{\text{раб}}, \text{ в}$	Эффективность по $\text{SiK}\alpha$ , %	Энергетическое разрешение по $\text{SiK}\alpha$ , %	$T_M$ , мксек	Собственный фон, имп/мин	Срок службы, импульсы
МСТР-4	Ag+15% метилаля	Слюда толщиной 20 мкм	1400—1500	35—50	—	150—250	15	$10^8$
СРП-11	Ag+10% $\text{CH}_4$	Бериллий	1800—2200	70	20	1—2	2—5*2	$10^{12}$
СРС-1-0*1	—	—	600—1000	96	60	1—2	5—20*2	Неограниченный

\*1 Использован кристалл NaI(Fe) и ФЭУ35А.  
\*2 С амплитудной дискриминацией.

### ДИФРАКТОМЕТР УРС-501М С ИОНИЗАЦИОННОЙ РЕГИСТРАЦИЕЙ

#### Принцип действия

Ход рентгеновских лучей в дифрактометре показан на рис. 38. Из окна рентгеновской трубки лучи проходят через две ограничительные диафрагмы — щели и попадают на образец, расположенный на оси гониометрического устройства ГУР-4.

Ось гониометра вертикальна и проходит через центр окружности, лежащей в горизонтальной плоскости. По этой окружности перемещается

счетчик квантов, работающий в режиме счетчика Гейгера — Мюллера. Угловая скорость перемещения счетчика вдвое больше скорости поворота образца, поэтому дифрагировавшие лучи всегда попадают в детектор.

Лучи, расходящиеся из точечного фокуса трубки, фокусируются на входной диафрагме счетчика, так как фокус, центр плоскости образца и входная щель счетчика находятся на одной окружности, расположенной в горизонтальной плоскости, расстояние фокус — ось гониометра (плоскость образца) и ось гониометра — входная щель счетчика равны между собой. Это — схема фокусировки по Брэггу — Брентано.

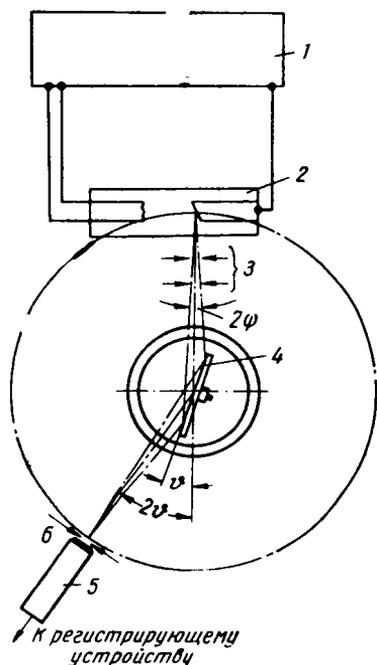


Рис. 38. Оптическая схема ионизационной установки:

1 — генераторное устройство; 2 — трубка; 3 — диафрагма первичного пучка; 4 — образец; 5 — счетчик; 6 — диафрагма счетчика

Возбуждаемые в счетчике импульсы тока преобразуются в импульсы напряжения, усиливаются в блоке РЖ (рис. 39) и поступают по кабелю на вход пересчетного прибора ПС-64 М-1.

В первом каскаде этого блока различные по длительности, форме и амплитуде импульсы формируются в очень короткие (порядка 50 мксек) прямоугольные импульсы напряжения одинаковой амплитуды. После этого каждый импульс идет по двум путям: к пересчетному устройству и к измерителю скорости счета.

Каждый из шести каскадов пересчетного устройства пропускает лишь один из двух импульсов, поступивших на его вход. Они соединены последовательно, поэтому на выходе можно по желанию иметь один импульс из 1, 4, 16 и 64 импульсов, поступивших на вход. Импульс с соответствующего пересчетного каскада подается после преобразования на вход электромеханического счетчика. Уменьшение числа импульсов на его входе необходимо, так как максимальная скорость счета электромеханического счетчика 100 имп/сек, а счетчика Гейгера — Мюллера  $5 \cdot 10^3$  имп/сек.

Пересчетный прибор может регистрировать количество импульсов, набранных за определенное время; реле времени автоматически отключит пересчетный блок по истечении заданного времени: 16, 32, 64 или 128 сек.

Импульсы, поступающие на вход измерителя скорости счета (часть блока РЕ-1), нормализуются по длительности и амплитуде и подаются на интегрирующую схему, представляющую реостатно-емкостной контур. Разность потенциалов на конденсаторе контура пропорциональна среднему значению числа импульсов, поступивших на вход схемы, поэтому измеряющий ее ламповый вольтметр проградуирован в импульсах в секунду.

Значение этой разности потенциалов подается также на самопишущий потенциометр ЭПП-09.

При работе с пересчетной или интегрирующей схемой счетчик и образец могут вращаться вручную. При работе с ЭПП-09 вращение образца и счетчика осуществляется от электромотора и может меняться в



ставки, приставки для анализа монокристаллов и т. д.). На гониометре могут размещаться приспособления для монохроматизации первичного и дифрагированного излучений. Он может разворачиваться на плите на угол от  $+40$  до  $-30^\circ$ .

*Измерительный шкаф.* В нем расположены:

- 1) стабилизатор напряжения СН-1;
- 2) пересчетный блок ПС-64М-1 с электромеханическим счетчиком 37, реле времени и схемой отметчика углов;

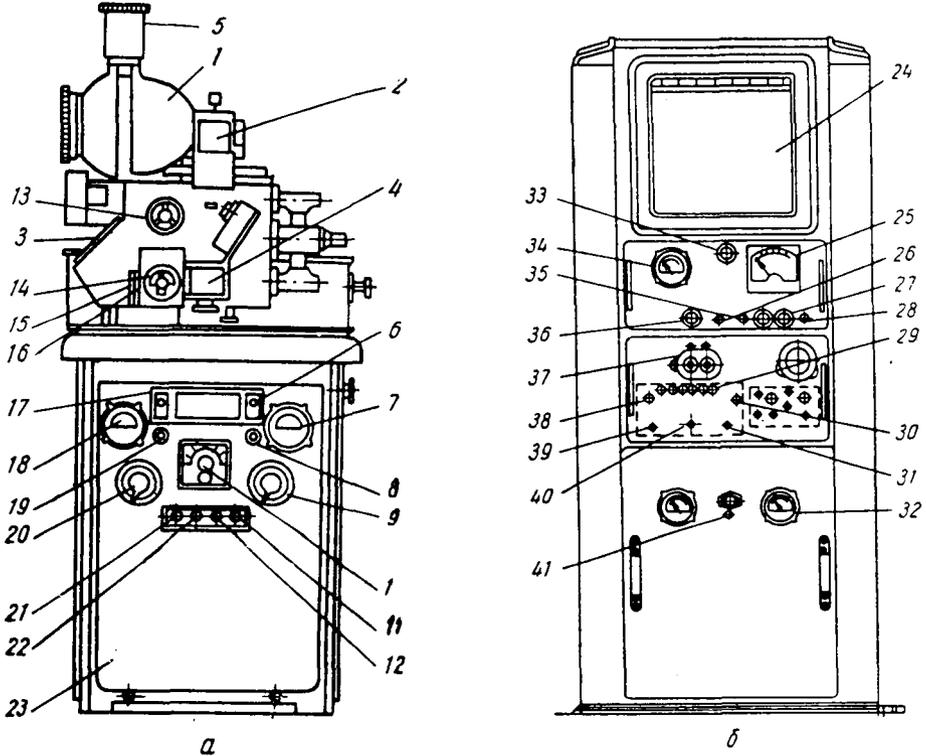


Рис. 40. Установка УРС-50 ИМ:

а — оперативный стол; б — шкаф с измерительной аппаратурой

- 3) блок РЕ-1 (интегрирующая схема и питание счетчика квантов);
- 4) самопишущий потенциометр типа ЭПП-09 (24).

#### Технические данные

1. Пределы поворота счетчика от  $+100$  до  $-165^\circ$ .
2. Максимальная ошибка измерения интенсивности рентгеновских лучей при колебании напряжения сети в пределах от  $-15$  до  $+5\%$  от номинального значения:
  - а) пересчетной схемой  $\pm 3\%$ ;
  - б) ламповым вольтметром и самопишущим прибором  $\pm 6\%$ .
3. Максимальная измеряемая интенсивность до  $1000$  *имп/сек* (пересчетной схемой до  $5000$  *имп/сек*).
4. Радиус гониометра (расстояние от образца до входной щели счетчика) составляет  $160$  *мм*.
5. В дифрактометре используют рентгеновскую трубку БСВ-6 с линейчатым фокусом  $6 \times 2,5$  *мм*. Проекция фокуса в направлении рабочего пучка  $0,3 \times 2,5$  *мм*.



6. Аппарат имеет стабилизатор напряжения и стабилизатор анодного тока.

7. Рентгеновская трубка питается высоким напряжением до 50 кВ с пульсацией около 4%. Сила тока, проходящего через трубку, составляет до 12 мА.

8. Регулировка напряжения ступенчатая; регулировку проводят с помощью автотрансформатора. Имеются два предела регулировки напряжения: 35 и 50 кВ.

### *Последовательность включения дифрактометра УРС-50ИМ*

1. Включить рубильник. При этом включается стабилизатор СН-1, загорается зеленая лампочка 41 и отклоняется стрелка вольтметра 32 (рис. 40).

2. Включить рентгеновский аппарат поворотом из положения «включено» в третье положение рукоятки коррекции напряжения 20.

Стрелка вольтметра 18 устанавливается на красной черте. Загораются зеленые лампочки на сигнальной головке 5 и на пульте 19. Одновременно загораются лампочки 21 и 22 предела регулировки напряжения (до 50 или 35 кВ) и «нет подачи воды».

3. Включить водяное охлаждение поворотом крана. При достаточном напоре воды гаснет лампочка «нет подачи воды» и загорается лампочка 11 «готов к пуску».

4. Включить высокое напряжение нажатием кнопки 6 «Пуск». При этом загорается красная лампочка 8 на пульте и сигнальной головке 5, лампочка «готов к пуску» 11 гаснет.

5. Установить требуемое напряжение с помощью коммутатора 9, регулировки напряжения, руководствуясь данными номограммы, установленной на щитке.

6. Установить рабочий ток вначале грубо с помощью реостата 10, а потом точно с помощью миллиреостата 7.

Рентгеновский аппарат выключают в обратном порядке, начиная с кнопки 17 «стоп». Предварительно необходимо вернуть коммутатор регулировки напряжения в первое (пусковое) положение, а рукоятку регулировки тока — в исходное положение.

7. Включить пересчетную и интегрирующую схемы, а также потенциометр 24 поворотом рукояток 39 и 26 «сеть» на соответствующих пультах. При этом загораются зеленые лампочки 38 и 36. При включении стрелка вольтметра 25 уходит до конца шкалы, а затем возвращается на нуль, что контролируется включением рычажка 27 («установка нуля») и переменным сопротивлением 28. После проверки нуля рычажок возвращается в положение «работа».

Установить на вольтметре 34 потенциометрическим сопротивлением 35 напряжение 1300—1500 в. Включение в работу всей пересчетной схемы, а вместе с ней и интегрирующей схемы проводят рычажком 31 («пуск») при одном из включенных каскадов пересчета 40. При этом установка начинается считать натуральный фон и вспыхивает индикаторная лампа 4.

Отсчитанное число импульсов определяют по сумме показаний механического счетчика 37, умноженной на коэффициент пересчета, и показаний индикаторных ламп 29. Перед каждым новым отсчетом необходимо проводить сброс отсчитанного числа импульсов тумблером сброса 30.

8. Включение гониометра в сеть происходит одновременно с включением рентгеновского аппарата. Держатель образца и счетчик могут вращаться независимо или синхронно вручную рукоятками 13 и 14 или

автоматически. Для синхронизации необходимо закрепить винт фиксатора рукоятки 14.

Выбранная скорость вращения устанавливается согласно имеющейся на гониометре таблице с помощью барабана 15 и рукоятки 16.

9. После смены рентгеновской трубки и для точного измерения местоположения линии установка должна быть тщательно юстирована. Прежде всего необходимо добиться (наблюдая на флюоресцирующем экране), чтобы пучок рентгеновских лучей прошел через две щели 3 (см. рис. 38) (размер 0,1 мм). Затем следует, поворачивая гониометр, добиться, чтобы пучок проходил через ось гониометра. Ось вращения образца при изменении угла  $\vartheta$  должна совпадать с осью гониометра.

После этого необходимо найти максимум интенсивности первичного пучка по прямопоказывающему вольтметру.

Если при этом положение счетчика не соответствует нулевому показанию шкалы гониометра, то перемещением щели счетчика вывести его на ноль.

10. Проверку пересчетной схемы и интегрирующей схемы проводить переключением переключателя в положение «проверка». При этом на вход пересчетной схемы подаются импульсы с частотой 50 гц.

### *Выбор оптимальных условий съемки*

1. Установить держатель образца, соответствующий характеру работы и размерам образца.

2. Подобрать размеры рабочих щелей, исходя из конкретных задач опыта. Так, если необходимо высокое разрешение, то целесообразно устанавливать узкие щели (0,25 или 0,5 мм) и ограничивать размер пучка по высоте (до 8—10 мм на образце). Для того, чтобы получить пучок, близкий к параллельному, следует пользоваться входными щелями одинаковой ширины. Если использовать расходящийся пучок, то первая от трубки щель должна быть меньше второй. Обратное соотношение размеров входных щелей лишь ухудшает геометрию съемки.

Размер щели на счетчике должен быть не меньше горизонтальной проекции фокуса (0,25 мм). Меньшая щель только уменьшает светосилу, но не улучшает разрешения. Если удовлетворяет малое разрешение, но требуется увеличение интенсивности (например, при определении интегральной интенсивности), размеры щелей можно значительно увеличить (2,0; 2,0; 1,0).

3. Скорость перемещения счетчика выбирают также в зависимости от целей работы. Для точных определений формы и местоположения линий необходимо выбирать минимальную скорость вращения счетчика. Приблизительно можно принять, что за время усреднения (постоянная времени) счетчик сместится на ширину входной щели счетчика.

При прецизионном определении периода решетки следует снимать линию дважды: при движении счетчика в сторону больших и в сторону малых углов  $\vartheta$ , а затем усреднять полученные результаты:

$$2\vartheta_{\text{ср}} = \frac{2\vartheta_{\text{пр}} + 2\vartheta_{\text{обр}}}{2}$$

Если максимум интенсивности первичного пучка не совпадает с нулевым положением счетчика, то необходимо в измеренное значение  $2\vartheta$  внести соответствующую поправку.

4. При измерении интегральной интенсивности по площади под интерференционной кривой важно правильно установить уровень фона,

который должен записываться на достаточно большом угловом расстоянии по обе стороны от максимума линии.

5. Для определения интенсивности, формы и ширины линии следует записывать кривые так, чтобы интенсивность максимума не выходила за пределы 300—350 *имп/сек*. В противном случае кривые распределения интенсивности будут искажены из-за просчетов в счетчике в связи с большой величиной мертвого времени.

### **ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИФРАКТОМЕТРА ДРОН-1**

Как было отмечено, дифрактометр ДРОН-1 имеет сцинтилляционный счетчик с амплитудной дискриминацией. Кроме того, в отличие от УРС-50ИМ ДРОН-1 обеспечивает возможность съемки рентгенограммы «по точкам» автоматическим перемещением счетчика на 1; 0,1 или 0,01° с одновременной записью зарегистрированной интенсивности на пишущей машинке.

На дифрактометре установлен гониометр ГУР-5, который обеспечивает вращение счетчика со скоростями от 1/32 до 16 *град/мин*. Возможно использование щелей Соллера<sup>1</sup> для уменьшения вертикальной расходимости пучка.

Пределы углов поворота счетчика от +90 до —168°. Максимальная измеряемая интенсивность до  $5 \cdot 10^4$  *имп/сек*. Радиус гониометра составляет 180 *мм*. В дифрактометре применяют трубки БСВ-8, БСВ-9 и БСВ-10, мощность которых в два-три раза выше, чем у трубки БСВ-6, а фокус более острый<sup>2</sup>.

### **Практическая часть**

1. Ознакомиться с устройством дифрактометра и расположением его отдельных частей.

2. Освоить технику работы на дифрактометре и методику регистрации интенсивности при съемке «по точкам» с использованием электромеханического счетчика и при потенциометрической записи.

3. Подобрать режим работы (щели, скорость вращения счетчика и скорость движения ленты ЭПП-09) для конкретной цели исследования и снять дифрактограмму для качественного фазового анализа.

<sup>1</sup> Щели Соллера — стопка тонких мегаллических листков, расположенных на малом одинаковом расстоянии друг от друга.

<sup>2</sup> Подробно рентгеновские трубки для дифрактометров описаны в работе № 1.

### **ЛИТЕРАТУРА**

Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. Физматгиз, 1963.  
Рентгенография в физическом металловедении. Metallurgizdat, 1961, с. 11—31.  
Уманский М. М. Аппаратура рентгеноструктурных исследований. Физматгиз, 1960.

# РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ

## РАЗДЕЛ I

### ПОЛУЧЕНИЕ И СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ ХОД РАСЧЕТА РЕНТГЕНОГРАММ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ

#### РАБОТА 5

#### ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

*Образцы для съемки с фотографической регистрацией*

*Образцы для камер Дебая (схемы 1—3, стр. 31)* изготавливают из пластичных материалов протяжкой их в проволоку диаметром 0,2—1,0 мм, а также обточкой на токарном станке или выпиливанием напильником вручную. Если в проволочном образце при его волочении возникла текстура, не являющаяся целью исследования и мешающая его проведению, то ее следует устранить отжигом.

После обработки поверхностный слой образца следует стравить, так как дебаевские кольца на рентгенограммах сильно деформированных металлов получаются размытыми.

При грубых видах обработки (обдирка, сверловка) относительно мягких материалов непосредственные исследования поверхностного слоя становятся невозможными. Толщина деформированного слоя составляет 0,2—0,3 мм, поэтому для его удаления требуется глубокое травление.

При съемке образцов, имеющих крупнокристаллическую структуру, получаются кольца, состоящие из отдельных точек-рефлексов, что мешает точно промерить рентгенограмму. Если размеры зерен не превышают 100—500 мкм, можно избавиться от пунктирности линий, вращая объект вокруг его оси. Это объясняется тем, что при съемке подвижного образца в создании дифракционной картины участвует большее число кристаллитов.

Монолитные образцы в форме шлифов изготавливают из исследуемого материала обычными механическими способами и перед съемкой подвергают электролитической полировке для снятия наклепа. Удобные размеры 10×10×4 мм.

Образцы в форме столбиков из порошка готовят измельчением материала в порошок и последующим прессованием в капилляр или наклеиванием на стеклянную нить.

Если материал состоит из крупных кристаллитов, то он может быть легко раздроблен в агатовой ступке. Металлы и сплавы обычно из-за высокой вязкости такой обработке не поддаются, но их можно измельчить тонким напильником.

Возникающие при обработке деформации должны быть устранены отжигом в вакууме.

Изготовленный порошок следует просеять через сито. Наиболее четкие и качественные рентгенограммы получаются, если применять сито от 100 до 350 меш\*.

В процессе съемки образец в форме цилиндра равномерно вращается вокруг оси в течение всего периода экспозиции.

Одной из наиболее распространенных и важных задач рентгеноструктурного анализа является изучение химических соединений, присутствующих в сталях и сплавах (карбидов, нитридов, интерметаллидов и т. д.), так как от количества, формы и состава этих дисперсных фаз зависят многие свойства сплавов. Однако ввиду незначительных количеств таких фаз и сложности их структуры по сравнению с основными компонентами сплавов, выявление и определение кристаллической природы этих фаз в большинстве случаев возможно лишь при условии их выделения из сплава.

В качестве примера рассмотрим способ определения цементита в стали, для которого широко применяют методику, приведенную ниже.

Поверхность образца тщательно очищают на наждачном камне, снимая слой толщиной не менее 0,5 мм. Очищенный образец протравливают в 3%-ной азотной кислоте и промывают в спирте, после чего подвергают электролитическому растворению.

В качестве анода применяют исследуемые образцы, а в качестве катода — железную сетку, свернутую в виде цилиндра. Электролитом служит 1-н. раствор KCl + 0,5%-ный раствор лимонной кислоты. Хороший результат дает также раствор соляной кислоты (0,5-н.). Плотность тока не должна превышать 0,03 а/см<sup>2</sup>. Для предохранения карбидного осадка от загрязнения образцы помещают в мешочки, изготовленные из кальки или коллодия.

После электролиза образцы осторожно извлекают из мешочков, промывают спиртом и переносят в сосуд с чистой водой, где под водой при помощи ланцета с них счищают карбидный порошок. Через 10—15 мин, когда весь порошок осядет на дне сосуда, воду из сосуда выливают, а карбидный порошок высушивают и из сухого порошка приготавливают образец.

Методика электролитического выделения других фаз кратко изложена в табл. 52 приложений.

Для изготовления столбика существует несколько способов:

1) порошок продавливают сквозь капилляр диаметром 0,5 мм и при этом спрессовывают; в случае надобности отверстие капилляра, через которое выдавливается столбик, смачивают коллодием, цапонлаком, каннадским бальзамом или другими склеивающими веществами;

2) порошок приклеивают к очень тонкой стеклянной нити теми же веществами, для чего отрезок нити длиной 10 см погружают на 15—20 мм в цапонлак, затем — в порошок и осторожно обкатывают на кальке; свободный от порошка конец нити обламывают перед установкой в камеру;

3) порошок всыпают в жидкий коллодий или цапонлак и скатывают столбик из получившейся при этом тестообразной массы между двумя

---

\* Согласно ГОСТ 3584—53, это соответствует ситам с квадратными отверстиями со стороной квадрата, равной соответственно от 150 до 42 мкм. Если образец содержит хрупкие и вязкие фазы одновременно, то просев может привести к обогащению просеянной фракции хрупкой составляющей. В этом случае целесообразно снимать образцы из непросеянного порошка.

стеклянными пластинками (целесообразно для гигроскопичных материалов);

4) порошком набивают коллоидный мешочек или тонкостенную стеклянную трубочку (не толще 0,1 мм).

Особенно удобны для хранения и для замеров, требуемых при внесении поправок, образцы, спрессованные через капилляр. В процессе съемки клеящее вещество само рассеивает рентгеновские лучи и дополнительно вуалирует пленку. Особенно велика вуаль в случае применения последнего, четвертого, способа. В данном случае эффектом от наружного мешочка или трубочки можно пренебречь при съемке относительно тяжелых элементов ( $z > 20$ ).

Фон на рентгенограмме оказывается тем плотнее, чем больше связующего клея. Поэтому при съемке карбидного осадка следует готовить образцы с минимальным количеством связки и устанавливать их в камере вертикально во избежание осыпи или изгиба. Дополнительное механическое измельчение осадка не всегда целесообразно, так как это может привести к деформационному распаду некоторых, в особенности метастабильных фаз. Продолжительное хранение осадков нежелательно, так как они весьма чувствительны к окислению.

*Образцы для фокусирующей съемки в цилиндрических камерах (схемы б а и б).* Образцы изготавливают наклеиванием порошка на аморфную слабопоглощающую колодку (органическое стекло) соответствующего радиуса. Для снижения фона порошок можно подпрессовать к колодке. Для вязких материалов съемку можно проводить от фольги, обжатой по форме колодки.

*Плоские шлифы* подготавливают для съемки по схемам 4 и 7 (с. 41) с помощью электролитического травления для снятия деформированного слоя. При съемке на просвет образцы должны электролитически утоньшаться до тонкой фольги. Для получения сплошных линий от крупнокристаллических образцов следует вращать образец и пленку.

### *Образцы для съемки на дифрактометре*

*Порошковые образцы.* Порошок может быть смешан со слабо поглощающей и слабо рассеивающей связкой; эту смесь помещают в стандартные кюветы; если частицы порошка равноосны и порошок не склонен к образованию текстуры, поверхность образца можно выровнить на плоском стекле, на которое нанесен слой сухого исследуемого порошка. Если частицы не равноосны (пластины, волокна, иглы) и при изготовлении образца возможно образование текстуры (это неизбежно приведет к искажению интенсивностей линий), излишки материала из кюветы следует убирать не уплотнением, а снимать их при помощи лезвия. Размеры кристаллов при этом должны быть возможно меньшими, а глубина кюветы — большей. Поскольку текстура возникает главным образом в тонком поверхностном слое, для увеличения глубины материала, участвующего в дифракции (а значит, относительного уменьшения ошибки, связанной со структурой поверхностного слоя), сильно поглощающий образец рационально разбавлять слабо поглощающей средой.

В качестве образцов в ряде случаев можно применять прессованные из порошка таблетки.

*Монолитные образцы* тщательно полируют химически или электролитически, наклеивают на пластилин в кюветы или стандартные кольца-держатели. Необходимо следить, чтобы пучок рентгеновских лучей не попадал на пластилин, который дает собственную дифракционную картину, особенно интенсивную в области малых углов.

## Практическая часть

Выбрать методику изготовления образца в соответствии с задачей и материалом исследования (см. работу № 2) и изготовить образец.

### ЛИТЕРАТУРА

Рентгенография в физическом металловедении. Металлургиздат, 1961, с. 59—66, 276—301.

### РАБОТА 6

## УСТАНОВЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВА ПО ДАННЫМ О МЕЖПЛОСКОСТНЫХ РАССТОЯНИЯХ

### (АТЛАС, 1—7)

Каждая фаза обладает своей кристаллической решеткой. Семейства атомных плоскостей, образующих эту решетку, обладают своим, характерным только для данной решетки набором значений межплоскостных расстояний  $d_{hkl}$ .

Знание межплоскостных расстояний исследуемого объекта позволяет, таким образом, охарактеризовать его кристаллическую решетку и установить во многих случаях вещество или фазу. Данные о межплоскостных расстояниях для различных фаз можно найти в специальных таблицах, справочной литературе и в журнальных статьях. Для некоторых металлов и полупроводников и их соединений значения межплоскостных расстояний приведены в приложении 15.

Данные о межплоскостных расстояниях расположены в таблицах в порядке убывания значений  $\frac{d_{hkl}}{n}$ , где  $n$  — целые числа, (1, 2, 3...), или так называемый порядок отражения.

Значения  $\frac{d_{hkl}}{n}$  можно рассматривать как межплоскостные расстояния  $d_{HKL}$  для активных плоскостей с индексами  $(HKL)$ , где  $HKL$  — индексы интерференции, равные произведению соответствующих индексов плоскости  $(hkl)$  на порядок отражения  $n$  ( $H = nh$ ,  $K = nk$ ,  $L = nl$ ).

Определение фазового состава поликристаллических веществ по их межплоскостным расстояниям является одной из наиболее распространенных и сравнительно легко решаемых задач рентгеноструктурного анализа.

Важно, что эта задача может быть решена для любого поликристаллического вещества независимо от типа его кристаллической решетки, тогда как определение размеров и формы элементарной ячейки поликристаллического вещества возможно не во всех случаях.

Из формулы Вульфа—Брэгга

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

следует, что

$$\frac{d}{n} = d_{HKL} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2)$$

Поскольку  $\lambda$  (длина волны характеристического излучения, в котором получена рентгенограмма) величина известная, то задача определе-

ния межплоскостных расстояний  $\frac{d}{n}$  сводится к нахождению углов  $\theta$  для всех линий рентгенограммы.

### Практическая часть

1. По рентгенограмме поликристаллического вещества, снятой в цилиндрической камере (или на дифрактометре), определить углы  $\theta$  и межплоскостные расстояния.

2. С помощью табличных данных о межплоскостных расстояниях для металлических фаз установить, от какого вещества была снята рентгенограмма.

Для облегчения расчетов рекомендуется заносить исходные данные, результаты замеров и расчета в таблицу единой формы и заполнять ее последовательно по столбцам (табл. 1 и 2).

Таблица 1

РАСЧЕТ РЕНТГЕНОГРАММЫ № . . . ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕЖПЛОСКОСТНЫХ РАССТОЯНИЙ И ИДЕНТИФИКАЦИИ ВЕЩЕСТВА  
ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

Исследуемый объект . . . . .  
Излучение . . . . .  $\lambda_{\alpha_1} = \dots$ ;  $\lambda_{\alpha_2} = \dots$   
Диаметр камеры  $^*1D_k$  . . . . . мм  $\lambda_{\alpha_{ср}} = \frac{\lambda_{\alpha_1} + \lambda_{\alpha_2}}{2} = \dots$ ;  $\lambda_{\beta} \dots$   
Радиус исследуемого образца  $\rho$ , . . . мм  
Тип съемки (прямая, обратная, асимметричная)

№ линии по порядку	I	2L <sub>изм.</sub> , мм	2L <sub>изм.</sub> , мм	$\theta$ приближ $\pm 0,5^\circ$	Поправка на $\rho$ , мм	2L <sub>испр</sub> , мм	$\theta$ точн $\pm 3'$	sin $\theta$	$\alpha(\beta)$	d <sub>HKL</sub> , кX	Табличные значения	
											d <sub>HKL</sub> , кX	I <sup>**</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Результат исследования . . . . .												

\*1 При асимметричной съемке диаметр камеры определяют непосредственно по рентгенограмме, пользуясь формулой  $\pi D = H + B$  (см. схему на рис. 18, в).  
\*\* Указать, для каких условий съемки даны табличные значения интенсивности.

### Пояснения к таблице 1

Столбец 1 — порядковый номер линии. Нумерацию линий проводят по одной половине рентгенограммы в порядке возрастания углов  $\theta$  от малых углов к большим, т. е. при прямой съемке — от середины рентгенограммы к ее краям, при обратной съемке — от края к середине, при асимметричной съемке — по средней части рентгенограммы от выходного отверстия к входному.

Столбец 2 — интенсивности линий рентгенограммы. Оценку их проводят на глаз, по семибалльной системе:

Интенсивность	Принятое обозначение
Очень сильная . . . . .	О. С.
Сильная . . . . .	С.
Средне сильная . . . . .	ср. С.
Средняя . . . . .	ср.
Средне слабая . . . . .	ср. сл.
Слабая . . . . .	сл.
Очень слабая . . . . .	оч. сл.



Для упрощения можно ограничиться пятибалльной шкалой оценок, исключив оценки ср. С. и ср. сл.

Для более точной оценки почернения дифракционных максимумов иногда пользуются шкалами стандартных почернений, предложенными Г. С. Ждановым и В. П. Котовым. Шкалы получают последовательно, засвечивая участки пленки рентгеновыми лучами с экспозициями, меняющимися в геометрической прогрессии со знаменателем  $\sqrt{2}$ .

Шкала из 17 марок позволяет оценить интенсивности, различающиеся более чем в 200 раз. Ошибка в определении интенсивности не превышает разницы почернения между соседними участками шкалы, т. е. 40%.

Для того чтобы оценка интенсивностей была наиболее достоверной, необходимо снимать шкалу и рентгенограмму на пленке одного сорта, а размер пятен шкалы должен быть близок к размеру рефлексов на рентгенограмме.

Столбец 3. Данный столбец следует заполнять только при обратной и асимметричной съемках. Сюда заносят результаты измерения расстояния между парой линий, симметрично расположенных относительно входного отверстия рентгенограммы<sup>1</sup>. Это расстояние равно длине дуги окружности, соответствующей углу  $360-4\vartheta$ °. Измерение необходимо проводить с помощью линейки с миллиметровыми делениями, имеющей скошенные края (точность измерения на глаз должна составлять 0,1—0,2 мм), или с помощью специального прибора — компаратора. В этом случае точность замеров может быть повышена до  $\pm 0,01$  мм. Линия отсчета должна проходить строго посередине (по «экватору») рентгенограммы; отсчет следует вести от середины линии (по ширине), поскольку линии имеют конечную ширину. При измерении линейкой рентгенограмму помещают на освещенное снизу матовое стекло (негатоскоп).

Столбец 4. При прямой и асимметричной съемке сюда записывают результаты измерения расстояний между парами линий, симметрично расположенных относительно выходного отверстия рентгенограммы. Это расстояние равно длине дуги окружности, соответствующей углу  $4\vartheta$ °. Замеры проводят так же, как было указано в предыдущем случае.

При обратной съемке и для линий, симметрично расположенных относительно входного отверстия при асимметричной съемке, в данный столбец записывают значение  $2L = \pi D_k - 2L'$ .

Столбец 5. Значение угла  $\vartheta$  определяют по формуле

$$\vartheta = 2L \frac{57,3}{2D_k}. \quad (3)$$

Значение угла  $\vartheta$  не следует определять с точностью, большей, чем  $0,5^\circ$ , так как оно является предварительным и дальше будет уточнено.

Столбец 6. Поправку на поглощение образца  $\Delta$  определяют по формуле

$$\Delta = \rho (1 + \cos 2\vartheta), \quad (4)$$

где  $\rho$  — радиус образца, мм.

Вывод формулы (4) и ее физический смысл приведены в учебниках по рентгенографии.

<sup>1</sup> Входное отверстие (коллиматор) рентгенограммы отличается от выходного (тубус) по следующим признакам:

фону рентгенограммы (он ослабляется к тубусу); ширине линий рентгенограммы (он шире у коллиматора); тени первичного пучка (тень находится у тубуса).

Для упрощения расчета в приложении 11 для каждого значения  $\vartheta$  дано значение  $\Delta$  для образца с определенным радиусом. Величина  $\vartheta$  записана в столбце 5. Для расчетов, не требующих высокой точности, поправку достаточно вычислять с точностью  $\pm 0,05$  мм.

Столбец 7. Величину  $2L_{\text{испр}}$  получают из формулы

$$2L_{\text{испр}} = 2L_{\text{изм}} - \Delta, \quad (5)$$

где  $\Delta$  — поправка.

Столбец 8. Величину  $\vartheta_{\text{точн}}$  в градусах и минутах рассчитывают по формуле

$$\vartheta = 2L_{\text{испр}} \frac{57,3}{2D_{\text{к}}}. \quad (3a)$$

При переводе десятых миллиметра в минуты следует помнить, что 0,1 соответствует 6 мин.

Вычисление  $\vartheta_{\text{точн}}$  по формуле (3a) для камер, близких по длине окружности к 180 мм (стандартных камер Дебая—ПКД), можно упростить, если значение  $2L$  привести к стандартному диаметру камеры, равному 57,3 мм.

Для камеры стандартного диаметра 57,3 мм  $2\vartheta = 2L$  мм. Если диаметр камеры отличен от стандартного ( $D_{\text{к}} = D_{\text{ст}} + \Delta D$ ), то при том же угле отражения  $\vartheta$  расстояние между линиями отличается от  $2L$  на  $\Delta 2l = 2\vartheta \Delta D = \frac{2L_{\text{изм}}}{D_{\text{к}}} (D_{\text{к}} - D_{\text{ст}})$ . Значения поправки на нестандартность диаметра камеры приведены в приложении 12.

В этом случае

$$2L_{\text{испр.станд}} = 2L_{\text{изм}} - \Delta \pm \Delta 2l; \quad (6)$$

$$\vartheta_{\text{точн}} = \frac{2L_{\text{испр.станд}}}{2}. \quad (7)$$

Столбец 9. Значения  $\sin \vartheta$  должны быть записаны с точностью до четвертого знака после запятой. Тригонометрические функции даны в приложении 56.

Столбец 10. После определения  $\sin \vartheta$  необходимо разделить линии, полученные за счет  $\beta$ -излучения (« $\beta$ -линии»), от линий, полученных за счет  $\alpha$ -излучения ( $\alpha$ -линии)<sup>1</sup>. В кристаллитах, ориентированных так, что угол скольжения по отношению к плоскости с индексами ( $hkl$ ) определяется соотношением

$$\sin \vartheta_{\alpha} = \frac{n\lambda_{\alpha}}{2d_{hkl}}, \quad (8)$$

плоскости ( $hkl$ ) окажутся в отражающем положении для  $\lambda_{\text{к}\alpha}$ -излучения. В других кристаллитах условия дифракции для тех же плоскостей могут выполняться для  $\lambda_{\text{к}\beta}$ -излучения. Тогда

$$\sin \vartheta_{\beta} = \frac{n\lambda_{\beta}}{2d_{hkl}}. \quad (9)$$

При этом  $\beta$ -линии должны быть слабее по интенсивности, чем  $\alpha$ -линии, образовавшиеся при отражении от аналогичных плоскостей; кроме того, они должны быть расположены под меньшими углами  $\vartheta$  (так как  $\lambda_{\beta} < \lambda_{\alpha}$ ).

<sup>1</sup> Эта операция необходима, если съемку проводили без селективного фильтра.

Из уравнений (8) и (9) следует, что

$$\frac{\sin \vartheta_{\alpha}}{\sin \vartheta_{\beta}} = \frac{\lambda_{\alpha}}{\lambda_{\beta}} \approx 1,09,$$

откуда

$$\sin \vartheta_{\alpha} \approx 1,09 \sin \vartheta_{\beta}. \quad (10)$$

Практически в ряду  $\sin \vartheta$  находят значения  $\sin \vartheta$ , соответствующие наиболее интенсивным отражениям О. С.; С.; ср. и ср. сл. по визуальной шкале. Согласно уравнению (10), находят, каковы значения  $\sin \vartheta_{\beta}$  для соответствующих отражений. Полученный ряд  $\sin \vartheta_{\beta}$  сопоставляют с расчетными значениями  $\sin \vartheta$ .

Если найдется линия, для которой  $\sin \vartheta$  окажется равным значению, вычисленному из формулы (10), и если интенсивность этой линии окажется заметно меньшей (примерно в четыре-пять раз), чем соответствующей линии  $\alpha$ -излучения, то эти две линии образуются благодаря отражению лучей  $K_{\alpha}$  и  $K_{\beta}$  от плоскостей с одинаковым значением  $d_{HKL}$ . Тогда в столбце 10 против этих двух линий ставят значок  $\beta$  или  $\alpha$  соответственно. При этом у  $\beta$ -линии, менее интенсивной и расположенной при меньших углах, рекомендуется внизу в качестве индекса указывать номер соответствующей  $\alpha$ -линии. Например, значок  $\beta_3$  означает, что линия  $\alpha$ , полученная от плоскостей с теми же индексами  $HKL$ , что и данная  $\beta$ -линия, является третьей линией по счету в таблице.

Если такой линии  $\beta$  не найдется, то, значит, она не выявилась на рентгенограмме вследствие своей слабой интенсивности.

При визуальной оценке интенсивности по пятибалльной шкале целесообразно проверить наличие  $\beta$ -линий у более интенсивных из слабых линий.

Первая линия рентгенограммы, снятой без фильтра, чаще всего оказывается  $\beta$ -отражением.

Столбец 11. Значения  $\frac{d}{n}$  в ангстремах ( $\text{\AA}$ ) следует определять только для  $\alpha$ -линий по формуле

$$d_{HKL} = \frac{\lambda_{\alpha}}{2 \sin \vartheta_{\alpha}}.$$

Обычно значение  $d_{HKL}$  определяется с точностью  $\pm 0,01 \text{\AA}$  при  $\vartheta < 60^{\circ}$  и  $\pm 0,001 \text{\AA}$  при  $\vartheta > 60^{\circ}$ . Данные о длинах волн приведены в приложении 8.

Столбец 12. Значения  $\frac{d}{n}$  — табличные.

С помощью приложения 15 следует определить вещество, для которого табличные значения  $d_{HKL}$  совпадают с расчетными.

При сравнении экспериментальных значений  $d_{HKL}$  с табличными необходимо учитывать, что табличные значения даны, как правило, для фаз высокой частоты. Поэтому при наличии растворенных примесей в исследуемой фазе ее значения  $d_{HKL}$  могут несколько отличаться от табличных (в пределах  $\pm 0,005$ — $0,01 \text{\AA}$ ).

Для сравнения в столбце 12 записывают значения межплоскостных расстояний, взятых из таблиц для предполагаемого вещества.

Столбец 13. Табличные значения интенсивности линий идентифицируемой фазы. Поскольку интенсивность линий зависит от геомет-

рии съемки и длины волны используемого излучения, возможно расхождение между табличными и экспериментальными значениями относительных интенсивностей.

Таблица 2

**РАСЧЕТ ДИФРАКТОГРАММЫ № . . . ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕЖПЛОСКОСТНЫХ РАССТОЯНИЙ И ИДЕНТИФИКАЦИИ ВЕЩЕСТВА**

Исходные данные:

Исследуемый объект . . . . .  
 Излучение  $\lambda_{K\alpha_1}$  . . . . . ;  $\lambda_{K\alpha_2}$  . . . . . ;  $\lambda_{\text{ср}}$  . . . . . ;  $\lambda_{\beta}$  . . . . .  
 Нуль счетчика . . . . .  
 Щели I, мм . . . . . , II, мм . . . . . , III, мм . . . . .  
 Скорость вращения счетчика . . . . .  
 Масштаб дифрактограммы:  $1^\circ (2\theta)$ , мм . . . . .  
 Постоянная интегрирования . . . . .  
 Метод оценки интенсивности линий . . . . .  
 Метод определения углов  $\vartheta$  . . . . .

№ линии по порядку	$\frac{I}{I_0}$ , %	$2\theta$ отсч	$2\theta$ испр	$\vartheta$	$\sin \vartheta$	$\alpha, \beta$	$d_{HKL}$ $kX$	Табличные значения	
								$d_{HKL}$	$I_{HKL}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Результат исследования . . . . .									

**Пояснения к таблице 2**

Столбец 1 — нумерацию линий проводят от малых углов к большим.

Столбец 2 —  $\frac{I}{I_0}$  %, интенсивность каждой линии относительно интенсивности самой сильной линии на ленте. Если измерения проводят только в области малых углов, где  $\alpha_1$ — $\alpha_2$  дублет не расщеплен и полуширина линии изменяется незначительно, то для качественной оценки интенсивности можно воспользоваться максимальными значениями, т. е. характеризовать интенсивность высотой пика в мм — расстоянием от максимума интенсивности до уровня фона. Для количественных измерений необходимо определять интегральную интенсивность линий, пропорциональную площади, заключенной между дифрактометрической кривой и линией фона.

Столбец 3.  $2\theta_{\text{отсч}}$  — угол счетчика, соответствующий дифракционному максимуму, отсчитанный по шкале счетчика. Угол отсчитывают от ближайшей угловой отметки, сделанной на дифрактограмме автоматически или вручную, с учетом масштаба дифрактограммы.

Для узких нерасщепленных линий угол с достаточной точностью можно определять как положение максимума интенсивности, предполагая, что максимум интенсивности совпадает с центром тяжести линии. Для расщепленных или размытых линий следует определять положение центра тяжести каждой  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ -линии.

Для нахождения положения максимумов интенсивности (рис. 41) определяют положение середины отрезков, соединяющих точки профиля линии, лежащие по разные стороны от максимума и имеющие равные интенсивности. Интенсивность линии определяют как разность между измеренной интенсивностью и интенсивностью фона, изменение которого в пределах линии считается линейным. Полученные точки соединяют кривой, которая экстраполируется до профиля линии.

Определение центра тяжести является более трудоемкой операцией; центр тяжести рассчитывают по формуле

$$\vartheta_{ц.т} = \frac{\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \vartheta I(\vartheta) d\vartheta}{\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} I(\vartheta) d\vartheta}. \quad (11)$$

Если разбить профиль линии на  $n$  участков (рис. 42) и обозначить через  $\pm x_i$  координаты вдоль оси углов, отсчитанные от максимума интенсивности, то приближенно

$$x_{ц.т} = \frac{\sum_{i=0}^n x_i I(x_i) \Delta x_i}{\sum_{i=0}^n I(x_i) \Delta x_i}. \quad (12)$$

Знаменатель этой формулы характеризует площадь под дифракционной кривой, которая может быть определена планиметрированием.

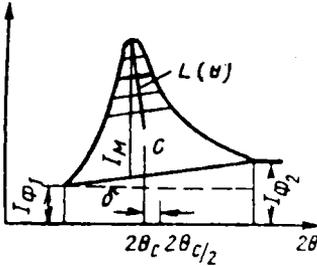


Рис. 41. Схема к определению положения максимума интенсивности дифракционной линии

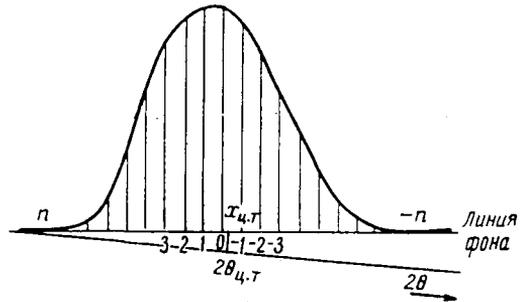


Рис. 42. К определению положения центра тяжести дифракционной линии

Если интервалы  $\Delta x_i$  равны между собой, то  $\Delta x_i = \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{n-1}$ , где  $\vartheta_2 - \vartheta_1$  — ширина измеряемого интервала у подошвы линии, мм. Тогда

$$\sum_{i=0}^n x_i I(x_i) \Delta x_i = \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{n-1} \sum_{i=0}^n x_i I(x_i).$$

Положение центра тяжести определяют в единицах  $x$ , а затем переводят в единицы  $2\vartheta$  по формуле

$$2\vartheta_{ц.т} = 2\vartheta_{x=0} + x_{ц.т} \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{n-1}, \quad (13)$$

где  $\vartheta_1$  и  $\vartheta_2$  — значение углов (в градусах), соответствующих началу и концу участка измерений.

Определение центра тяжести состоит из следующих операций: разбиение интервала углов, в котором интенсивность линии отлична от нуля на  $n$  отрезков; измерение интенсивности в каждой точке  $x_i$ ; расчет положения центра тяжести по формуле (12). Результаты удобно записывать в таблицу (табл. 3).

Таблица 3  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ  
ЦЕНТРА ТЯЖЕСТИ ЛИНИИ

$x_i$	$I_i$	$x_i I_i$
0	.....	.....
1	.....	.....
2	.....	.....
	$\sum_{i=0}^n I_i$	$\sum_{i=0}^n x_i I_i \dots$

Столбец 4.  $\vartheta_{\text{испр}}$  — определение дифракционного угла  $2\vartheta_{\text{испр}}$  линии с помощью внесения поправки на нуль счетчика  $\Phi_0$ :

$$2\vartheta_{\text{испр}} = 2\vartheta_{\text{отсч}} + \Phi_0.$$

Столбец 5.

$$\vartheta = \frac{2\vartheta_{\text{испр}}}{2}.$$

Столбцы 6—11. Значения  $\sin \vartheta$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ;  $d_{HKL}$ ;  $d_{hkl}$  — табличное;  $I_{HKL}$  — табличное соответствуют значениям, приведенным в столбцах 9—13 таблицы расчета рентгенограммы, снятой в цилиндрической камере (с. 64).

Если рассчитывали углы, соответствующие центрам тяжести линий, то для расчета  $d_{hkl}$  необходимо использовать

$$\lambda_{\text{ц.т.}} = \left( 2\lambda_{K\alpha_1} + \lambda_{K\alpha_2} \right) \frac{1}{3}.$$

Задание

Снять и рассчитать рентгенограмму (или дифрактограмму) однофазного вещества. С помощью таблиц межплоскостных расстояний идентифицировать исследуемое вещество.

## РАБОТА 7

### ИНДИЦИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОГРАММ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПА РЕШЕТКИ И РАЗМЕРОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ

#### (АТЛАС, 1—7)

Под индцированием линий рентгенограммы понимают операцию определения индексов интерференции ( $HKL$ ) каждой линии рентгенограммы.

Индексы интерференции ( $HKL$ ) равны произведению индексов семейства плоскостей ( $hkl$ ), благодаря отражению от которых получилась данная линия на рентгенограмме, на порядок отражения  $n$ :

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

Так как числа, образующие индексы  $hkl$ , не могут иметь общего делителя, то, зная индексы  $HKL$  данной линии, можно определить, за счет отражения какого порядка и от каких плоскостей получилась эта линия.

Так, линия с индексами  $HKL$ , равными (200), получилась в результате отражения второго порядка от плоскостей (100), а линия (400) — благодаря отражению четвертого порядка от тех же плоскостей. Линия (420) — результат отражения второго порядка от плоскостей (210) и т. д.

Определение индексов интерференции «методом проб» проводят разными способами для разных сингоний.

Исходной формулой для определения  $HKL$  во всех случаях является формула Вульфа — Брэгга:

$$2d_{HKL} \sin \vartheta = \lambda.$$

## КВАДРАТИЧНЫЕ ФОРМЫ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ СИНГОНИЙ

Сингония	Квадратичная форма
Кубическая	$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (H^2 + K^2 + L^2)$
Тетрагональная	$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left( H^2 + K^2 + L^2 \frac{a^2}{c^2} \right)$
Гексагональная и ромбоэдрическая в гексагональных осях	$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[ \frac{4}{3} (H^2 + HK + K^2) + L^2 \frac{a^2}{c^2} \right]$
Ромбическая	$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left( H^2 + K^2 \frac{a^2}{b^2} + L^2 \frac{a^2}{c^2} \right)$

Подставляя в эту формулу значения  $d_{HKL}$  для разных сингоний, получают соответствующие равенства для каждой сингонии, которые называют квадратичными формами (табл. 1) (см. также приложение 2).

Таким образом, каждому значению  $\sin \vartheta$ , а следовательно, и  $d_{HKL}$  соответствуют определенные значения индексов интерференции  $HKL$ . Обратное положение о том, что каждой тройке индексов  $HKL$  соответствует определенное значение  $d_{HKL}$  и  $\sin \vartheta$ , справедливо только для некоторых простых решеток. В случае сложных решеток с базисом некоторые отражения гасятся закономерно и линии с соответствующими индексами  $HKL$  на рентгенограмме отсутствуют.

Закономерности погасания зависят от симметрии решетки и расположения атомов в элементарной ячейке (т. е. от типа решетки) и их определяют из условий равенства нулю структурного фактора интенсивности (см. работу № 10).

В случае объемноцентрированной решетки гасятся линии, для которых сумма индексов  $(H+K+L)$  есть число нечетное.

Таблица 2

## ИНДЕКСЫ ИНТЕРФЕРЕНЦИИ ПЕРВЫХ ДЕСЯТИ ЛИНИЙ РЕНТГЕНОГРАММЫ

Номер линии в порядке возрастания угла $\vartheta$	Простая кубическая (К6)		Решетки						
			о. ц. к. (К8)		г. ц. к. (К12)		кубическая типа алмаза (К4)		гексагональная компактная (Г12)
	$H^2+K^2+L^2$	$HKL$	$H^2+K^2+L^2$	$HKL$	$H^2+K^2+L^2$	$HKL$	$H^2+K^2+L^2$	$HKL$	
1	1	100	2	110	3	111	3	111	10.0
2	2	110	4	200	4	200	8	220	00.2
3	3	111	6	211	8	220	11	311	10.1
4	4	200	8	220	11	311	16	400	10.2
5	5	210	10	310	12	222	19	331	11.0
6	6	211	12	222	16	400	24	422	10.3
7	8	220	14	321	19	331	27	333, 511	11.2
8	9	300, 221	16	400	20	420	32	440	20.1
9	10	310	18	411, 330	24	422	35	531	20.2
10	11	311	20	420	27	333, 511	40	620	10.4

В случае гранцентрированной решетки гасятся линии, для которых индексы  $H$ ,  $K$  и  $L$  есть числа разной четности.

В случае кубической решетки типа решетки алмаза гасятся линии, для которых  $H$ ,  $K$  и  $L$  числа разной четности. и те линии с четными индексами, сумма которых не делится на четыре.

В случае гексагональной компактной решетки гасятся линии, для которых индекс  $L$  есть число нечетное, а сумма  $H + 2K$  кратна трем, а также линии вида  $00L$  при нечетном значении  $L$ .

Систематизация всех возможных погасаний приведена в приложении 4.

Возможные индексы интерференции для первых десяти линий наиболее важных кубических решеток приведены в табл. 2.

Не следует рассматривать значения  $(H^2 + K^2 + L^2)$  как натуральный ряд целых чисел, так как в натуральном ряду имеются числа, которые нельзя разложить на сумму трех целых квадратов. Таковы числа 7; 15; 23; 28; 31; 39; 47 и т. д.

Данные, приведенные в табл. 2, показаны графически на

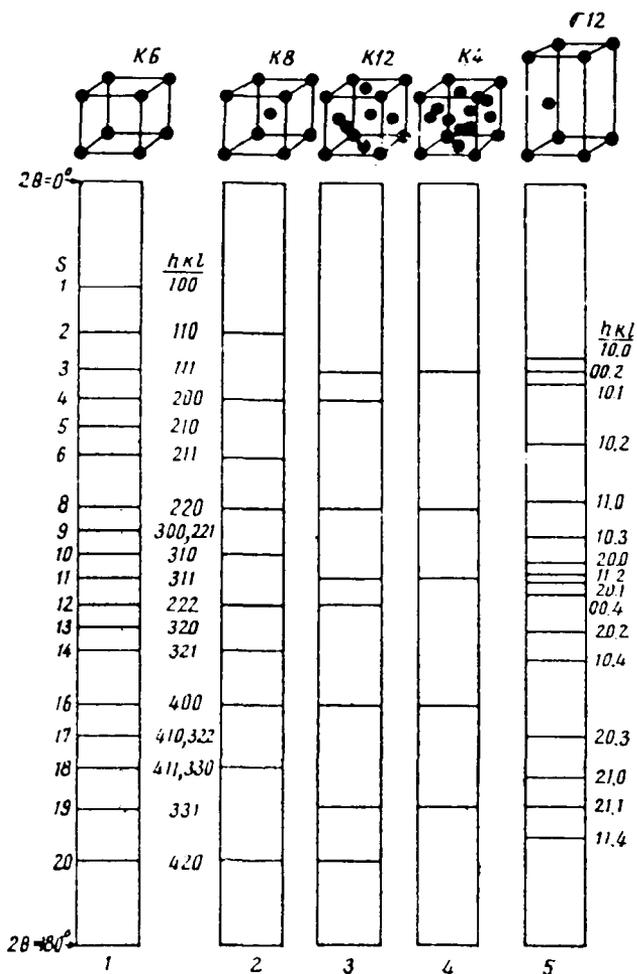


Рис. 43. Схемы рентгенограмм веществ с различными решетками:

1 — примитивная кубическая; 2 — о. ц. к.; 3 — г. ц. к.; 4 — структура алмаза; 5 — гексагональная компактная

рис. 43, на котором виден также характер взаимного расположения линий для веществ с рассмотренными решетками.

### ВЕЩЕСТВА С КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ

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

$$\frac{\sin^2 \vartheta_i}{\sin^2 \vartheta_k} = \frac{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2}{H_k^2 + K_k^2 + L_k^2} = Q.$$



Справедливым будет также выражение

$$\frac{d_{H_k K_k L_k}}{d_{H_1 K_1 L_1}} = \frac{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2}{H_k^2 + K_k^2 + L_k^2} = Q.$$

Из данных, приведенных в табл. 3, следует, что ряд отношений  $Q$  для всех линий рентгенограммы в порядке возрастания углов  $\vartheta$  (где  $\vartheta_k$  — угол данной линии, а  $\vartheta_1$  — угол первой линии) должен представлять собой строго определенный ряд чисел, различный для решеток разного типа.

Таблица 3

РЯД  $Q$  ДЛЯ КУБИЧЕСКИХ РЕШЕТОК

Тип решетки	$Q_k = \frac{H_k^2 + K_k^2 + L_k^2}{H_1^2 + K_1^2 + L_1^2}$
Примитивная (К6)	1; 2; 3; 4; 5; 6; 8; 9; 10; 11
Объемноцентрированная (К8)	1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10
Гранецентрированная (К12)	1; 1,33; 2,66; 3,67; 4; 5,33; 6,33; 6,67; 8; 9
Типа алмаза (К4)	1; 2,66; 3,67; 5,33; 6,33; 8; 9; 10,67; 11,67; 13,33

Задача индирования сводится к тому, чтобы найти значения  $\sin^2 \vartheta$  для всех линий рентгенограммы (по одной из волн, обычно  $K_\alpha$ -излучению), и ряд отношений  $\frac{\sin^2 \vartheta_k}{\sin^2 \vartheta_1} = Q_k$  и сопоставить полученный ряд с данными, приведенными в табл. 3.

Значения индексов ( $H_k, K_k, L_k$ ) данной линии определяют по сумме ( $H_k^2 + K_k^2 + L_k^2$ ). При этом

$$H_k^2 + K_k^2 + L_k^2 = Q_k (H_1^2 + K_1^2 + L_1^2),$$

где сумма  $H_1^2 + K_1^2 + L_1^2$  в соответствии с табл. 2 для различных решеток имеет различные значения:

Примитивная (К6) . . . . .	1
Объемноцентрированная (К8) . . . . .	2
Гранецентрированная (К12) . . . . .	3
Типа алмаза (К4) . . . . .	3

На первый взгляд существует известная неопределенность для решеток (К6) и (К8). Действительно, ряд отношений  $Q_k$  совпадает для решеток обоих типов и поэтому остается неясно, что принимать за сумму ( $H_1^2 + K_1^2 + L_1^2$ ) — единицу или двойку.

Эту неопределенность легко устранить, применив один из следующих способов:

1. Относительная интенсивность линий рентгенограммы с близкими углами  $\vartheta$  определяется прежде всего их множителем повторяемости  $P$ . Для линий (100) и (200), с одной стороны, и (110), с другой, множитель  $P$  равен соответственно 6 и 12. Таким образом, для решетки К6 из первых двух линий на рентгенограмме более интенсивной должна быть вторая, а для решетки К8 — первая.

Сравнив на рентгенограмме интенсивность первых двух линий от  $\alpha$ -излучения, можно таким образом однозначно установить тип решетки.

2. Если для седьмой  $\alpha$ -линии по счету со стороны малых углов значение  $Q_7$  оказалось равным 7, то сумма  $(H_1^2 + K_1^2 + L_1^2)$  должна быть равна 2 ( $a$  не 1), и  $(H_1 K_1 L_1) = (110)$ , так как  $(H^2 + K^2 + L^2)$  не может быть равно 7. Следовательно, решетка является кубической, объемно-центрированной.

Если  $Q_7$  равно 8, то решетка простая кубическая и  $(H_1 K_1 L_1) = (100)$ .

Среди чистых металлов решетка К6 не встречается.

*Определение размеров элементарной ячейки.* После индирования рентгенограммы вещества с кубической решеткой период последней легко определяется по формуле

или 
$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \vartheta} \cdot \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}$$

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

Для ускорения расчета численные значения  $\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}$  даны в приложении 22.

Для определения  $a$  в кубической решетке достаточно воспользоваться одной линией. Рекомендуется, однако, при возможности рассчитать  $a$  по нескольким линиям с большими углами  $\vartheta$ .

Ошибка определения  $a$  в первом приближении может быть подсчитана для разных линий, по которым ее определяли согласно формуле

$$\Delta a = a \operatorname{ctg} \vartheta \Delta \vartheta,$$

где  $a$  — период решетки;

$\vartheta$  — угол отражения, т. е. при постоянной точности измерения  $\vartheta$  ( $\Delta \vartheta = \text{const}$ );  $\Delta a$  зависит от  $\vartheta$ , поэтому значения  $a$ , полученные по разным линиям, нельзя усреднять.

В качестве окончательной величины  $a$  следует принять либо значение для линии с максимальным углом  $\vartheta$ , либо среднее из значений для двух последних линий с углами  $\vartheta > 70^\circ$ , или, наконец, построить график  $a = f(\vartheta)$  и проэкстраполировать величину  $a$  до угла  $\vartheta = 90^\circ$ .

В зависимости от типа съемки величину  $\Delta \vartheta$  выражают различно. При съемке в цилиндрической камере

$$\Delta \vartheta = \frac{1}{D_k} \left( \frac{\Delta 2L}{2} + \vartheta \Delta D \right),$$

где  $\Delta 2L$  — ошибка замеров дуг  $2L$  на рентгенограмме;

$D_k$  — диаметр камеры;

$\Delta D$  — ошибка в определении диаметра камеры.

Практическая часть:

I. Записать исходные расчетные данные: тип съемки, номер и диаметр камеры, длины волн излучения, радиус образца.

II. Произвести замеры рентгенограммы и заполнить табл. 4.

III. Заполнить табл. 5 (только для линий  $\alpha$ ).

IV. Из анализа ряда чисел в столбце 4 и значений  $HKL$  определить тип решетки Бравэ.

V. Подсчитать абсолютную случайную погрешность в определении периода решетки для всех  $\alpha$ -линий по формуле

$$|\Delta a| = \frac{a \operatorname{ctg} \vartheta}{D_k} \left( \frac{\Delta 2L}{2} + \vartheta \Delta D \right),$$

где  $\Delta 2L$  — абсолютная ошибка при замере расстояния  $2L$ .

## РАСЧЕТ МЕЖПЛОСКОСТНЫХ РАССТОЯНИЙ

Номер линии по порядку	$l$	$2L'_{изм}$	$2L_{изм}$	$\vartheta$ пригл $\pm 0,5^\circ$	Поправка на $\rho$	$2L_{испр}$	$\vartheta$ точн $(\pm 3)'$	$\sin \vartheta$	$\alpha$ (В)	$d_{HKL}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

\* Порядок заполнения табл. 4 такой же, как и в работе № 6, табл. 1.

Таблица 5

## РАСЧЕТ ПЕРИОДОВ РЕШЕТКИ

Номер линии по табл. 4	$\vartheta$ точн $\pm 3'$	$\sin^2 \vartheta$	$\frac{\sin^2 \vartheta_k}{\sin^2 \vartheta_1} = Q_k$	Значение суммы $H^2+K^2+L^2$		$HKL$	$a$	$\Delta a$
				приближенно	точно			
1	2	3	4	5	6	7	8	9

Примечания: 1.  $\frac{\sin^2 \vartheta_k}{\sin^2 \vartheta_1} = Q_k$  — отношение квадрата синуса угла отражения данной линии к квадрату синуса угла первой линии.  
 2. Приблизительное значение  $H^2+K^2+L^2$  содержит сумму квадратов индексов интерференции для данной линии, получаемую из произведения  $(H_k^2+K_k^2+L_k^2) = Q_k (H_1^2+K_1^2+L_1^2)$ .  
 Полученное произведение вследствие неточности в определении величины  $Q$  будет несколько отличаться от целых чисел.  
 3. Точное значение  $H^2+K^2+L^2$  получают от суммы  $H_k^2+K_k^2+L_k^2$  приближенным округлением до ближайшего целого числа.  
 Отклонение  $(H_k^2+K_k^2+L_k^2)$  пригл от  $(H^2+K^2+L^2)_{ист}$  не должно превышать  $\pm 0,1$ .  
 4. Значения  $HKL$  определены по сумме  $(H^2+K^2+L^2)$ . Их легко определить с помощью табл. 2.  
 5. Период  $a$  решетки определяют по формуле

$$a = d_{HKL_{расч}} \sqrt{H^2+K^2+L^2}.$$

Значения  $d_{HKL_{расч}}$  берутся из табл. 4, а значения  $\sqrt{H^2+K^2+L^2}$  — из приложения 22.

При замере  $L$  линейкой величина  $\Delta L$  не должна превышать  $\pm 0,1$  мм. Она может быть уменьшена при использовании компаратора или микрофотометра.

VI. Построить график  $\Delta a = f(\vartheta)$  и сделать заключение о зависимости  $\Delta a$  от угла  $\vartheta$ .

VII. После завершения расчета целесообразно проверить правильность определения типа решетки, вычислив число атомов, приходящихся на элементарную ячейку на основе следующего.

Масса элементарной ячейки

$$V\gamma = NAm,$$

где  $V$  — объем элементарной ячейки;

$\gamma$  — плотность исследуемого вещества (см. приложение 1);

$N$  — число атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку.

$$(N_{o.c.k.}=2; N_{г.ц.к.}=4; N_{п.к.}=1; N_{ал.}=8;)$$

$A$  — атомный вес исследуемого вещества (см. приложение 1);  
 $m=1,65 \cdot 10^{-24}г$  — масса  $1/16$  части массы атома кислорода.  
 Отсюда

$$N = \frac{V\gamma}{Am} = \frac{a^3 \gamma}{A \cdot 1,65 \cdot 10^{-24}},$$

где  $a$  — период решетки, см.

**ВЕЩЕСТВА С РЕШЕТКАМИ СРЕДНИХ СИНГОНИЙ  
 (ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ, ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ И РОМБООДРИЧЕСКОЙ)**

*Индексирование.* Из квадратичных форм для средних сингоний (см. приложение 2 и табл. 2 на с. 71) следует, что отношения квадратов синусов углов отражения или отношение обратных квадратов межплоскостных расстояний для разных линий рентгенограммы не могут быть приравнены к отношению целых чисел. Так, для гексагональной сингонии выражение, связывающее индексы плоскости с межплоскостным расстоянием, представляет собой многочлен:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{(H^2 + HK + K^2)}{a^2} + \frac{L^2}{c^2}.$$

Поэтому отношение

$$\frac{d_k^2}{d_i^2} = \frac{\sin^2 \vartheta_i}{\sin^2 \vartheta_k} = Q$$

не равно отношению целых чисел. В частных случаях для плоскостей вида  $HK0$  или  $00L$  квадратичная форма превращается в одночлен и для этих систем плоскостей отношения окажутся пропорциональными отношению целых чисел. Ряды таких отношений  $Q$  приведены в табл. 6.

Таблица 6

РЯДЫ  $Q$  ДЛЯ СРЕДНИХ СИНГОНИЙ

Симметрии решеток	Величина $Q$
Для систем плоскостей $HK0$ при	$\frac{\sin^2 \vartheta_{HK0}}{\sin^2 \vartheta_{100}} = \frac{d^2_{100}}{d^2_{HK0}} = Q_{HK0}$
Гексагональная (а также ромбо- одрическая в гексагональных осях) Тетрагональная	1; 3; 4; 7; 9; 12; 13; 16; 19; 21 1; 2; 5; 8; 9; 10; 13; 16; 17; 18; 20
Для систем плоскостей $00L$ при	$\frac{\sin^2 \vartheta_{00L}}{\sin^2 \vartheta_{001}} = \frac{d^2_{001}}{d^2_{00L}} = Q_{00L}$
Гексагональная, тетрагональная и ромбоодрическая	1; 4; 9; 16; 25; 36; . . . . .

Таким образом, рассчитав ряды  $Q_{HK0}$ , можно отличить рентгенограмму гексагонального вещества от тетрагонального (в первом случае второй член ряда  $Q_{HK0}$  равен трем, а во втором — двум). Однако для фазового анализа аналитическое индцирование неприменимо, так как оно не учитывает большинства линий рентгенограммы.

Кроме этого, положение линии (100) на рентгенограмме определяется отношением  $c/a$  исследуемой решетки, так что часто неизвестно, к какой из первых линий рентгенограммы относить ряд  $Q_{HK0}$ . Следует иметь в виду, что наличие линии (100) определяется правилами погасаний и, следовательно, во многих случаях ряд  $Q_{HK0}$  не может быть построен. То же относится и к ряду  $Q_{HK0}$ .

Поэтому индцирование рентгенограмм средних сингоний проводят графически.

Для построения номограмм графического индцирования квадратичные формы следует преобразовать так, чтобы обратная величина квадрата межплоскостного расстояния  $Q'_{HKL}$  явилась функцией отношения  $c/a$ .

Так, для тетрагональной сингонии

$$\frac{1}{d_{HKL}^2} = \frac{H^2 + K^2}{a^2} + \frac{L^2}{c^2}.$$

Следовательно, прибавив к обеим частям равенства  $\frac{H^2 + K^2}{c^2}$ , получим

$$\frac{1}{d_{HKL}^2} = \left[ H^2 \left( \frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2} \right) + K^2 \left( \frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2} \right) - (H^2 + K^2 - L^2) \frac{1}{c^2} \right]$$

или

$$\frac{1}{d_{HKL}^2} = \left( \frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2} \right) \cdot \left[ H^2 + K^2 - (H^2 + K^2 - L^2) \frac{\frac{1}{c^2}}{\frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2}} \right],$$

или

$$\frac{1}{d_{HKL}^2} = \left( \frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2} \right) \left[ H^2 + K^2 - (H^2 + K^2 - L^2) \frac{1}{\left( \frac{c}{a} \right)^2 + 1} \right].$$

Логарифмируя последнее выражение, имеем

$$\lg \frac{1}{d_{HKL}^2} = \lg \left( \frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2} \right) + \lg \left[ H^2 + K^2 - (H^2 + K^2 - L^2) \frac{1}{\left( \frac{c}{a} \right)^2 + 1} \right].$$

Так как

$$\lg \left( \frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2} \right) = \text{const},$$

то для данной рентгенограммы получим

$$\lg \frac{1}{d_{HKL}^2} = \text{const} + \lg \left[ H^2 + K^2 - (H^2 + K^2 - L^2) \frac{1}{\left( \frac{c}{a} \right)^2 + 1} \right];$$

$$\lg Q'_{HKL} = \text{const} + F_{HKL}$$

или

$$\lg Q'_{H_i K_i L_i} - \lg Q'_{H_k K_k L_k} = F_{H_i K_i L_i} - F_{H_k K_k L_k}.$$

Так как индексы интерференции — целые числа, то при данном отношении  $c/a$  функция  $F_{HKL}$  прерывна. Однако значение  $F_{HKL}$  вполне определено и оно может быть нанесено на координатную плоскость как некоторая точка с абсциссой  $F_{HKL}$  и ординатой  $c/a$  или  $\lg c/a$ . Для одних и тех же значений  $HKL$  и для разных  $c/a$  функция  $F_{HKL}$  непрерывна. Соединяя точки  $F_{HKL}$  для одних и тех же значений  $HKL$  и разных значений  $c/a$ , получаем номографические кривые, расстояние между которыми по горизонтали будет, очевидно, равно разности логарифмов обратных величин квадратов межплоскостных расстояний. Для данных  $HKL$  эта разность будет функцией только одного переменного  $c/a$ . Поэтому для индцирования, отложив на масштабной линейке в масштабе номограммы значения  $\lg d_{HKL}$ , следует наложить эту линейку на номограмму горизонтально, т. е. при  $c/a = \text{const}$  так, чтобы точка  $\lg d_{HKL_{\max}}$  масштабной линейки совпала с номографической кривой с наименьшими индексами. Далее необходимо двигать масштабную линейку (сохраняя ее горизонтальное положение) вдоль избранной кривой до совмещения всех значений  $\lg d_{HKL}$  с кривыми номограммы.

Добившись совпадения точек  $\lg d_{HKL}$  с кривыми номограммы, каждому значению  $d_{HKL}$  приписывают индексы  $HKL$ , принадлежащие той кривой, которая пересеклась с отметкой  $d_{HKL}$  номографической линейки.

Для гексагональной сингонии справедливо

$$\lg \frac{1}{d_{HKL}^2} = \lg \left( \frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2} \right) + \lg \left\{ \frac{4}{3} (H^2 + HK + K^2) - \left[ \frac{4}{3} (H^2 + HK + K^2) - L^2 \right] \frac{1}{\left( \frac{c}{a} \right)^2 + 1} \right\};$$

$$\lg Q' = \text{const} + F'_{HKL};$$

$$\lg Q'_{H_i K_i L_i} - \lg Q'_{H_k K_k L_k} = F'_{H_i K_i L_i} - F'_{H_k K_k L_k},$$

так что изменяется лишь функция разложения  $F'_{HKL}$ , а методика индцирования остается без изменения. Номограммы Бьерстрема для тетрагональной и гексагональной сингонии даны в приложениях 16 и 17. Соответствующие масштабные линейки  $d_{HKL}$  приведены внизу под номограммами.

Так как

$$\lim_{\frac{c}{a} \rightarrow \infty} \frac{1}{\left( \frac{c}{a} \right)^2 + 1} = 0 \quad \text{и} \quad \lim_{\frac{c}{a} \rightarrow 0} \frac{1}{\left( \frac{c}{a} \right)^2 + 1} = 1,$$

кривые номограммы Бьерстрема складываются в пучки, которые при  $\frac{c}{a} \rightarrow \infty$  стремятся к  $\lg (H^2 + K^2)$ ; при  $\frac{c}{a} \rightarrow 0$  к  $\lg L^2$  для тетрагональной

сингонии и соответственно к  $\lg \frac{4}{3}(H^2 + HK + K^2)$  и  $\lg L^2$  для гексагональной сингонии.

При практическом выполнении графического индцирования необходимо иметь в виду, что каждая отметка  $d_{HKL}$  должна совпадать с какой-либо кривой, тогда как не каждая кривая обязательно должна совпадать с какой-либо отметкой. Некоторые кривые могут оказаться вне отметки. Это означает, что линия с соответствующими индексами ( $HKL$ ) на рентгенограмме решетки данного типа погашается. Так, на рентгенограмме веществ с решеткой Г12 погашаются линии, индексы интерференции которых удовлетворяют требованиям

$$H + 2K = 3n \text{ (кратно трем)}$$

и

$$L = 2n + 1 \text{ (нечетное число).}$$

К числу погашаемых линий, таким образом, относятся (001), (003), (111), (113) и др. На рентгенограммах веществ с тетрагональной объемноцентрированной решеткой погашаются линии с нечетной суммой индексов интерференции.

На рентгенограммах веществ с ромбоэдрической структурой, проиндцированных в гексагональных осях, погашаются линии, индексы интерференции которых удовлетворяют неравенству:

$$+H - K + L \neq 3n.$$

Ряд других погасаний может возникнуть вследствие наличия в некоторых структурах элементов симметрии с трансляцией. Однако следует стремиться проиндцировать рентгенограмму в наименьших индексах, т. е. добиваться совмещения линейки с номограммой в правой ее части.

Графическое индцирование части рентгенограммы с большими брэгговскими углами  $\vartheta$  может оказаться при жестком излучении невозможным или мало достоверным. В таком случае для высших порядков следует рассчитать теоретическую рентгенограмму по значениям периодов решетки, полученным из отражений с меньшими углами  $\vartheta$ .

В литературе имеются также и другие номограммы для индцирования рентгенограмм веществ средних сингоний, например Хелла — Девея, отличающиеся от изложенных номограмм Бьерстрема функциями разложений. Так, для тетрагональных номограмм Хелла — Девея

$$f_{HKL} = \sqrt{H^2 + K^2 + L^2 \frac{1}{\left(\frac{c}{a}\right)^2}}$$

и для гексагональных номограмм Хелла — Девея

$$f_{HKL} = \sqrt{\frac{4}{3}(H^2 + HK + K^2) + L^2 \frac{1}{\left(\frac{c}{a}\right)^2}};$$

$$\lg d = \lg a - \lg f_{HKL}.$$

Индцирование по этим номограммам принципиально не отличается от индцирования по кривым Бьерстрема. Однако для больших индексов интерференции оно менее надежно ввиду наложения в левой части номограммы большого числа кривых.

В случае необходимости индцирование может быть проведено не по значениям  $d_{HKL}$ , а по величинам  $\sin \vartheta$ . В этом случае необходимо пересчитать соответствующие значения  $\sin \vartheta$  для приведения их в соответствие с масштабом номограммы. Поскольку масштабы логарифмические и дается обычно один порядок, то пересчет значений  $\sin \vartheta$  в масштабные осуществляется умножением на наибольшее, крайнее правое число шкалы масштаба.

Индцирование по значениям  $\sin \vartheta$  следует проводить по перевернутой линейке, так как малым значениям  $HKL$ , кривые для которых расположены в правой части графика, должны соответствовать малые значения  $\sin \vartheta$ , расположенные на масштабной линейке слева.

*Определение размеров элементарной ячейки.* Периоды решетки рассчитывают решением системы равенств из двух квадратичных форм для двух последних проиндцированных линий рентгенограммы. Рекомендуется пользоваться следующими формулами:

для тетрагональной сингонии

$$a^2 = \frac{A_1 B_2 - A_2 B_1}{\frac{B_2}{d_{H_1 K_1 L_1}^2} - \frac{B_1}{d_{H_2 K_2 L_2}^2}}; \quad c^2 = \frac{A_1 B_2 - A_2 B_1}{\frac{A_1}{d_{H_2 K_2 L_2}^2} - \frac{A_2}{d_{H_1 K_1 L_1}^2}}, \quad (1)$$

где  $A = H^2 + K^2$  и  $B = L^2$ ;

для гексагональной сингонии

$$a^2 = \frac{4}{3} \cdot \frac{A_1 B_2 - A_2 B_1}{\frac{B_2}{d_{H_1 K_1 L_1}^2} - \frac{B_1}{d_{H_2 K_2 L_2}^2}}; \quad c^2 = \frac{A_1 B_2 - A_2 B_1}{\frac{A_1}{d_{H_2 K_2 L_2}^2} - \frac{A_2}{d_{H_1 K_1 L_1}^2}}, \quad (2)$$

где  $A = H^2 + HK + K^2$  и  $B = L^2$ .

Расчетные формулы для определения размеров элементарной ячейки по  $\sin \vartheta$  имеют вид:

для гексагональной сингонии

$$a^2 = \frac{\lambda^2}{3} \cdot \frac{A_1 B_2 - A_2 B_1}{B_2 \sin^2 \vartheta_1 - B_1 \sin^2 \vartheta_2}; \quad c^2 = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \frac{A_1 B_2 - A_2 B_1}{A_1 \sin^2 \vartheta_2 - A_2 \sin^2 \vartheta_1}, \quad (3)$$

где  $A = H^2 + HK + K^2$  и  $B = L^2$ ;

для тетрагональной сингонии

$$a^2 = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \frac{A_1 B_2 - A_2 B_1}{B_2 \sin^2 \vartheta_1 - B_1 \sin^2 \vartheta_2};$$

$$c^2 = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \frac{A_1 B_2 - A_2 B_1}{A_1 \sin^2 \vartheta_2 - A_2 \sin^2 \vartheta_1}, \quad (4)$$

где  $A = H^2 + K^2$ ,  $B = L^2$ .

### Практическая часть

1. Записать исходные расчетные данные.

2. Промерить рентгенограмму, рассчитать углы  $\vartheta$ , отделить линии  $\beta$  от линий  $\alpha$ , вычислить  $d_{HKL}$  и сопоставить их значения с табличными (табл. 7).

3. Проиндцировать рентгенограмму для  $\alpha$ -линий по табл. 8.

Столбцы 3, 4 и 7 следует заполнять при индцировании по значениям  $\sin \vartheta$ , а столбцы 5 и 8 — при индцировании по значениям  $d_{HKL}$ .

В столбце 4 записывают произведение синуса угла  $\vartheta$  на масштабный множитель  $M$ .



## РАСЧЕТ МЕЖПЛОСКОСТНЫХ РАССТОЯНИЙ

№ пп.	$I$	$2L',$ мм	$2L_{изм},$ мм	$\varphi^\circ$ прибл $\pm 0,5^\circ$	$\Delta\rho,$ мм	$2L_{испр},$ мм	$\varphi^\circ$ точн $\pm 3'$	$\sin \varphi$	$\alpha (\beta)$	$d_{HKL}$		Фаза
										рас- чет- ное	таб- лич- ное	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13

На масштабных графиках значение  $M$  равно максимальной цифре, соответствующей  $\sin 90^\circ = 1$ .

После заполнения столбцов 4 или 5 полученные значения наносят на полосу бумаги в том масштабе, в каком построен вспомогательный график<sup>1</sup>. Затем проводят индцирование линий рентгенограммы по рассмотренному ранее методу, записывая результаты в столбец 6.

Таблица 8

## РАСЧЕТ ПЕРИОДОВ РЕШЕТКИ

№ пп.	$I$	$\sin \varphi$	$\sin \varphi M$	$d_{HKL}$	$HKL$	$\sin^2 \varphi$	$d_{HKL}^2$	$A$	$B$	$a$	$c$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

4. Рассчитать величины  $A$  и  $B$  и, пользуясь формулами (1) — (3) или (4), определить для нескольких пар линий с большими углами значения периодов решетки  $a$  и  $c$  (попарно).

## Примерное задание

1. Определить периоды решетки  $a$  и  $c$  и степень тетрагональности  $c/a$  упорядоченной фазы с решеткой  $Ni_4Mo$  в зависимости от состава и термической обработки.

2. Определить зависимость периодов решетки гексагональной фазы  $CdS$  от состава.

**ИНДИЦИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОГРАММ ВЕЩЕСТВ СРЕДНИХ СИНГОНИЙ  
ПО ДАННЫМ, ПОЛУЧЕННЫМ ПРИ ДВУХ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ.  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛОвого РАСШИРЕНИЯ  $\alpha$**

Анализ рядов  $Q_{HKL}$  упрощается и аналитическое индцирование становится легко осуществимым, если имеются две рентгенограммы одного и того же вещества, снятые при разных температурах, отличаю-

<sup>1</sup> Логарифмическая шкала масштабов содержит один порядок (например, 8—80). Если необходимо по масштабной линейке изобразить в масштабе ряд чисел, выходящих за этот порядок, например 3,2—0,62, то правый конец линейки ставят около 35-го деления шкалы и отмечают ряд 3,2 (масштаб 32) до 0,8 (масштаб 8). Затем отметкой 0,8 линейку переносят к делению 80 шкалы и отмечают меньшие значения 0,8—0,62.

щихся друг от друга на 150—200 град. В этом интервале температур не должно происходить ни распада, ни полиморфного превращения.

Интерференционные максимумы на этих рентгенограммах будут взаимно смещены вследствие теплового расширения, что позволит, помимо значений  $d_{HKL}$  вычислить и ряд значений

$$\Delta\vartheta = \vartheta_{i_2} - \vartheta_{i_1}.$$

Дифференцируя формулу Вульфа — Брэгга, можно получить

$$\cos \vartheta \Delta\vartheta = \frac{1}{2} \cdot \frac{n\lambda}{d^2} \Delta d.$$

Подставив

$$n\lambda = 2d \sin \vartheta,$$

найдем, что

$$\Delta_{HKL} = \frac{\Delta d_{HKL}}{d_{HKL}} = - \operatorname{ctg} \vartheta \Delta\vartheta.$$

Для кубического кристалла, где анизотропия тепловых колебаний отсутствует, эта величина будет постоянной:

$$\Delta_{HKL} = \frac{\Delta a}{a} = \alpha \Delta T.$$

Для кристаллов средних сингоний из-за анизотропии теплового расширения величины  $\Delta_{HKL}$  окажутся различными для разных отражающих плоскостей и, следовательно, связанными с индексами интерференции  $HKL$ .

Так, для тетрагональной сингонии

$$\Delta_{HKL} = \frac{\frac{H^2 + K^2}{a^2} \alpha_a + \frac{L^2}{c^2} \alpha_c}{\frac{H^2 + K^2}{a^2} + \frac{L^2}{c^2}} \Delta T.$$

Если  $\alpha_a > \alpha_c$ , то, очевидно,

$$\Delta_{HK0} > \Delta_{HKL} > \Delta_{00L},$$

если  $\alpha_a < \alpha_c$ , то справедливо противоположное соотношение:

$$\Delta_{HK0} < \Delta_{HKL} < \Delta_{00L}.$$

Аналогично для гексагональной сингонии

$$\Delta_{HKL} = \frac{\frac{4}{3} \cdot \frac{H^2 + HK + K^2}{a^2} \alpha_a + \frac{L^2}{c^2} \alpha_c}{\frac{4}{3} \frac{H^2 + HK + K^2}{a^2} + \frac{L^2}{c^2}} \Delta T,$$

что дает неравенство  $\Delta_{HK0} > \Delta_{HKL} > \Delta_{00L}$  (если  $\alpha_a > \alpha_c$ ) или  $\Delta_{HK0} < \Delta_{HKL} < \Delta_{00L}$  (если  $\alpha_a < \alpha_c$ ).

Из формул видно, что  $\Delta_{HK0}$  и  $\Delta_{00L}$  величины постоянные:

$$\Delta_{HK0} = \alpha_a \Delta T; \quad \Delta_{00L} = \alpha_c \Delta T.$$

Приведенные неравенства дают возможность выделить из серии величин  $\Delta_{HKL}$  отношения  $\Delta_{HK0}$  или  $\Delta_{00L}$  и с помощью рядов  $Q_{HK0}$  или  $Q_{00L}$  определить значения  $a$  и  $c$  и проиндексировать часть линий рентгенограммы. Среди значений  $\Delta_{HKL}$  равными будут значения, полученные

для отражений разных порядков от одной и той же плоскости, что позволит подобрать индексы также для смешанных отражений. Одновременно данные  $\Delta_{HK0}$  и  $\Delta_{00L}$  позволяют определить главные коэффициенты теплового расширения. Если при больших углах  $\vartheta$  отражения типа  $HK0$  и  $00L$  отсутствуют, то  $\alpha_a$  и  $\alpha_c$  можно вычислить по двум значениям  $\Delta_{HKL}$ , используя формулы:

$$\alpha_a = \frac{a^2}{d_{H_1K_1L_1}^2 \cdot d_{H_2K_2L_2}^2 \Delta T} \left( \frac{B_2 \Delta_{H_1K_1L_1} d_{H_2K_2L_2}^2 - B_1 \Delta_{H_2K_2L_2} d_{H_1K_1L_1}^2}{A_2' B_1 - A_1' B_2} \right);$$

$$\alpha_c = \frac{c^2}{d_{H_2K_2L_2}^2 d_{H_1K_1L_1}^2 \Delta T} \left( \frac{A_2' \Delta_{H_1K_1L_1} d_{H_2K_2L_2}^2 - A_1' \Delta_{H_2K_2L_2} d_{H_1K_1L_1}^2}{A_2' B_1 - A_1' B_2} \right),$$

где  $B = L^2$ ;  $A' = H^2 + K^2$  для тетрагональной сингонии или  $A' = \frac{4}{3}(H^2 + HK + K^2)$  для гексагональной сингонии.

Использование рядов  $\Delta_{HKL}$  позволяет также провести аналитическое индцирование рентгенограмм ромбической системы:

$$\Delta_{HKL} = \frac{\frac{H^2}{a^2} \alpha_a + \frac{K^2}{b^2} \alpha_b + \frac{L^2}{c^2} \alpha_c}{\frac{H^2}{a^2} + \frac{K^2}{b^2} + \frac{L^2}{c^2}} \Delta T.$$

Если  $\alpha_a > \alpha_b > \alpha_c$ , то  $\Delta_{H00} > \Delta_{0K0} > \Delta_{00L}$  и ряды  $Q_{H00}$  и  $Q_{00L}$  есть ряды целых квадратов. В этом случае после определения периодов  $a$  и  $c$  по линиям  $H0L$  имеется возможность проиндцировать линии  $H00$ ;  $00L$ . Поскольку среди оставшихся проиндцированными членов ряда  $\Delta_{HKL}$  наибольшими будут члены  $\Delta_{HK0}$ , то значения  $d_{HK0}$  могут быть обнаружены. Их можно проиндцировать по сетке Бьерстрема для тетрагональной системы (как отражения  $H0L'$ ), после чего ко всем отражениям можно подобрать индексы, так как  $\frac{c}{a}$  и  $\frac{b}{a}$  будут известны.

## РАБОТА 8

### ПРЕЦИЗИОННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ПЕРИОДОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Период кристаллической решетки вещества — чрезвычайно важная его характеристика. Измеряя с большой точностью периоды решетки при постоянной температуре, можно судить о типе твердого раствора, его концентрации, некоторых превращениях в твердом состоянии, измерять упругие напряжения в материале и т. д.

Для определения периодов решетки необходимо измерить межплоскостные расстояния, проиндцировать дифракционные отражения и, зная связь между межплоскостным расстоянием, индексами отражающих плоскостей и периодами решетки, рассчитать последние.

Точность определения периодов ограничивается погрешностями в определении межплоскостного расстояния, которые зависят от точности нахождения угла дифракции  $\vartheta$ .

Из формулы Вульфа — Брэгга.

$$2d_{HKL} \sin \vartheta = \lambda \quad (1)$$

следует, что относительная погрешность в определении межплоскостного расстояния связана с погрешностью определения  $\vartheta$  соотношением

$$\left| \frac{\Delta d}{d} \right| = \operatorname{ctg} \vartheta \Delta \vartheta, \quad (2)$$

т. е.  $\left| \frac{\Delta d}{d} \right|$  пропорциональна абсолютной погрешности в определении угла Вульфа — Брэгга и при прочих равных условиях тем меньше, чем больше угол дифракции  $\vartheta$ . Наиболее благоприятной для измерения периодов считается область  $60^\circ < \vartheta < 84^\circ$ .

### ОШИБКИ В ОПРЕДЕЛЕНИИ $\vartheta$

Ошибки в определении  $\vartheta$  делятся на две группы — случайные, связанные с точностью отсчетов и измерений, и систематические, связанные с геометрией съемки и особенностями взаимодействия рентгеновских лучей с веществом. В первом приближении можно считать, что случайные ошибки измерений не зависят от угла дифракции. Из теории ошибок следует, что если произведено  $n$  измерений какой-либо величины  $A$  с одинаковой точностью, то (если ошибки измерений подчинены нормальному закону распределений) наиболее вероятным значением  $A$  будет среднее арифметическое

$$\bar{A} = \frac{\sum_{i=1}^n A_i}{n}. \quad (3)$$

Ошибки определения характеризуются величинами простой средней ошибки  $\eta = \frac{\sum_i |\bar{A} - A_i|}{\sqrt{n(n-1)}}$  и средней дисперсии  $\sigma^2 = \frac{\sum_i |\bar{A} - A_i|^2}{n-1}$ . Связь

между ними дается соотношением  $\eta = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sigma$ . Вычисленные двумя способами значения дисперсии в случае нормального распределения ошибок должны быть примерно одинаковыми.

Если точность отсчетов при измерении угла  $\vartheta$  равна  $\Delta \vartheta$  ( $\Delta \vartheta$  — ошибка в определении  $\vartheta$  при одном измерении), то вероятность  $P^*$  нахождения истинного значения измеряемого угла в определенном интервале

Таблица 1  
СВЯЗЬ МЕЖДУ ЧИСЛОМ ИЗМЕРЕНИЙ  
УГЛА  $\vartheta$ , ИНТЕРВАЛОМ ИЗМЕРЕНИЙ  
И ВЕРОЯТНОСТЬЮ НАХОЖДЕНИЯ  
ИСТИННОГО ЗНАЧЕНИЯ  $\vartheta$

$n$	Значение вероятности $P$ при различных значениях $k$			
	0,5	1,0	2,0	3,0
2	0,295	0,500	0,705	0,795
5	0,356	0,626	0,884	0,960
10	0,371	0,657	0,923	0,985
20	0,377	0,670	0,940	0,993
$\infty$	0,383	0,683	0,955	0,997

нахождения  $\bar{\vartheta} + k \sqrt{\frac{\sum |\bar{\vartheta} - \vartheta_i|^2}{n(n-1)}} >$

$> \vartheta_{\text{ист}} > \bar{\vartheta} - k \sqrt{\frac{\sum |\bar{\vartheta} - \vartheta_i|^2}{n(n-1)}}$  приведены в табл. 1.

Рассмотрим ошибки измерений при двух методах съемки — фотометоде (съемка рентгенограмм асимметрично в камерах дебаевского типа) и

\* Эту вероятность определяют по методу малых выборок на основании распределения ошибок Стюдента. См. руководство по теории ошибок, например Агекян Т. А. «Основы теории ошибок для астрономов и физиков». Изд-во «Наука», 1968.

дифрактометрическом способе съемки с фокусировкой по Брэггу — Брентано.

### Фотометод

Образец в виде тонкого столбика снимается в цилиндрической камере; закладка пленки — асимметричная (см. рис. 18, в); эффективный диаметр пленки определяют экспериментально; для расчета периодов используют задние линии, расстояния между которыми соответствуют углу  $\varphi = 90^\circ - \theta$  (обозначения см. в работе № 2 на с. 31).

Расчет случайной ошибки измерений следующий:

$$2L' = 4\varphi R; 4\varphi \Delta R + 4R \Delta \varphi = \Delta 2L'; \Delta \varphi = \frac{1}{4R} (\Delta 2L' + 4\varphi \Delta R);$$

$$R = \frac{1}{2\pi} (B + H); \Delta R = \frac{1}{2\pi} \Delta (B + H);$$

если точность измерения расстояний между линиями не зависит от  $\varphi$ , то

$$\Delta 2L' = \Delta B = \Delta H \text{ и } \Delta \varphi = \frac{\Delta 2L'}{4R} \left(1 + \frac{4\varphi}{\pi}\right). \quad (3)$$

Систематические ошибки приводят к смещению дифракционной линии от положения, соответствующего истинному углу дифракции. Большинство этих ошибок уменьшается при увеличении угла дифракции; ошибки могут быть устранены (или существенно уменьшены) экстраполяцией результатов измерений на  $\theta = 90^\circ$ . Источники систематических ошибок, зависимость величины смещения от угла дифракции и возможный вид экстраполяционных функций приведены в табл. 2.

Таблица 2

#### ИСТОЧНИКИ СИСТЕМАТИЧЕСКИХ ОШИБОК В УГЛЕ $\theta$ , МЕЖПЛОСКОСТНЫХ РАССТОЯНИЯХ И СВЯЗАННЫЕ С НИМИ ПОПРАВКИ

Источник смещений	Зависимость величины ошибки от угла $\theta$	Экстраполяционная функция для $\frac{\Delta d}{d}$
Эксцентриситет образца. За счет смещения образца из центра камеры на расстояние $P$ (рис. 44):		
вдоль пучка	$\Delta \theta = \frac{P}{R} \sin \theta \cos \theta$	$\cos^2 \theta$
нормально к пучку	$\Delta \theta = 0$	
под углом $\alpha$ к пучку	$\Delta \theta = -\frac{P}{R} \times$ $\times \sin \theta \cos \theta \cos \alpha$	$\cos^2 \theta$
Поглощение лучей в очень тонком образце (рис. 45)	$\Delta \theta = \frac{P_{abc}}{R} \sin \theta \cos \theta$	$\cos^2 \theta$
Расходимость первичного пучка (с учетом неравномерного поглощения рентгеновских лучей в образце для $\theta > 60^\circ$ )	$\Delta \theta \approx \operatorname{ctg}^2 \theta - 1$	$\frac{1}{2} \left( \frac{\cos^2 \theta}{\theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} \right)$

Помимо ошибок, указанных в таблице, следует также учитывать: а) ошибку из-за изменения фона вдоль профиля линии (рис. 46). Она

приводит к смещению максимума интенсивности в сторону больших углов. Для камеры  $2R=114,6$  мм эта ошибка обычно меньше 0,03 мм. Она может быть устранена анализом геометрии максимума либо съемкой с применением кристалла-монокроматора, существенно уменьшающего интервал длин волн, падающих на образец;

б) ошибку, связанную с преломлением рентгеновских лучей в образцах с конечным коэффициентом поглощения. Интенсивность лучей,

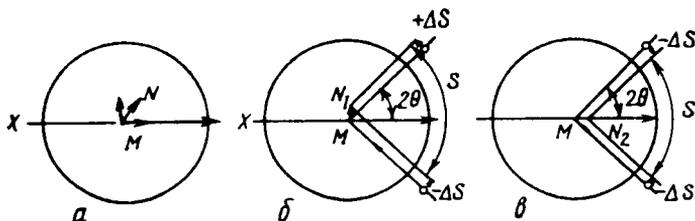


Рис. 44. Смещение линий на рентгенограмме порошков эксцентриситета образца:

а — под углом к пучку; б — нормально к пучку; в — вдоль пучка

дифрагированных центральной частью образца, уменьшается относительно интенсивности лучей, идущих от кристаллитов, расположенных на поверхности; дифракция от последних происходит под углами, подверженными влиянию преломления; наблюдаемый максимум дифракционной линии соответственно смещается на пленке. Поправка на преломление  $\delta$  не зависит от угла дифракции и при необходимости может быть рассчитана и внесена в экстраполированное значение  $d = d_{изм}(1 + \delta)$ .

$$\delta = \frac{N_0 l^2 \lambda^2}{2\pi m c^2} \rho \frac{\Sigma z}{\Sigma A} = 2,71 \cdot 10^{-6} \lambda^2 \rho \frac{\Sigma z}{\Sigma A},$$

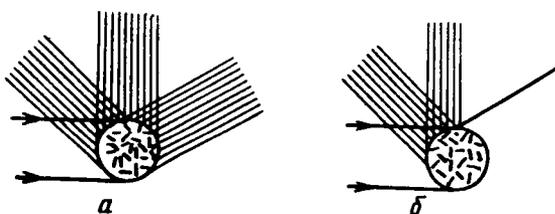


Рис. 45. Смещение линий на рентгенограмме порошков из-за поглощения рентгеновских лучей образцом: а — малый коэффициент поглощения; б — большой коэффициент поглощения

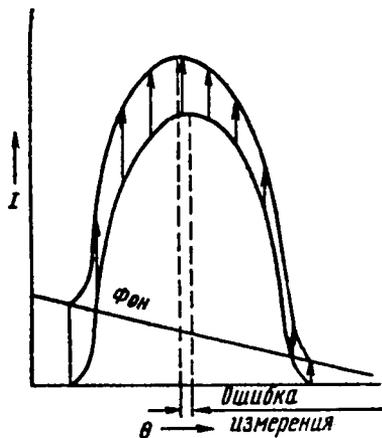


Рис. 46. Смещение максимума интенсивности линии из-за изменения фона вдоль профиля линии

где  $R$  — радиус камеры;  $\rho$  — плотность вещества образца;  $\Sigma z$  — сумма зарядов;  $\Sigma A$  — сумма атомных весов для всех атомов элементарной ячейки.

### Дифрактометрический метод

Поскольку с помощью дифрактометра можно достаточно точно записать профиль дифракционной линии, в качестве угла дифракции можно

принимать либо угол, соответствующий максимуму дифракционной линии  $\vartheta_{\max}$ , либо  $\vartheta_{\text{ц.т}}$  — угол, соответствующий центру тяжести линии (соответственно для расчетов пользуются длиной волны, соответствующих максимуму и центру тяжести спектральной линии  $\lambda_{\max}$  и  $\lambda_{\text{ц.т}}$ ); последний метод является более точным, но и значительно более трудоемким, поэтому его применяют лишь в тех случаях, когда требуется максимальная точность в измерении периодов.

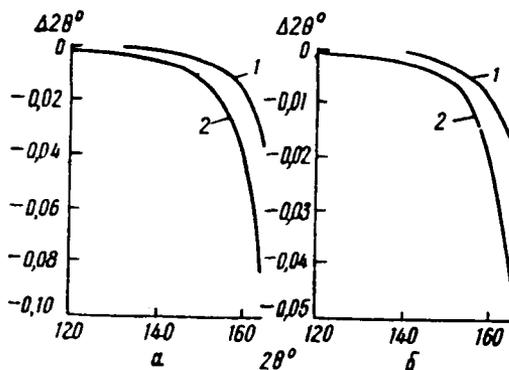
Методика определения  $\vartheta_{\max}$  и  $\vartheta_{\text{ц.т}}$  приведена в работе № 5. Дифракционный профиль может быть построен по точкам либо при передвижении счетчика и образца ступенями, либо с помощью записи дифрактометрической линии на диаграмме регистрирующего прибора.

Ошибка  $\Delta\vartheta_{\max}$  в определении положения середины отрезка, лежащего на высоте  $n\%$  от максимума, при относительной ошибке измерения интенсивности  $\epsilon$  равна

$$\Delta\vartheta_{\max} = \frac{1}{200} \cdot \frac{\epsilon n}{dl/d\vartheta}. \quad (4)$$

Рис. 47. Смещение центра тяжести дифракционной линии в результате изменения факторов Лоренца и поляризации (а) и дисперсии (б):

1 —  $\lambda_{\text{CuK}\alpha_1}$ ; 2 —  $\lambda_{\text{CuK}\beta}$



Ошибка увеличивается по мере приближения к максимуму. Если допустимое значение  $\Delta\vartheta_{\max} = 0,2'$ , то при  $\epsilon = 1\%$  и полуширине линии  $30'$  высота  $n$ , до которой следует проводить измерения, составляет 95% от максимума (для распределения интенсивности вдоль профиля линии по Гауссу). В случае использования автоматической записи

$$\epsilon = \frac{1}{\sqrt{mR_c}}, \quad (5)$$

где  $m$  — скорость счета, *имп/сек*;

$R_c$  — постоянная времени интегрирующего прибора.

Погрешность при определении центра тяжести (при работе по точкам) связана главным образом с присутствием фона на дифрактограмме:

$$\Delta 2\vartheta_{\text{ц.т.}(Ф)} = \frac{S_{\Phi}}{S_{\lambda}} \cdot \frac{\epsilon(I_{\Phi})}{1/2} \sqrt{\left(\frac{gh}{6}\right)^2 + \delta^2}, \quad (6)$$

где  $S_{\lambda}$  и  $S_{\Phi}$  — площади дифракционной линии и фона соответственно;

$\epsilon(I_{\Phi})$  — ошибка в измерении интенсивности фона;

$g$  — число перемещений счетчика в измеряемом интервале;

$h$  — степень движения счетчика;

$\delta = 2\vartheta_{\text{ц.т.}} - 2\vartheta_{\frac{1}{2}}$  — разность между серединой промеряемого интер-

вала и положением центра тяжести линии.

Систематические ошибки в определении угла  $\vartheta_{\text{ц.т}}$ , их угловая зависимость и способы экстраполяции приведены в табл. 3.

ИСТОЧНИКИ ОШИБОК В ОПРЕДЕЛЕНИИ  $\vartheta$  И СВЯЗАННЫЕ С НИМИ ПОПРАВКИ

Источники ошибок	Величина смещения $\Delta\vartheta_{ц.т}$	Закон экстраполяции $\frac{\Delta d}{d}$
<p>Отклонение поверхности образца от фокусирующей поверхности</p> <p>Смещение плоскости образца (<math>s</math>) от оси гониометра</p> <p>Проникновение рентгеновских лучей в глубину образца</p> <p>Неточная установка нулевого положения счетчика</p> <p>Вертикальная расходимость первичного и дифрагированного лучей</p>	<p><math>-\frac{\gamma^2 \operatorname{ctg} \vartheta}{12}</math>, где <math>\gamma</math> — горизонтальная расходимость первичного пучка</p> <p><math>\frac{s \cos \vartheta}{R}</math>, где <math>R</math> — радиус гониометра</p> <p><math>-\frac{\sin 2\vartheta}{4\mu R}</math>, где <math>\mu</math> — линейный коэффициент ослабления</p> <p><math>\Delta\vartheta = \operatorname{const}</math></p> <p><math>\frac{1}{48R^2} \left[ (H_f^2 + H_c^2 + 2H_p^2) \operatorname{ctg} \vartheta + \frac{2H_p^2}{\sin^2 \vartheta} \right]</math>, где <math>H_f, H_c, H_p</math> — проекции счетчика, освещенного участка образца и щели счетчика</p>	<p><math>\operatorname{ctg}^2 \vartheta</math></p> <p><math>\cos^2 \vartheta</math></p> <p><math>\cos^2 \vartheta</math></p> <p><math>\operatorname{ctg} \vartheta</math></p> <p><math>\frac{1}{96R^2} (H_f^2 + H_c^2 + H_p^2) \cos^2 \vartheta - \frac{1}{96R^2} (H_f^2 + H_c^2)</math> (второй член от угла не зависит, экстраполяцией не устраняется и его следует либо рассчитывать, либо уменьшать, применяя щели Соллера)</p>
Инерция пишущего прибора	$0,5 R_c v_n$ ( $R_c$ — постоянная времени пишущего прибора; $v_n$ — скорость движения счетчика)	<p>Экстраполяцией не устраняется, рекомендуется использовать среднее значение угла дифракции при прямом и обратном движении счетчика <math>\vartheta_{\text{ср}} = \frac{\vartheta^+ + \vartheta^-}{2}</math></p>
Изменение факторов Лоренца и поляризации по ширине дифракционной линии (рис. 47, а)	<p><math>\left( \operatorname{tg} \vartheta_{ц.т} + \frac{8 \operatorname{ctg} \vartheta_{ц.т}}{1 + \cos^2 \vartheta_{ц.т}} \right) \times</math></p> <p><math>\times \operatorname{tg}^2 \vartheta_{ц.т} \frac{v_\lambda}{\lambda_{п.т}^2}</math></p> <p><math>\left( v_\lambda = \frac{\omega^2}{4} [2A \operatorname{arctg} 2A - 1] \right)</math></p> <p><math>\omega</math> — полуширина спектральной линии, <math>2A</math> — ширина используемого для определения центра тяжести участка дублета, отнесенная к <math>\omega</math>; при использовании дублета <math>\alpha_1 - \alpha_2</math>; <math>2A = 10\omega</math> и <math>v_\lambda = 1,43\omega^2</math></p>	Быстро растет с увеличением $\vartheta$ , экстраполяцией не устраняется; поправку следует рассчитывать для каждой линии



Источник ошибок	Величина смещения $\Delta\phi_{ц.т}$	Закон экстраполяции $\frac{\Delta d}{d}$
Эффект изменения дисперсии по ширине линии (преобразование спектральной линии в дифракционную происходит нелинейным образом, а по уравнению Вульфа — Брэгга; рис. 47, б)	Для одиночной линии: $-\frac{1}{2} \operatorname{tg}^3 \vartheta_{ц.т} \frac{v_{\lambda}}{\lambda_{ц.т}^2}$ для дублета: $-\frac{1}{2} \operatorname{tg}^3 \vartheta_{ц.т} \left[ \frac{2}{3} \frac{v_{\alpha_1}}{\lambda_{ц.т}^2} + \frac{1}{3} \frac{v_{\alpha_2}}{\lambda_{ц.т}^2} + \frac{2}{9} \left( \frac{\gamma}{\lambda_{ц.т}} \right)^2 \right]$	Экстраполяцией не устраняется
Эффект изменения спектрального распределения при прохождении лучей через окошко трубки и $\beta$ -фильтр	$\lambda_{ц.т_0} - \lambda_{ц.т_1} = \frac{(\lambda_{\alpha_1} - \lambda_{\alpha_2})^2}{\lambda_{ц.т}}$ Поправка существенна для жестких излучений. Для $\text{SiK}_{\alpha}$ -излучения: $\lambda_{ц.т_0} - \lambda_{ц.т_1} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ \AA};$ Для $\text{MoK}_{\alpha}$ -излучения $\lambda_{ц.т_0} - \lambda_{ц.т_1} = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$	Экстраполяцией не устраняется

При правильном выборе экстраполяционных функций<sup>1</sup> экспериментальные точки (рис. 48) отклоняются от прямой в ту и другую стороны, величина этих отклонений определяется случайной ошибкой эксперимента, а ход экстраполяционной прямой характеризует систематическую погрешность.

Выбор излучения проводят следующим образом. Поскольку ошибка в определении периода существенно зависит от угла дифракции, для точного определения периодов решетки следует подбирать подходящие аноды. Углы дифракции в прецизионной области для некоторых кубических

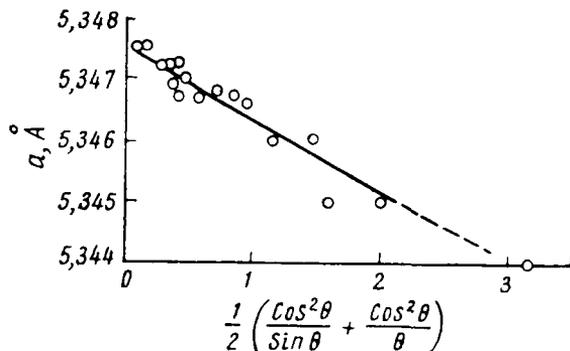


Рис. 48. К выбору экстраполяционной функции

кристаллов с периодами 3—5 Å в зависимости от длины волны применяемого излучения приведены в приложениях 9 и 10. Используемые жесткого излучения (молибдена, родия, палладия, серебра) увели-

<sup>1</sup> Для нахождения экстраполированных значений межплоскостных расстояний и периодов решетки используют  $\alpha$ - или  $\beta$ -отражения, так как наклон экстраполяционных кривых, зависящий от поглощения рентгеновских лучей в образце, для  $\alpha$ - и  $\beta$ -излучений будет различным.

чивает число линий в прецизионной области; кроме того,  $\alpha_1-\alpha_2$  дублет начинает разрешаться в тем меньших углах, чем меньше длина волны дифрагирующих рентгеновских лучей<sup>1</sup>. Однако применять жесткое излучение можно лишь при исследовании веществ с высоким атомным весом  $A$  и характеристической температурой  $\theta_D$ : при малых  $A \theta_D$  линии с  $d \leq 0,5 \text{ \AA}$  ослабляются настолько, что их невозможно измерять, кроме того, малость атомного номера приводит к тому, что образец становится прозрачным для рентгеновских лучей, в дифракции участвуют не только поверхностные слои образца, но и внутренние, что вызывает размытие дифракционных линий. Критерием возможности использования жесткого излучения является  $A \theta_D > 25000$ .

На рентгенограммах кристаллов с большими элементарными ячейками ( $a \approx 8-9 \text{ \AA}$ ) при съемке в мягком излучении ( $\lambda \geq \lambda_{Cu}$ ) в прецизионной области всегда имеется несколько отражений ( $\sum_{i=1}^3 H_i^2 \approx 100$  для

$d \approx 1,2-0,8 \text{ \AA}$  и при любом законе погасаний в этом интервале  $\sum_{i=1}^3 H_i^2$ -отражения расположены достаточно часто).

Для кристаллов всех сингоний, кроме кубической, межплоскостные расстояния в общем случае зависят от всех линейных параметров решетки и для определения периодов необходимо использовать столько линий, сколько различных линейных параметров в решетке данной сингонии.

Рассмотрим определение периодов кристаллов тетрагональной и гексагональной сингоний.

Если в прецизионной области углов при съемке в мягком излучении нет отражений типа  $(HK0)$  и  $(00L)$ , для которых межплоскостное расстояние зависит только от одного периода и относительная ошибка в определении этого периода равна относительной ошибке в определении межплоскостного расстояния, то для определения  $a$  и  $c$  нужно использовать, по крайней мере, две линии с индексами  $(H_1K_1L_1)$  и  $(H_2K_2L_2)$ .

1. Для тетрагональной сингонии:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{H^2 + K^2}{a^2} + \frac{L^2}{c^2} \text{ и } a^2 = \frac{L_2^2 (H_1^2 + K_1^2) - L_1^2 (H_2^2 + K_2^2)}{L_2^2/d_1^2 - L_1^2/d_2^2}. \quad (7)$$

Ошибку в определении  $a$ , связанную со случайными ошибками в определении  $d_1$  и  $d_2$ , находят из соотношения

$$\Delta(a)^2 = \Delta \left[ \frac{L_2^2 (H_1^2 + K_1^2) - L_1^2 (H_2^2 + K_2^2)}{\frac{L_2^2}{d_1^2} - \frac{L_1^2}{d_2^2}} \right].$$

В результате простых преобразований имеем

$$\frac{\Delta a}{a} = \left( \frac{\Delta d_1}{d_1} + \frac{\Delta d_2}{d_2} \right) + \frac{L_1^2 d_1 \Delta d_1 + L_2^2 d_2 \Delta d_2}{L_2^2 d_2^2 - L_1^2 d_1^2}, \quad (8)$$

где  $\frac{\Delta d}{d} = \text{ctg} \vartheta \Delta \vartheta$ .

<sup>1</sup> При съемке поликристаллического образца в камере РКУ-86 при прочих равных условиях  $(\alpha_1-\alpha_2)_{Cu}$  разрешается при  $\vartheta \geq 60^\circ$ ;  $(\alpha_1-\alpha_2)_{Mo}$  — при  $\vartheta \geq 40^\circ$ .

Если период  $c$  определяли по линии  $(H_1K_1L_1)$ , то

$$\Delta c = \left( \frac{\Delta d_1}{d_1^3} + \frac{H_1^2 + K_1^2}{a^3} \Delta a \right) \frac{c^3}{L_1^2}. \quad (9)$$

2. Для гексагональной сингонии:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{H^2 + K^2 + HK}{a^2} + \frac{L^2}{c^2};$$

$$\frac{1}{a^2} = \frac{3}{4} \left[ \frac{L_2^2}{d_1^2} - \frac{L_1^2}{d_2^2} \right] : [L_2^2 (H_1^2 + K_1^2 + H_1K_1) - L_1^2 (H_2^2 + K_2^2 + H_2K_2)]; \quad (10)$$

$$\frac{\Delta a}{a} = \left( \frac{\Delta d_1}{d_1} + \frac{\Delta d_2}{d_2} \right) + \frac{L_1^2 d_1 \Delta d_1 + L_2^2 d_2 \Delta d_2}{L_2^2 c^2 - L_1^2 d_1^2}; \quad (11)$$

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{c^3}{L_1^2} \left[ \frac{\Delta d_1}{d_1^3} + \frac{4}{3} \cdot \frac{\Delta a}{a^3} (H_1^2 + K_1^2 + H_1K_1) \right]. \quad (12)$$

Относительная случайная ошибка в определении периодов решетки зависит не только от случайной относительной ошибки определения межплоскостных расстояний, но и от индексов интерференций. Анализ выражений для каждого конкретного набора линий с учетом точности измерений позволяет выбрать лучшие отражения для прецизионных измерений периодов. Универсальные графики, позволяющие выбрать излучение для прецизионного определения периодов решетки кристаллов кубических и средних сингоний, построены Карпелла<sup>1</sup>.

### Практическая часть

1. Рассчитать рентгенограмму или дифрактограмму (не добиваясь высокой точности измерений), проиндексировать ее и выбрать линии для прецизионного определения периодов решетки. Результаты записать в таблицу (см. табл. 2 работы 6, а также табл. 7 и 8 работы 7). Для кристаллов средних сингоний оценить ошибку в определении периодов по разным парам линий, пользуясь формулами (8), (9), (11) и (12).

2. Исходя из требуемой точности определения периодов рассчитать необходимую точность измерения рентгенограммы или дифрактограммы (по двум последним линиям).

Например, для кристаллов кубической сингонии  $\left| \frac{\Delta a}{a} \right| = \text{ctg} \vartheta \Delta \vartheta$ ;

$$\Delta a = a \text{ctg} \vartheta \Delta \vartheta,$$

а. В случае рентгенограмм, снятых асимметрично:

$$\varphi = 90^\circ - \vartheta; \Delta 2L' = \Delta 4\varphi R; \Delta \varphi = \frac{\Delta 2L'}{4R} \left( 1 + \frac{4\varphi}{\pi} \right);$$

$$\Delta a = a \text{tg} \varphi \Delta \varphi. \quad (13)$$

Если  $\Delta 2L' \approx 0,1$  мм, рентгенограмму можно измерять линейкой с точной шкалой; для уменьшения ошибки, связанной с изгибом пленки в камере, рентгенограмму следует измерять с двух сторон пленки; число необходимых измерений определяют по табл. 1 после того, как по трем — пяти измерениям одной линии оценена средняя арифметическая ошибка измерений.

<sup>1</sup> Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. ИЛ, 1961, с. 252.

Если  $\Delta 2L' \approx 0,01$  мм, то рентгенограмму следует измерять на компараторе.

Случайная ошибка в определении углов по дифрактограмме складывается из ошибки в определении максимума (или центра тяжести) профиля линии и ошибки в измерении положения максимума или центра тяжести:

$$\Delta 2\vartheta = \frac{\Delta L}{R} + \Delta 2\vartheta', \quad (14)$$

где  $\Delta 2\vartheta'$  рассчитывают по формуле (5) при определении максимума интенсивности и по формуле (6) при определении центра тяжести. При одинаковой точности измерений расчет с использованием  $\vartheta_{\max}$  возможен в том случае, когда линии  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  не перекрываются в максимумах, т. е. дублеты ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ) разрешены настолько, что  $(2\vartheta_{\alpha_1 \max} - 2\vartheta_{\alpha_2 \max}) > \delta$ .

$$\delta = 2\vartheta_{\alpha_1 \max} - 2\vartheta_{\alpha_1'} = 2\vartheta_{\alpha_2 \max} - 2\vartheta_{\alpha_2'},$$

где  $2\vartheta_{\alpha_1'}$ ,  $2\vartheta_{\alpha_2'}$  — углы, соответствующие краю  $\alpha_1$  линии у подошвы со стороны малых углов и  $\alpha_2$  — линии со стороны больших углов соответственно.

3. Измерить рентгенограмму или дифрактограмму для прецизионного определения периодов и рассчитать результаты. Результаты оформить в виде таблиц.

*Прецизионное определение периодов решетки по рентгенограмме, снятой при асимметричном расположении пленки (см. рис. 18, в).*

Таблица 4  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОЙ ДЛИНЫ ОКРУЖНОСТИ ПЛЕНКИ

Образец . . . . . Излучение . . . . .  
Тип камеры . . . . . Радиус образца . . . . .

$B_1^*$	$B_2^*$	$B = B_1 - B_2$	$\Delta B = B_i - \bar{B}$	$H_1^*$	$H_2^*$	$H = H_1 - H_2$	$\Delta H = H_i - \bar{H}$
		$\bar{B} = \frac{\Sigma B_i}{n}$	$\overline{\Delta B}_i = \frac{\Sigma \Delta B_i}{n - 1}$			$\bar{H} = \frac{\Sigma H_i}{n}$	$\overline{\Delta H} = \frac{\Sigma \Delta H_i}{n - 1}$

\* Положения средней точки линии, отсчитанные по линейке или компаратору.

Таблица 5  
ИЗМЕРЕНИЕ РЕНТГЕНОГРАММЫ  
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛОВ ДИФРАКЦИОННЫХ ЛИНИЙ

$hkl_{\alpha_1, \alpha_2}$	$N_0 N_0$	$2L'_1$	$2L'_2$	$2L' =  2L'_1 - 2L'_2 $	$\overline{2L'}, \Delta \overline{2L}'$

При расчете периодов решетки веществ средних сингоний можно пользоваться средними значениями межплоскостных расстояний, полученных по 1- и 2-рефлексам.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРИОДОВ РЕШЕТКИ

$HKL\alpha_1, \alpha_2$	$2L'$	$\Phi_{изм}^{(0)*}$	$\Delta\Phi_{\rho}^{(0)**}$	$\Phi = \Phi_{изм} + \Delta\Phi_{\rho}$	$\cos \Phi$	$d$	$a$	$c$

\*  $\Phi_{изм}^{(0)} = \frac{2L' \cdot 90}{B + H}$ .

\*\*  $\Delta\Phi_{\rho}^{(0)} = \frac{\rho (1 + \cos 2\vartheta) \cdot 57,3}{4R_K}$  (для этих расчетов разница  $R_K$  и  $R_{\text{эф}}$  не существенна).

Прецизионное определение периода решетки по дифрактограмме

Условия съемки дифрактограммы:

- Излучение . . . . .
- Нулевое положение счетчика . . . . .
- Измеряемый угол ( $\vartheta_{\text{max}}$ ,  $\vartheta_{\text{ц.т}}$ ) . . . . .

Таблица 7

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И РАСЧЕТА ДИФРАКТОГРАММЫ<sup>1</sup>

$HKL\alpha_1, \alpha_2$	$2\vartheta_{изм}^+$	$2\vartheta_{изм}^-$	$2\vartheta_{изм} = \frac{2\vartheta^+ + 2\vartheta^-}{2}$	$2\vartheta_{изм} = 2\vartheta_{изм} + \Phi_0$	$\vartheta_{испр}$	$\sin \vartheta$	$d$	$a$	$c$

<sup>1</sup> Обозначения соответствуют обозначениям табл. 2 работы 6; способы определения  $\vartheta_{\text{max}}$  и  $\vartheta_{\text{ц.т}}$  описаны в работе 6; максимальную точность дает построение профиля дифракционной линии по точкам, а не при автоматической записи.

4. Пользуясь формулами (13, 14), рассчитать случайные ошибки измерений.

Результаты представить в виде таблицы.

Таблица 8

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРИОДОВ РЕШЕТКИ  
Кубическая сингония

$HKL\alpha_1, \alpha_2$	$\vartheta$	$\Delta\vartheta$	$a$	$\Delta a$

Средняя сингония

$HKL$	$\vartheta$	$d$	$\Delta d$	$a$	$\Delta a$	$c$	$\Delta c$
$(HKL)_1$ $(HKL)_2$							

5. Для кристаллов кубической сингонии определить значение периода решетки, экстраполированное к  $\vartheta = 90^\circ$ . Для этого подобрать экстраполяционную функцию так, чтобы зависимость  $a = a[f(\vartheta)]$  была наиболее близка к прямой. Как правило, в большинстве случаев лучшие результаты дает экстраполяционная функция Нельсона — Райли:  $f(\vartheta) = \frac{1}{2} \left( \frac{\cos^2 \vartheta}{\vartheta} + \frac{\cos^2 \vartheta}{\sin \vartheta} \right)$ . Нанести на график значения периода решетки в функции  $\vartheta$ , показав разброс результатов, определяемый ошибкой измерений (поля ошибок рис. 49) и провести экстраполяционную прямую<sup>1</sup>.

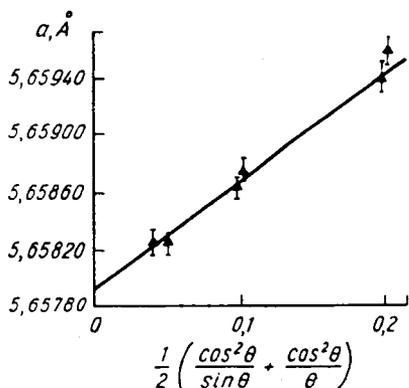


Рис. 49. Построение экстраполяционной прямой с учетом полей случайных ошибок

ных таблиц, дифрактометрических кривых, снятых на кальку, по которым определяли положение углов, соответствующих максимуму интенсивности или центру тяжести дифракционного профиля, и экстраполяционных кривых. Значения экстраполяционной функции даны в приложении 61.

## РАБОТА 9

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПА ТВЕРДОГО РАСТВОРА НА ОСНОВЕ ВЕЩЕСТВА С КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ

Определение типа твердого раствора основано на сравнении рентгеновской плотности и плотности монокристаллических образцов, определенной каким-либо другим независимым способом. Этот метод применим к однофазным образцам, для которых достоверно известно, что все изменение плотности связано с образованием твердого раствора. Анализ основан на определении числа частиц, приходящихся на элементарную ячейку твердого раствора  $n_{\text{ТВ.Р.}}$ , и сравнении его с соответствующей величиной для чистого растворителя  $n_0$ .

Если  $\rho$  — плотность вещества;  $V$  — объем элементарной ячейки;  $n$  — число атомов в ячейке;  $m_{\text{ср}}$  — средняя масса частицы, то масса ячейки  $m'$  равна

$$m' = \rho V = nm_{\text{ср}}$$

<sup>1</sup> Для того чтобы исключить ошибки, связанные с индивидуальными особенностями данной рентгенограммы, необходимо снять и измерить три-пять рентгенограмм одного и того же вещества и в качестве периода решетки взять средний по всем измерениям результат.

Для кубического вещества

$$V = a^3, \quad n = \frac{\rho a^3}{m_{\text{ср}}}$$

Средняя масса частицы

$$m_{\text{ср}} = A_{\text{ср}} \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ у},$$

где

$$A_{\text{ср}} = \sum_i c_i A_i = \frac{100}{\sum \rho_i / A_i},$$

$c_i$  — атомная доля компонента  $i$  с атомным весом  $A_i$ ;

$\rho_i$  — весовой процент компонента  $i$ .

### Практическая часть<sup>1</sup>

1. Определить период решетки твердого раствора по дифрактограммам с автоматической записью. Результаты измерений занести в табл. 1.

Таблица 1

#### ПРЕЦИЗИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРИОДА РЕШЕТКИ

Образец . . . . . ; термическая обработка . . . . . ;  
тип решетки . . . . . ; режим записи . . . . . ; излучение .

Номер линии рентге- н ограммы	+	+	-	2 $\theta$	$\frac{2\theta^+}{2\theta^-} = \frac{2\theta^+_{\text{испр}} + 2\theta^-_{\text{испр}}}{2}$	$\vartheta$	$d_i, \text{ \AA}$	HKL	$a_i, \text{ \AA}$
	2 $\theta$ <sub>изм</sub>	2 $\theta$ <sub>испр</sub>	2 $\theta$ <sub>изм</sub>	2 $\theta$ <sub>испр</sub>	6				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Пояснения к таблице:

Столбец 1. Номер рассчитываемой линии.

Столбец 2. Измеренное по дифрактограмме значение угла счетчика при движении счетчика в сторону больших углов.

Столбец 4. Измеренное по дифрактограмме значение угла счетчика при движении счетчика в сторону меньших углов.

Столбец 3. Исправленное на нуль счетчика значение  $2\theta$  при движении счетчика в сторону больших углов.

Столбец 5. Исправленное на нуль счетчика значение  $2\theta$  при движении счетчика в сторону меньших углов.

Столбец 6. Среднее по двум измерениям значение угла  $2\theta$ .

Выбрать экстраполяционную функцию и, проэкстраполировав найденную угловую зависимость периода решетки к  $90^\circ$ , определить период решетки.

2. Рассчитать, сколько частиц приходится на элементарную ячейку твердого раствора и, сравнив полученную величину с соответствующим значением для чистого растворителя, сделать заключение о типе твердого раствора. Необходимые для расчета данные занести в табл. 2.

<sup>1</sup> Для расчетов периодов решетки можно использовать рентгенограммы, например порошковые рентгенограммы, снятые в цилиндрической камере. Схема расчета и оценка точности измерений приведены в работе 8.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА АТОМОВ НА ЯЧЕЙКУ

Состав сплава . . .  
 Точность определения состава ( $\Delta c_i$ ) . . .  
 Способ определения  $\rho$  . . .

$\rho$	$\Delta\rho$	$m_{\text{ср}}$	$a^3, \text{ \AA}$	$n_{\text{тв.р}}$	$n_0$	$\Delta n$

Оценить ошибку в определении  $n$ :

$$\Delta n = \left[ \left( \frac{\Delta\rho}{\rho} + 3 \frac{\Delta a}{a} \right) m_{\text{ср}} + \sum_{\Delta c_i} A_i \right] \frac{1}{nm_{\text{ср}}}.$$

З а д а н и е

Определить тип твердого раствора...

## ЛИТЕРАТУРА

Я. С. Уманский и др. Физическое металловедение, гл. II. Металлургиздат, 1955.

## ЛИТЕРАТУРА К РАЗДЕЛУ

Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. ИЛ, 1961.

Гиллер Я. Л. Таблицы межплоскостных расстояний, т. I, II. Изд-во «Недра», 1966.

## Р А З Д Е Л II

## ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

## РАБОТА 10

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РЕНТГЕНОГРАММЫ  
ПОЛИКРИСТАЛЛА

[А Т Л А С. 10]

## РАСЧЕТ МЕЖПЛОСКОСТНЫХ РАССТОЯНИЙ

Межплоскостные расстояния для кристаллов высшей и средних сингоний рассчитывают по квадратичным формам (приложение 2).

Исходными данными для расчета являются периоды решетки, которые берут из литературы, и индексы интерференции, определяемые из пространственной группы по законам погасаний (см. приложение 4).

Необходимые для расчета суммы квадратов индексов и неполные квадраты суммы индексов от 1 до 80 приведены в приложении 22.

Расчет следует проводить до тех пор, пока вычисленные межплоскостные расстояния не будут меньше половины длины волны того из-



лучения, для которого рассчитывается дебаеграмма, так как на рентгенограмме получаются отражения только от плоскостей, для которых

$$d_{HKL} \geq \frac{\lambda}{2}.$$

Углы Брэгга рассчитывают по данным о межплоскостных расстояниях по формуле Вульфа — Брэгга. До  $60^\circ$  пользуются выражением для  $\lambda_{\alpha_{cp}}$ ; большие углы рассчитывают по  $\lambda_{\alpha_1}$  и  $\lambda_{\alpha_2}$ . Расчетные данные записывают в табл. 1.

Таблица 1

**ВЫЧИСЛЕНИЕ ДЕБАЕГРАММЫ ПО ЗАДАННОЙ СТРУКТУРЕ**

Вещество . . . . . Пространственная группа . . . . .  
 Излучение . . . . . Периоды . . . . . Базис . . . . .  
 Длина волны . . . . . Закон погасаний . . . . .

№	$HKL$	$d_{HKL}$	$\sin\theta$	$\theta^\circ$
Примечание. До $60^\circ$ вычисляют $d_{HKL}$ с точностью до 0,01 Å. При бóльших углах рассчитывают $d_{HKL}$ с точностью до 0,001 Å.				

**ВЫЧИСЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ**

Относительную интегральную интенсивность определяют не только при расчете дебаеграмм. Эта задача часто представляет собой основную цель исследования, например при определении структуры вещества, искажений кристаллической решетки, характеристической температуры, изучении сверхструктуры и др. Интегральная интенсивность линий рентгенограммы  $I = \int id\theta$  (рис. 50) является функцией ряда факторов. Эта зависимость выражается уравнением

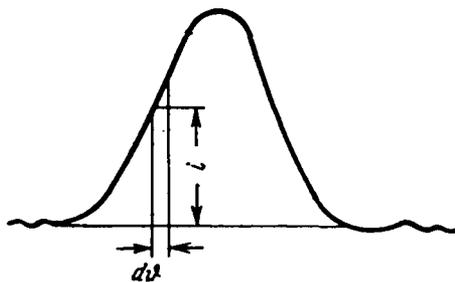


Рис. 50. К определению интегральной интенсивности линии рентгенограммы

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{V_{я}} Cf(\theta) \cdot p |S|^2 e^{-2M} A(\theta), \quad (1)$$

- где  $I_0$  — интенсивность первичных лучей;
- $C$  — постоянная величина для данного вещества и данных условий съемки;
- $f(\theta)$  — угловой множитель интенсивности;
- $p$  — множитель повторяемости;
- $|S|^2$  — структурный множитель интенсивности;
- $e^{-2M}$  — температурный множитель интенсивности (для химических соединений и упорядоченных твердых растворов величина  $e^{-2M}$  входит в структурный множитель);

$V_{я}$  — объем элементарной ячейки \*;  
 $R_{(\theta)}$  — абсорбционный множитель.

Ниже рассмотрены конкретные методы определения каждого из множителей.

*Угловой множитель*  $f(\theta)$  учитывает поляризацию, происходящую при рассеянии рентгеновских лучей, а также конечную величину пучка рассеянных лучей и геометрию съемки дебаеграммы (фотометодом или на дифрактометре):

$$f(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

Значения  $f(\theta)$  в зависимости от угла  $\theta$  приведены в приложении 23.

Угловой множитель имеет минимум вблизи  $52^\circ$ , что наряду с экстинкцией приводит к различию в относительной интенсивности линий рентгенограммы одного и того же вещества при разных излучениях.

Угловой множитель при дифракции нейтронов составляет

$$f(\theta_n) = \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

ввиду того, что нейтроны не испытывают поляризации.

*Множитель повторяемости*  $p$  равен числу семейств плоскостей в их совокупности, имеющих одинаковое межплоскостное расстояние и одинаковый структурный множитель. Значения  $p$  приведены в приложении 24.

*Структурный множитель*  $|S|^2$  учитывает зависимость интенсивности рентгеновских лучей от расположения атомов в элементарной ячейке и определяется базисом решетки:

$$|S|^2 = \left[ \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(Hx_j + Ky_j + Lz_j)} \right]^2 \quad (3)$$

или в тригонометрической форме

$$S^2 = \left[ \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi (Hx_j + Ky_j + Lz_j) \right]^2 + \left[ \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi (Hx_j + Ky_j + Lz_j) \right]^2 \quad (4)$$

Для структур, имеющих центр инверсии:

$$S^2 = \left[ \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi (Hx_j + Ky_j + Lz_j) \right]^2 \quad (5)$$

Структурный множитель представляет собой, таким образом, взятую по всем атомам базиса сумму произведений атомного множителя  $f$  на косинус угла, в аргумент которого входит сумма парных произведений индексов интерференции  $HKL$  на одноименные координаты базиса  $x$ ,  $y$  и  $z$ .

Обращение структурного множителя в нуль свидетельствует о погасании соответствующего отражения, поэтому при отсутствии данных

\* Этот множитель при расчете относительной интенсивности линий одной фазы можно ввести в постоянную съемки  $C$  и не рассчитывать, однако при сравнении интенсивности линий разных фаз на рентгенограмме интенсивность дифракционного отражения следует рассчитывать на единицу объема каждой фазы.

о пространственной группе выражение структурного множителя используется для определения индексов наблюдаемых интерференций.

При расчете структурного множителя его формулу сначала упрощают для заданных  $HKL$ , а затем подсчитывают  $Hx + Ky + Lz$ , после чего выписывают  $\cos 2\pi (Hx + Ky + Lz)$ , суммируют их по группам с одинаковым  $f_j$ , умножают сумму на соответствующий атомный множитель и суммируют полученные частные суммы. Расчетные данные записывают<sup>1</sup> в табл. 2 и 3.

ВЫЧИСЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ МНОЖИТЕЛЕЙ

Вещество . . . . . Число узлов в элементарной ячейке<sup>1</sup>  
 Пространственная группа . . . . . Вывод закона погасаний . . . . .  
 Базис . . . . . Функция атомного рассеяния . . . . .  
 $f_A = \dots$ ;  $f_B = \dots$

Таблица 2

Подсчет аргумента

HKL	A		B	
	$Hx_{A_1} + Ky_{A_1} + Lz_{A_1}$	$Hx_{A_2} + Ky_{A_2} + Lz_{A_2}$	$Hx_{B_1} + Ky_{B_1} + Lz_{B_1}$	$Hx_{B_2} + Ky_{B_2} + Lz_{B_2}$

Таблица 3

Подсчет тригонометрических функций

HKL	A			
	$\cos 2\pi (Hx_{A_1} + Ky_{A_1} + Lz_{A_1})$	$\cos 2\pi (Hx_{A_2} + Ky_{A_2} + Lz_{A_2})$	...	$f_A \sum \cos A$
	B			
HKL	$\cos 2\pi (Hx_{B_1} + Ky_{B_1} + Lz_{B_1})$	$\cos 2\pi (Hx_{B_2} + Ky_{B_2} + Lz_{B_2})$	...	$f_B \sum \cos B$

Подсчет структурного множителя:

$$|S|^2 = [f_A \sum \cos 2\pi (Hx_A + Ky_A + Lz_A) + f_B \sum \cos 2\pi (Hx_B + Ky_B + Lz_B)]^2.$$

Выражение  $S_{HKL}$  может быть значительно упрощено, если  $|S_{HKL}|^2$  для структуры в целом представить как  $\sum |S'_{HKL}|^2$  для каждой из правильных систем точек, образующих структуру:

Ряды **A** и **B** в свою очередь могут быть преобразованы для каждой правильной системы точек из многочленных выражений в одночлен,

$$S'_{HKL} = f_n A + if_n^* B;$$

$$|S'_{HKL}|^2 = f_n^2 A^2 + f_n^2 B^2;$$

$$|S_{HKL}|^2 = \sum |S'_{HKL}|^2.$$

<sup>1</sup> Форма приведенных таблиц дана для соединения  $AB$ , решетка которого обладает центром инверсии, а базис содержит по два атома каждого компонента.

представляющий для **A** функцию  $\cos 2\pi Hx \cos 2\pi Ky \cos 2\pi Lz$ , а для **B** функцию  $\sin 2\pi Hx \sin 2\pi Ky \sin 2\pi Lz$ , так как точки правильной системы связаны между собой элементами симметрии пространственной группы, так что связанными между собой оказываются и структурные амплитуды.

Величины **A** и **B** для каждой правильной системы точек, приведенные к одночленному виду для системы точек общего положения, даны в интернациональных таблицах для определения кристаллических структур<sup>1</sup>. Они дают выражение для действительного коэффициента при структурной амплитуде всей правильной системы для отражения *HKL* при подстановке одной из троек координат базиса этой системы точек.

Для выведения из них выражения для системы точек частных положений достаточно подставить в **A** и **B** общего положения координаты базиса точки частного положения и умножить этот одночлен на отношение кратностей точек частного положения к кратности точек общего положения. Так, для пространственной группы рутила *P4/mnm* интернациональные таблицы дают для системы точек общего положения *xyz* кратностью 16 следующие значения **A** и **B**:

$$\begin{aligned} A_{\text{оп}} = 8 \cos 2\pi \left[ \cos 2\pi \left( Hx - \frac{H+K+L}{4} \right) \cos 2\pi \left( Ky + \frac{H+K+L}{4} \right) + \right. \\ \left. + \cos 2\pi \left( Hy - \frac{H+K+L}{4} \right) \cos 2\pi \left( Kx + \frac{H+K+L}{4} \right) \right], \\ B = 0. \end{aligned}$$

Если положение атомов титана дается как 2(a) 000;  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ , то при подстановке  $x=0$ ;  $y=0$ ;  $z=0$

$$\begin{aligned} A_{\text{Ti}} = \frac{2}{16} A_{\text{оп}} = 2 \cos^2 2\pi \left( \frac{H+K+L}{4} \right), \\ B_{\text{Ti}} = 0. \end{aligned}$$

Выражения  $\cos 2\pi x$  и  $\sin 2\pi x$ , необходимые для подобного расчета, приведены в приложении 25.

*Атомный множитель*  $f^2$  учитывает расположение электронов, рассеивающих лучи, в объеме атома и является функцией  $\frac{\sin \phi}{\lambda}$ .

Расчет атомного множителя для свободных атомов при ряде упрощений приводит к выражению  $f=Z \Phi$ , где  $Z$  — атомный номер, а  $\Phi$  — универсальная функция атомного множителя:

$$\Phi = f(sa), \text{ где } s = \frac{4\pi \sin \phi}{\lambda}; \quad a = 0,47Z^{-\frac{1}{3}}.$$

Практически строят график  $\Phi=f(sa)$  по данным приложения 26, вычисляют  $sa$  из исходных данных расчета и находят  $\Phi$  по графику.

Такой метод дает удовлетворительные результаты при  $Z > 30$ \*.

<sup>1</sup> Структурные множители в приведенном виде содержатся в таблицах International Tables for Determination of Crystal Structures, v. 1—3, Cambridge 1952, 1960.

\* Атомные множители, рассчитанные по Хартри—Фоку, приведены в приложении 27. Приложение 31 содержит амплитуды атомного рассеяния нейтронов. Следует помнить, что последние не зависят от  $\frac{\sin \phi}{\lambda}$ .

Температурный множитель  $e^{-2M}$  учитывает разность фаз рассеянных лучей, возникающую вследствие тепловых колебаний.

Величина  $M$ , входящая в выражение для температурного множителя, определяется для элементов с кубической решеткой по формуле

$$M = \frac{6h^2}{mk\theta} \left( \frac{1}{4} + \frac{\Phi(x)}{x} \right) \cdot \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2},$$

где  $h$  — постоянная Планка, равная  $6,62 \cdot 10^{-27}$  эрг/сек;  
 $m$  — масса атома, равная  $A \cdot 1,65 \cdot 10^{-24}$  ( $A$  — атомный вес элемента);  
 $k$  — постоянная Больцмана, равная  $1,38 \cdot 10^{-16}$  эрг/град;  
 $\theta$  — характеристическая температура, определяемая по формуле

$$\theta = \frac{h\nu}{k}.$$

В данном случае  $\nu$  — максимальная частота тепловых колебаний атомов (значения для ряда элементов приведены в приложении 28).

$$x = \frac{\theta}{T},$$

где  $T$  — абсолютная температура, при которой снимали рентгенограмму, °К;

$\Phi(x)$  — так называемая функция Дебая (величина этой функции для ряда значений  $x$  дана в приложении 29).

В случае кубической решетки величина  $\frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2}$  может быть заменена отношением

$$\frac{H^2 + K^2 + L^2}{4a^2}.$$

Абсорбционный множитель  $R(\vartheta)$  учитывает ослабление лучей в образце при данной геометрии съемки. В случае цилиндрического образца (столбика) абсорбционный множитель является функцией угла  $\vartheta$ , а также произведения  $\mu\rho$ , где  $\mu$  — линейный коэффициент ослабления, определяемый по таблицам для данного вещества и длины волны  $\lambda$ ;  $\rho$  — радиус столбика.

Для определения  $R(\vartheta)$  для линий с разными углами необходимо вычислить значение  $\mu\rho$  и в приложении 30 найти значения  $R(\vartheta)$  для данного  $\mu\rho$  и данных  $\vartheta$ . Интерполяцию между табличными данными проводят графически, так как ее следует выполнять и для  $\mu\rho$ , и для  $\vartheta$ , т. е. по плоскости.

В случае фокусировки по Брэггу — Brentano (съемка на дифрактометре) абсорбционный множитель не зависит от угла отражения и при относительных расчетах и измерениях интенсивности его можно не учитывать.

## Практическая часть

### Порядок расчета

1. Записать исходные данные: исследуемое вещество (атомный номер  $Z$ , структурный тип, пространственную группу, период ячейки, базис), длину волны излучения и радиус образца  $\rho$ .

2. Определить возможные индексы линий на рентгенограмме данного вещества. Рассчитать углы  $\vartheta$  для всех этих линий.

## ВЫЧИСЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ

Номер линии по порядку	HKL	$\vartheta$	$f(\vartheta)$	$\rho$	$f$	$ S ^2$	$e^{-2M}$	$R(\vartheta)$	Произведение множителей интенсивностей (4×5×7×8×9)	Относительная интенсивность	
										расчетная	экспериментальная
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

3. Определить отдельные множители интенсивности для каждой линии рентгенограммы.

4. Найти произведение всех множителей интенсивности для каждой линии рентгенограммы.

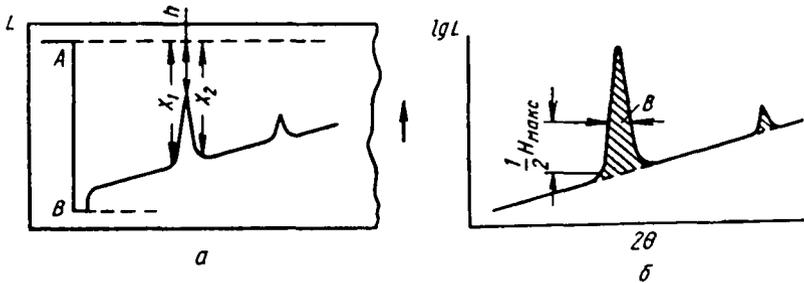


Рис. 51. Определение интенсивности линий рентгенограммы по фотометрическим кривым:

*a* — определение максимальной интенсивности при записи в линейном масштабе (по ординате); *б* — определение интегральной интенсивности (по площади) при записи в логарифмическом масштабе

5. Приняв максимальное произведение за 100, определить относительное значение интенсивности для остальных линий рентгенограммы.

Для удобства рекомендуется сводить расчетные данные в табл. 4.

6. По фотометрической кривой, снятой в полулогарифмическом масштабе, определить интегральную интенсивность для каждой линии рентгенограммы, принимая ее как площадь, заключенную между пиком кривой и линией фона (рис. 51, б).

7. Приняв интенсивность линии с максимальной площадью за 100, определить относительную интенсивность остальных линий.

8. Сравнить полученные экспериментальные значения с расчетными.

### Примерное задание

1. Рассчитать относительную интенсивность линий рентгенограммы кристалла элемента (Cu, Ni,  $\alpha$ -Fe, Mo, Si, Ge...), снятой в излучении.

2. Рассчитать относительную интенсивность линий на нейтронограмме поликристаллического  $\text{HfD}_2$  для разных вариантов расположения атомов дейтерия в решетке. Сравнив с экспериментальными значениями интенсивностей найденные величины, сделать вывод о положении внедренных атомов в решетке.

3. Рассчитать относительную интенсивность линий на нейтронограмме поликристаллического феррита для разных вариантов катионного распределения. Сравнив полученные результаты с экспериментальными данными для образцов, прошедших различную термическую обработку, сделать вывод о влиянии этой обработки на характер упорядочения в феррите.

## РАБОТА 11

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ДАЛЬНОГО ПОРЯДКА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ПО ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ СВЕРХСТРУКТУРНЫХ ОТРАЖЕНИЙ

Если раствор неупорядочен, то вероятность нахождения атома каждого сорта в любом узле кристаллической решетки равна атомной концентрации этого компонента. Амплитуда атомного рассеяния, соответствующая каждому узлу решетки, выражается соотношением  $f = \sum f_i c_i$  (где  $f_i$  — амплитуда рассеяния компонентом  $i$ , атомная концентрация которого в растворе  $c_i$ ). Система линий на рентгенограмме и их относительные интенсивности получаются такими же, как для чистого элемента со структурой твердого раствора. В упорядоченном состоянии вероятность нахождения атома данного сорта в данном узле зависит от типа узла.

Пусть в бинарном растворе замещения, содержащем  $N$  атомов,  $N_A$  — число атомов сорта  $A$ ,  $N_B$  — число атомов сорта  $B$ ; решетка может быть разбита на две подрешетки, первая из которых содержит  $N^{(1)}$  узлов, вторая —  $N^{(2)}$ . Естественно, что  $N_A + N_B = N^{(1)} + N^{(2)} = N$ .

Атомная концентрация компонента  $A$  равна  $c_A = \frac{N_A}{N}$ . Обозначим через  $p_A^{(1)}$ ,  $p_A^{(2)}$ ,  $p_B^{(1)}$ ,  $p_B^{(2)}$  вероятности нахождения атомов сорта  $A$  и  $B$  в узлах I и II типа ( $p_A^{(1)}$  — вероятность нахождения атома сорта  $A$  в узле типа I и т. д.); через  $\nu$  относительную долю узлов I сорта. Тогда

$$\eta = \frac{p_A^{(1)} - c_A}{1 - \nu} \quad (1)$$

называется степенью дальнего порядка.

Для полностью упорядоченного состояния в сплаве стехиометрического состава  $\eta = 1$ ; для полностью неупорядоченного раствора  $\eta = 0$ .

На рентгенограмме упорядоченного твердого раствора появляются дополнительные линии — так называемые сверхструктурные. Индексы интерференции, соответствующие структурным и сверхструктурным отражениям для некоторых кубических решеток, приведены в табл. 1.

Рассмотрим упорядоченную решетку типа  $\beta$ -латуни. Координаты атомов базиса —  $[000]$ ,  $[1/2, 1/2, 1/2]$ , доля узлов каждого сорта  $1/2$ . Для плоскостей с индексами  $H + K + L = 2n + 1$

$$S = f_{(000)} + f_{(1/2, 1/2, 1/2)} e^{2\pi i \frac{2n+1}{2}} = f_{(000)} - f_{(1/2, 1/2, 1/2)}$$

Амплитуды атомного рассеяния, соответствующие узлам  $[000]$  и  $[1/2, 1/2, 1/2]$ , равны

$$f_{(000)} = f_A p_A^{(1)} + f_B p_B^{(1)}; \quad f_{(1/2, 1/2, 1/2)} = f_A p_A^{(2)} + f_B p_B^{(2)},$$

## СТРУКТУРНЫЕ АМПЛИТУДЫ СВЕРХСТРУКТУРНЫХ ОТРАЖЕНИЙ

Тип структуры и ее символ	Индексы интерференции структурных отражений	Индексы интерференции сверхструктурных отражений	Структурная амплитуда сверхструктурных линий сплавов стехиометрического состава
NaCl, B1	$HKL = 2n$	$H + K + L = 2n + 1$	$S = 4\eta (F_A - F_B)$
$\beta$ -латунь, B2	$H + K + L = 2n$	$H + K + L = 2n + 1$	$S = \eta (F_A - F_B)$
$Cu_3Au$ , L1 <sub>0</sub>	$H + K = 2n$ $K + L = 2n$	$H + K = 2n + 1$ или $K + L = 2n + 1$	$S = \eta (F_A - F_B)$
$CuAu$ , L1 <sub>2</sub>	$H + K = 2n$ $K + L = 2n$	$H + K = 2n$ ; $L = 2n + 1$ или $H + K = 2n + 1$ , $L = 2n$	$S = 2\eta (F_A - F_B)$
$ZnS^*$ , B3	$H + K = 2n$ ; $K + L = 2n$ $H + K + L = 4n$ для $H = 2n$	$H + K = 2n$ } для $H + K +$ $K + L = 2n$ } $L \neq 4n$	$S = 4\eta (F_A - F_B)$

\* По отношению к решетке типа алмаза (A4).

или, поскольку

$$p_A^{(1)} + p_A^{(2)} = p_B^{(1)} + p_B^{(2)} = p_A^{(1)} + p_B^{(1)} = p_A^{(2)} + p_B^{(2)} = 1,$$

$$f_{(000)} = f_A \cdot p_A^{(1)} + f_B (1 - p_A^{(1)});$$

$$f_{(1/2, 1/2, 1/2)} = f_A (1 - p_A^{(1)}) + f_B \cdot p_A^{(1)}.$$

Структурная амплитуда сверхструктурных отражений

$$S = f_A (2p_A^{(1)} - 1) - f_B (2p_A^{(1)} - 1) = (f_A - f_B) (2p_A^{(1)} - 1).$$

Из формулы (1) следует, что  $2p_A^{(1)} = \eta + 2c_A$ , поэтому

$$S = (f_A - f_B) [\eta + 2c_A - 1].$$

Для сплава стехиометрического состава  $S = \eta(f_A - f_B)$ .

Таким образом, зная структурную амплитуду для сверхструктурных отражений, можно определить степень порядка. Обычно степень порядка определяют из отношения интенсивностей сверхструктурных и структурных отражений:

$$I_c = I_0 f(\vartheta_c) |S_c|^2 p_{cR}(\vartheta_c) e^{-2M(\vartheta_c)}; \quad (2)$$

$$I_{c,c} = I_0 f(\vartheta_{c,c}) |S_{c,c}(\eta)|^2 p_{c,cR}(\vartheta_{c,c}) e^{-2M(\vartheta_{c,c})}; \quad (3)$$

$$|S_{c,c}(\eta)|^2 = \frac{I_{c,c} f(\vartheta_c) |S_c|^2 p_{cR}(\vartheta_c) e^{-2M(\vartheta_c)}}{I_c f(\vartheta_{c,c}) p_{c,cR}(\vartheta_{c,c}) e^{-2M(\vartheta_{c,c})}}. \quad (4)$$

В этом уравнении обозначения соответствуют обозначениям уравнения (1) работы 10. Интенсивности структурных и сверхструктурных отражений определяют экспериментально, все остальные множители, кроме температурного, могут быть рассчитаны. Температурный множитель для подрешеток можно определить экспериментально, как это описано в работе 17. Для приближенных оценок степени порядка можно воспользоваться парой линий с малыми углами, где  $e^{-2M} \approx 1$ .



## Практическая часть

1. Выбрать структурные и сверхструктурные отражения для определения степени порядка в образце, проанализировав возможный тип сверхструктуры, в сплаве исследуемого состава.

2. Выбрать излучение для съемки дифрактограммы. Если атомные номера компонентов сплава близки, то для анализа распределения атомов по подрешеткам можно воспользоваться тем, что атомный фактор рассеяния рентгеновских лучей зависит от длины волны и уменьшается вблизи края поглощения исследуемых элементов. Если взять трубку с анодом, длина волны излучения которого лежит между длинами волн поглощения компонентов сплава, то влияние аномальной дисперсии на рассеяние разными компонентами будет различным, а  $|f_A - f_B|$  при этом может достигать довольно высоких значений. Амплитуду атомного рассеяния в этом случае следует рассчитывать по формуле

$$|f| = f_0 + \Delta f'_K + \frac{1}{2} \frac{(\Delta f''_K)^2}{(f_0 + \Delta f'_K)}, \quad (5)$$

где  $|f|$  — амплитуда рассеяния с учетом дисперсионной поправки;  
 $f_0$  — соответствует рассеянию таких коротких волн, что дисперсии можно пренебречь;

$\Delta f'_K$  — дисперсионные поправки<sup>1</sup>.

3. Рассчитать межплоскостные расстояния для выбранных отражений, определить углы дифракции и записать соответствующие линии на дифрактометре, следя за стабильностью режима работы установки. Измерить интегральную интенсивность структурной и сверхструктурной линий дифрактограммы.

4. Записать расчетные формулы для образца заданного состава, необходимые для определения степени порядка; данные внести в табл. 2.

Таблица 2

РАСЧЕТ СТЕПЕНИ ДАЛЬНОГО ПОРЯДКА

Сплав  
 Состав . . . . . (в атомных долях)  
 Термическая обработка образца  
 Структурна амплитуда для сверхструктурного отражения (формула<sup>1</sup>)  
 Структурная амплитуда для структурного отражения (формула<sup>1</sup>)  
 Излучение<sup>2</sup>  
 Режим съемки

НКЛ	Структурные или сверхструктурные интерференции	$I_{изм}$	$\vartheta$	$f_A$	$f_B$	S	$ S ^2$	$\rho$

<sup>1</sup> Указать, как учитывается температурный множитель.  
<sup>2</sup> При работе в области аномальной дисперсии указать длины волн, соответствующие К=краям поглощения компонентов.

<sup>1</sup> Величина поправок на аномальную дисперсию приведена в справочнике по рентгеноструктурному анализу Л. И. Миркина. Физматгиз, 1961, с. 353—354.

5. Рассчитать степень дальнего порядка, воспользовавшись формулой (4).

### Примерное задание

1. Построить температурную зависимость равновесной степени дальнего порядка твердого раствора по дифрактограммам, снятым после заделки образца с разных температур<sup>1</sup>.

2. Рассчитать относительные интенсивности отражений (200) и (111) для соединений  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^{VI}$  с решеткой типа сфалерита и разным соотношением атомных номеров (AlP, GaAs, InSb, GaSb, InAs, ZnSe, CdS, CdSe) для заданного излучения.

### ЛИТЕРАТУРА

Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. ИЛ, 1950, с. 129—158.

Кривоглаз М. А., Смирнов А. А. Теория упорядочивающихся сплавов. Физматгиз, 1959, с. 7—27.

Уманский Я. С. и др. Физическое металловедение. Металлургиздат, 1955, с. 147—164.

### РАБОТА 12

## КАЧЕСТВЕННЫЙ ФАЗОВЫЙ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

(А Т Л А С, 8)

Рентгенограмма многофазной системы представляет собой результат наложения рентгенограмм отдельных фаз, интенсивности линий которых пропорциональны количеству фазы в системе. Поэтому фаза, содержание которой в системе невелико, будет представлена на рентгенограмме лишь небольшим числом наиболее интенсивных (из присущего ей ряда  $d_{HKL}$ ) линий.

Выбирая метод съемки (способ регистрации дифрагированного излучения), следует помнить, что при правильно выбранном режиме съемки и проявлении пленки чувствительность фотографического метода выше, чем дифрактометрического с непрерывной записью. Это объясняется тем, что при фотографическом способе регистрации дифракционная картина фиксируется и формируется одновременно во всем интервале углов, тогда как в случае дифрактометрического способа — в ограниченном интервале углов Вульфа — Брегга и для ограниченных ориентировок кристалла.

Кроме того, фотометод вследствие фиксирования пространственного распределения дифрагированных лучей дает дополнительные по сравнению с дифрактометрическим методом сведения для разделения линий, принадлежащих фазам с разной дисперсностью и текстурованностью.

Из-за наличия на рентгенограммах большого числа интерференционных максимумов и возможности наложений линий разных фаз рентгенограмму многофазных систем необходимо снимать в «мягком» излу-

---

<sup>1</sup> Если сплав двухфазный, структурные линии упорядоченной и неупорядоченной фаз могут накладываться и для определения степени порядка в упорядоченной фазе их необходимо тщательно разделять.

чении<sup>1</sup>, а для уменьшения числа линий без ущерба для точности идентификации фазы необходимо использовать селективно поглощающий фильтр. Так как надежность идентификации повышается, если число отражений фазы растет, то съемку при работе фотометодом следует проводить от столбика в камере Дебая с вращением препарата. Диаметр камеры должен быть большим (рекомендуются камеры РКУ114 и РКУ86), если дифрагированное излучение не поглощается заметно воздухом. Расположение пленки может быть прямым или, что лучше, асимметричным, особенно если фазовый анализ должен завершиться определением значений периодов решеток присутствующих фаз.

Если на фазовый анализ поступает шлиф (что менее благоприятно, так как расчет брэгговских углов на такой рентгенограмме мало надежен ввиду дефокусировки линий), то при работе фотометодом следует снять рентгенограммы при нескольких углах наклона, а также нормально к первичному пучку и использовать первые рентгенограммы (наклонный шлиф, угол наклона 30—20°) для получения ряда  $d_{HKL}$ , а вторую рентгенограмму — для определения периодов решеток фаз. Эффект дефокусировки уменьшается при использовании щелевой диафрагмы. При фазовом анализе замеру рентгенограмм следует уделить особое внимание, так как пропуск одной-двух слабых линий или наложение линий, оставшееся незамеченным, могут исказить результат.

Для установления природы фаз, присутствующих в системе, следует из общего ряда полученных значений  $d_{HKL}$  выделить ряды, свойственные каждой из фаз в отдельности. Затем сопоставить их с табличными значениями для каждой из фаз и, проиндицировав соответствующие интерференционные максимумы, рассчитать значения периодов решеток соответствующих фаз.

Прежде чем разделять фазы аналитически или графоаналитически, целесообразно внимательно рассмотреть рентгенограмму. При этом следует попытаться визуально разделить фазы с помощью анализа характера расположения линий, их ширины, непрерывности и интенсивности. Так (см. рис. 43), рентгенограмма объемноцентрированной кубической фазы характеризуется интерференционными максимумами, отстоящими друг от друга на примерно равные расстояния (сумма квадратов индексов равна 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 и т. д.) а рентгенограмма гранецентрированной кубической фазы — интерференционными максимумами, стоящими попеременно парно и отдельно (сумма квадратов индексов интерференции составляет 3, 4, 8, 11, 12, 16, 19, 20 и т. д.). Рентгенограмма гексагональной компактной фазы имеет при малых брэгговских углах три интенсивные линии (10.0, 00.2, 10.1); рентгенограмма же тетрагональной фазы с объемноцентрированным базисом характерна наличием дублета (101 и 110) при малых брэгговских углах, интенсивности линий которого относятся как 2 : 1. Следует также обратить внимание на положение линии. При этом чем меньше углы дифракции первых линий, тем больше элементарная ячейка и ниже симметрия данной фазы системы.

Характер интерференционных максимумов также способствует разделению фаз. Известно, что острые максимумы соответствуют блокам мозаики средней величины. Крупноблочные агрегаты дают точечные, мелкоблочные — уширенные, ориентированные — симметрично прерывистые максимумы. Поэтому интерференционные максимумы дебаеграммы, снятой без вращения столбика с композиции, фазы которой находятся в разном состоянии, будут отличаться по внешнему виду, причем

<sup>1</sup> При выборе излучения необходимо учитывать возможность возникновения вторичного флуоресцентного излучения, которое приводит к появлению фона на рентгенограмме и существенно ухудшает ее качество.

все максимумы одного внешнего вида будут принадлежать, естественно, к одной фазе, что позволит выделить из общего ряда  $d_{HKL}$  ряд, принадлежащий одной фазе.

Если анализ расположения линий на дебаеграмме или характер их позволяет сделать заключение о природе хотя бы одной из фаз или же одна из фаз системы известна заранее, то разделение фаз проводят следующим образом.

Из общего ряда  $d_{HKL}$  исключают ряд, свойственный известной фазе. Для этого следует в таблицах приложения 15, справочниках или оригинальных работах найти данные о межплоскостных расстояниях этой фазы и сопоставить их с рядом вычисленных значений.

Для определения фазового состава образца при съемке дифрактограмм необходимо подобрать такие условия, которые позволяют получить высокую точность линии и чувствительность в определении интенсивности (широкие щели, большая постоянная времени, малая скорость движения счетчика), а также достаточную точность в определении межплоскостных расстояний (узкие пучки, малые постоянные времени) и экспрессность (значительные скорости съемки). Режим, удовлетворяющий указанным требованиям, имеет следующие параметры:

Вертикальный размер фокуса трубки, мм . . . . .	2,5
Высота щели счетчика (ограничивается конструкцией прибора), мм . . . . .	8
Высота освещенной поверхности образца, мм . . . . .	15
Ширина первой и второй щелей: 0,5 мм для $\theta \leq 10^\circ$ и 1,0 мм для $\theta > 10^\circ$	
Ширина щели перед счетчиком, мм . . . . .	0,25
Скорость вращения счетчика, $^\circ/мин$ . . . . .	2
Масштаб дифрактограммы: $1^\circ$ соответствует 12 мм:	
Постоянная интегрирования, сек . . . . .	4
Смещение центра тяжести линии при $\theta = 10^\circ$ , *, мин . . . . .	4
Погрешность отсчета положения максимумов по дифрактограмме, мм . . . . .	$\pm 0,3$
Погрешность измерения линейкой, мм . . . . .	$\pm 0,3$

Знания табличных рядов  $d_{HKL}$  достаточно для исключения их из общего ряда  $d_{HKL}$ , если соответствующая фаза в системе имеет стехиометрический состав. Если же табличные данные относятся к фазе, а расчетные — к твердому раствору на ее основе, то оба ряда значений  $d_{HKL}$  различаются. Поэтому следует по исключаемым значениям  $d_{HKL}$ , рассчитать периоды решетки этой фазы и сопоставить их с данными для интервала гомогенности фазы.

Если в таблицах, справочниках или оригинальных работах нужного ряда  $d_{HKL}$  не окажется, то следует получить этот ряд самостоятельно, рассчитав его по квадратичным формам, задаваясь табличными значениями периодов и значениями индексов интерференции, которые совместимы с правилами погасаний. Табличные значения периодов решеток и типов структур некоторых неорганических веществ приведены в приложении 18.

Законы погасаний даны в приложениях 4 и 5. Интенсивность максимумов рентгенограммы можно вычислить при расчете не по полной формуле относительной интегральной интенсивности (см. работу 10), а приближенно по выражению  $I = |S|^2 f(\theta) p$ , где  $|S|^2$  — квадрат модуля структурной амплитуды;  $f(\theta)$  — угловой множитель;  $p$  — множитель

\* Если освещаемую поверхность образца уменьшить до 10 мм, а скорость движения счетчика — до  $1^\circ/мин$ , то величина смещения центра тяжести линий уменьшится вдвое.

повторяемости. Расчетные формулы и таблицы даны в приложениях 22—30.

Получив тем или иным способом ряд  $d_{HKL}$ , соответствующий известной фазе, сопоставляют его с общим рядом  $d_{HKL}$  и исключают  $d_{HKL}$  известной фазы, следя за тем, чтобы интенсивности исключаемых линий были пропорциональны интенсивности табличных значений и чтобы в числе исключенных оказались наиболее интенсивные табличные линии<sup>1</sup>. На интенсивность линий рентгенограммы, особенно под малыми углами, оказывает также влияние первичная экстинкция, ослабляющая их настолько, что, например, линия (220) феррита может при неблагоприятных условиях (при крупных блоках) стать интенсивнее линии (110). Линии с большими углами  $\theta$  у фаз, дисперсных и имеющих микроискажения, размыты и визуально выглядят как мало интенсивные.

Проверив правильность исключения линий известной фазы расчетом ее периодов, пересчитывают относительные интенсивности оставшегося ряда  $d_{HKL}$ , нормируя их к самой сильной из оставшихся линий, и устанавливают вторую фазу.

Если природа фазы известна или может быть предсказана из условий получения препарата, то ее определение проводят аналогично. В многофазной системе операции исключения  $d_{HKL}$  приходится проделывать многократно, внимательно следя за возможными наложениями линий. Наложения не исключаются, а занимают принадлежащее им место в двух и более рядах  $d_{HKL}$ .

Если плоскость образца установлена на оси гониометра с точностью 0,1 мм, а погрешность при определении нуля счетчика не превышает  $\pm 1$  мин, то погрешность определения межплоскостных расстояний будет следующей:

$d, \text{Å}$ . . . . .	5—3	3—2	2—1,5	1,5—1,0
$\Delta d, \text{Å}$ . . . . .	0,04—0,015	0,015—0,006	0,006—0,003	0,003—0,0001

Расчет рентгенограмм и дифрактограмм проводят обычным порядком. Для экономии времени расчета и повышения его точности целесообразно пользоваться таблицами значений  $d_{HKL}$  в зависимости от  $\theta$  и  $\lambda$  (см. приложение 14). При съемке в неотфильтрованных лучах следует тщательно разделять  $\alpha$ - и  $\beta$ -максимумы<sup>2</sup>.

Первый этап расчета завершается получением значений  $d_{HKL}$  для всех линий рентгенограммы. Расшифровывать рентгенограмму легче, если известна предыстория образца — химический состав, способ получения, а также если возможно предположение о природе фаз, основанное на результатах металлографических исследований, измерении физических, прочностных свойств и т. д.

Если о природе второй фазы нельзя сделать достаточно надежных предположений, то сначала следует выяснить сингонию фазы, затем определить ее периоды и дифракционную группу и по периодам установить природу фазы, пользуясь таблицами изомеров Фривеля и Ринна (приложение 18). Для выяснения структуры или, по крайней мере, принадлежности к определенной сингонии необходимо последовательно выяснить, не принадлежит ли фаза, ряд  $d_{HKL}$  которой имеется, к кубиче-

<sup>1</sup> Интенсивности максимумов меняются в зависимости от излучения, на котором снимается рентгенограмма в связи с изменением углового множителя интенсивности, особенно при средних значениях  $\theta$ , что может оказать влияние на слабые и средние линии.

<sup>2</sup> Проверка отсутствия  $\beta$ -линий иногда полезна даже при наличии фильтра, если последний тонко.

ской, гексагональной, тетрагональной, ромбоэдрической или ромбической сингонии. Для выполнения этого по значениям  $d_{HKL}$  получают значения  $\frac{1}{d_{HKL}^2} = Q'$  и сопоставляют значения отношений  $\frac{Q_i}{Q_1} = Q$  с ре-

зультатами, приведенными в табл. 3 и 6 работы 7.

Приведенные в этих таблицах ряды справедливы при условии, что  $Q_1$  рентгенограммы соответствуют первому возможному интерференционному максимуму с наименьшими теоретически возможными индексами. Поэтому при замере рентгенограмм следует внимательно просмотреть область малых брэгговских углов. Если первая линия в ряду  $d_{HKL}$ , судя по полученным рядам  $Q$ , не обнаруживается, что часто наблюдается при съемке от наклонно поставленного шлифа, то препарат следует снять вторично при меньшем наклоне ( $10-12^\circ$ ) и повторить расчет.

Для кристаллов ромбической сингонии можно ожидать, что ряды отношений вида  $Q$  будут содержать целые квадраты среди прочих дробных членов для трех независимых значений  $Q'$ , соответствующих линиям вида  $00L$ ,  $0K0$ ,  $H00$ . Закономерные погасания часто приводят к выпадению линий  $001$ ;  $010$ ;  $100$ , так что в ряде случаев отношения  $Q$  окажутся не равными, а лишь пропорциональными ряду целых квадратов, что значительно искажает картину и делает оценку сингонии ненадежной. Еще более ненадежно определение по дебаеграмме моноклинных и триклинных кристаллов.

По установлении сингонии фазы индцирование проводят графически по номограммам Фревелия и Ринна, позволяющим одновременно с этим установить и структурный тип.

Номограммы Фревелия и Ринна представляют собой кривые, изображающие зависимость  $d_{HKL}$  от  $c/a$  при определенных индексах интерференции. В отличие от графиков Хелла или Бьерстрема номограммы Фревелия построены не для сингонии в целом, а для определенных структурных типов. Последнее обстоятельство сужает интервал  $c/a$  номограмм, поскольку структурные типы стабильны лишь при определенных отношениях осей и позволяют нанести на номограмму только негаснущие отражения, что упрощает ее. Над номограммами помещены соответствующие каждому структурному типу штрих-диаграммы интенсивностей, полученных на молибденовом излучении, и это облегчает выбор структурного типа. Индцирование проводят графически. Масштаб  $d_{HKL}$  дан при номограммах.

Значения  $d_{HKL}$  откладывают в этом масштабе на узкой полоске бумаги, которую затем накладывают на номограмму так, чтобы отметка  $d_{HKL_{\max}}$  совпадала с линией номограммы, имеющей минимальные значения  $HKL$ .

Полоску двигают по кривой номограммы до совмещения всех отметок  $d_{HKL}$  и читают индексы над кривыми номограммы.

После графического индцирования и анализа индексов интерференции для установления пространственной группы по закону погасаний подсчитывают периоды решетки по квадратичным формам и устанавливают вещество по таблицам изомеров по его структурному типу и периодам.

Номограммы Фревелия — Ринна приведены в приложениях 19—21.

**З а д а н и е.** Установить фазовый состав по дебаеграмме двух- или трехфазного сплава или спеченной композиции.

## ЛИТЕРАТУРА

Китайгородский А. И. Рентгеноанализ мелкокристаллических и аморфных веществ. Государственное технико-теоретическое издательство, 1952.

Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Физматгиз, 1961.

Михеев В. В. Рентгенометрический определитель минералов. Государственное технико-теоретическое издательство, 1959.

ASTM X-ray diffraction data card file and key.

(Картотека Американского общества испытания материалов, содержащая межплоскостные расстояния, индексы интерференции, интенсивности отражений и условия получения рентгенограмм).

Landolt A. Zahlenwerte und Funktionen, Bd 4, Berlin, 1955.

Smittells. Metals Reference Book, 1948, Toronto, 1952.

Pearson W. P. Handbook of lattice spacings and structure of metals and alloys, London, 1958.

International Tables for Determination of Crystal Structures, v. 1, Cambridge, 1952.

## Пояснение к литературе

В работах Л. И. Миркина и А. И. Китайгородского приведены таблицы межплоскостных расстояний неорганических веществ. В работе В. В. Михеева даны таблицы межплоскостных расстояний минералов. В картотеке ASTM приведены наиболее полные и систематические сведения о межплоскостных расстояниях и интенсивностях отражений большого числа органических и неорганических веществ.

Большинство карточек содержат сведения о пространственной группе и параметрах решетки вещества, а также ссылку на литературный источник, на основании которого она составлена. Картотека имеет два указателя: в одном из них вещества помещены в алфавитном порядке, в другом — по мере уменьшения межплоскостных расстояний трех наиболее интенсивных линий. Указатели дают возможность быстро найти карточку для известного вещества и установить неизвестное вещество, рентгенограмма которого рассчитана.

В справочниках Ландольта и Пирсона можно найти периоды решеток и структурные типы неорганических веществ.

## РАБОТА 13

### КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ФАЗОВЫЙ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

(АТЛАС, 9)

Рентгеновский количественный фазовый анализ основан на определении интенсивности линий исследуемой фазы, сравнении интенсивности линий определяемых фаз между собой или с интенсивностью линии эталонного образца, полученной на одной рентгенограмме или дифрактограмме с линиями исследуемого образца (метод подмешивания эталона или метод независимого эталона).

При одном и том же содержании определяемой фазы интенсивность ее линий изменяется в зависимости от среднего коэффициента поглощения рентгеновских лучей в образце. Поэтому необходимо найти эту зависимость и определить

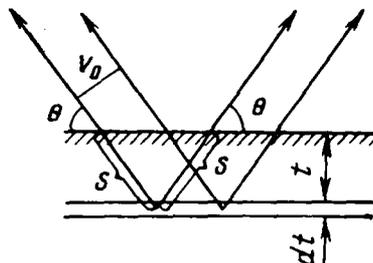


Рис. 52. К выводу о влиянии поглощения рентгеновских лучей в образце на интенсивность линий рентгенограммы

коэффициент поглощения образца, либо устранить влияние фактора поглощения.

Интенсивность дифрагированного отражения, создаваемого  $i$ -той фазой, находящейся в слое толщиной  $\Delta t$  на глубине  $t$  (рис. 52), равна

$$I_i = (Q_0)_i U_0 q_i e^{-2\mu s}, \quad (1)$$

где  $q_i$  — объемное содержание определяемой фазы в образце;  
 $(Q_0)_i$  — интенсивность отражения от образца, состоящего только из  $i$ -той фазы, без учета поглощения;  
 $U_0$  — площадь участвующей в дифракции поверхности образца;  
 $s$  — глубина проникновения рентгеновских лучей в образец в направлении угла Вульфа — Брэгга;  
 $\mu$  — линейный коэффициент ослабления.

При толщине образца, существенно большей глубины слоя полупоглощения:

$$I = (Q_0)_i q_i U_0 \cdot \frac{1}{2\mu}, \quad (2)$$

или, если обозначить постоянную для данной геометрии съемки величину

$$\frac{1}{2} U_0 = k, \text{ то } I_i = k q_i \frac{1}{\mu} (Q_0)_i.$$

Заменив объемные проценты весовыми  $p_i$  и выразив линейный коэффициент поглощения образца через массовые коэффициенты поглощения компонентом  $\mu_i^*$  (фазой) смеси, получаем

$$I_i = k p_i \frac{(Q_0)_i}{\rho_i \sum_{i=1}^n p_i \mu_i^*}, \quad (3)$$

где  $\rho_i$  — плотность  $i$ -той фазы смеси.

#### АНАЛИЗ ДВУХФАЗНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ОДИНАКОВЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ПОГЛОЩЕНИЯ

Для двухфазной смеси

$$I_1 = k \frac{p_1 (Q_0)_1}{\rho_1 (\mu_1^* + p_2 \mu_2^*)} = k_1 \frac{p_1 (Q_0)_1}{\rho_1 [\mu_1^* - \mu_2^*] + \mu_2^*}. \quad (4)$$

Если коэффициент поглощения обеих фаз можно считать постоянным, то  $I_i \frac{1}{\mu} k p_i (Q_0)_i$ . Условие  $\mu_1^* = \mu_2^*$  реализуется в том случае, когда анализируют смесь полиморфных модификаций или исследуют продукты реакции в твердой фазе, например при анализе сталей (так как аустенит и мартенсит — фазы одинакового химического состава). С меньшей точностью это условие выполняется для латуней  $\alpha$  и  $\beta$ , фазы которых отличаются содержанием меди, и для окислов разного состава.

*Метод гомологических пар.* Почернение<sup>1</sup>  $D$  каждой линии рентгенограммы пропорционально отражающей способности  $Q = \frac{Q_0}{2\mu}$  соответствующих плоскостей, а также процентному содержанию соответствующей фазы  $p$ :

$$D = cQp, \quad (5)$$

где  $c$  — коэффициент пропорциональности.

<sup>1</sup> В данном случае имеют в виду нормальные почернения (см. работу № 3).



Если в какой-либо паре линий обеих фаз ( $A$  и  $B$ ) обнаруживается одинаковое почернение, то

$$Q_A p_A = Q_B p_B.$$

Для двухфазной смеси

$$p_B = 100 - p_A,$$

откуда

$$p_A = \frac{Q_B}{Q_A + Q_B} \cdot 100\%. \quad (6)$$

По расчетным или опытным данным составляют таблицы гомологических пар. В этих таблицах указываются индексы и излучение ( $K_\alpha$  или  $K_\beta$ ) пары линий обеих фаз, интенсивность которых одинакова при том или ином соотношении фаз (приложение 35). Если интенсивности сравниваемых линий обеих фаз близки, но не равны между собой, то количество определяемой фазы составит:

$$x = p \frac{I_A}{I_B}, \quad (7)$$

где  $p$  — количество фазы в процентах для случая, если интенсивности сравниваемых линий фаз  $A$  и  $B$  были бы равны между собой;  
 $I$  — интенсивность сравниваемых линий фаз  $A$  и  $B$ .

При визуальном сравнении интенсивности линий точность определения невелика (возможна ошибка до 30% от определяемой величины). При фотометрировании ошибка может быть снижена до 10% от определяемой величины с помощью более точного нахождения соотношения интенсивности (почернений) линий гомологической пары.

### Практическая часть

1. Провести качественный фазовый анализ и определить индексы линий каждой фазы на рентгенограмме.

2. Выбрать пару соседних линий равной или близкой интенсивности, пользуясь визуальной оценкой; по табл. 35 приложений найти соответствующее содержание определяемой фазы.

*Пример.* На рентгенограмме закаленной стали близки по почернению линии  $(110)_\beta$   $\alpha$ -фазы и  $(111)_\alpha$  аустенита. Из приложения 35а следует, что сталь содержит 26% остаточного аустенита.

3. По фотометрическим кривым определить точное соотношение интенсивности линий. При этом необходимо учесть следующее:

а. Если линии рентгенограммы острые, то интенсивность оценивается по максимальному почернению линии  $D_{\max}$ . Эту величину находят как максимальную ординату фотометрической кривой, построенной в полулогарифмических координатах. Если фотометрическая кривая построена в линейных координатах (так обычно получается при использовании регистрирующего устройства на микрофотометре МФ-4), то максимальное почернение определяется по формуле

$$D_{\max} = \lg \frac{x_1 + x_2}{2h}, \quad (8)$$

где  $x_1$  и  $x_2$  — ординаты фотометрической кривой по обе стороны от максимума;

$h$  — ордината пика максимума.

Ординаты измеряют до нулевой линии фотометрической кривой (см. рис. 51, а).

б. Если линии размыты, то определяют интегральную интенсивность, пропорциональную площади под соответствующими фотометрическими кривыми ( $S$ ), построенными в полулогарифмических координатах (см. рис. 51, б).

4. Уточнить результаты анализа, используя найденное соотношение интенсивности

$$\frac{I_{A_{\max}}}{I_{B_{\max}}} = \frac{D_{\max A}}{D_{\max B}}$$

или

$$\frac{I_{A_{\text{инт}}}}{I_{B_{\text{инт}}}} = \frac{S_A}{S}$$

и уравнение (7).

### З а д а н и е

1. Определить содержание остаточного аустенита по рентгенограмме закаленной стали.

2. Определить химический состав двухфазной латуни.

3. Определить соотношение окислов в окалине на поверхности углеродистой стали.

*Метод градуировочной кривой.* Определить количество каждой фазы в образце можно, если известен коэффициент  $k$  в уравнении (4). Его можно найти, снимая образец заданного фазового состава. В коэффициент  $k$  входит интенсивность падающего на образец излучения. Точность фазового анализа в этом случае зависит от точности определения интенсивности линий на разных рентгенограммах или дифрактограммах. Интенсивность линий определяется режимом съемки и качеством фотообработки рентгеновских пленок. Поэтому наиболее рациональным является определение состава образца по относительной интенсивности линий разных фаз, когда исходную интенсивность при расчете не учитывают. Для этого строят градуировочные кривые  $p_i = f\left(\frac{I_1}{I_2}\right)$ , где  $I_1$  и  $I_2$  — интенсивности выбранных для анализа линий первой и второй фаз.

Эта зависимость может быть построена экспериментально, если имеется набор образцов с хорошо известным фазовым составом. Если эталонные образцы отсутствуют, градуировочную кривую можно построить теоретически. Поскольку

$$I_1 = k \cdot Q_1 \frac{p_1}{\rho_1 (p_1 \mu_1^* + p_2 \mu_2^*)};$$

$$I_2 = k Q_2 \frac{1 - p_1}{\rho_2 (p_1 \mu_1^* + p_2 \mu_2^*)};$$

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{Q_1 p_1 \rho_2}{Q_2 p_2 \rho_1},$$

где  $Q_1$  и  $Q_2$  — интенсивности линий образцов, содержащих соответственно только первую и только вторую фазы.

Зависимость  $p_i = f\left(\frac{I_1}{I_2}\right)$  можно построить, зная  $Q_1$  и  $Q_2$ .

## Порядок выполнения работы

1. Выбрать отражения, по интенсивности которых следует определять фазовый состав сплава. Если в исследуемых образцах отсутствует экстинкция, для расчета лучше использовать линии в малых и близких углах. Это даст возможность не учитывать температурный множитель, который известен не для всех фаз. Выбранные линии должны иметь высокую (табличную) интенсивность и не накладываться на линии других фаз.

Рассчитать углы дифракции для заданного излучения.

2. Построить градуировочную кривую. Для этого рассчитать теоретическую интенсивность двух линий анализируемых фаз соответственно для случаев  $p_1=100\%$ ,  $p_2=100\%$ . Схема расчета и форма записи результатов приведены в работе 10 (см. табл. 4).

Результаты записать в таблицу<sup>1</sup>

Таблица 1

### ПОСТРОЕНИЕ ГРАДУИРОВОЧНОЙ КРИВОЙ

$\rho_1$  . . . . .  
 $\rho_2$  . . . . .

$p_1$ , вес долей	$I_1=(I_0)_1 p_1$	$I_2=(I_0)_2 p_2$	$\frac{I_1}{I_2} \cdot \frac{\rho_2}{\rho_1}$
1			
0,9			
0,8			
0,7			

Нанести полученные результаты на график с координатами: количество первой фазы — относительная интенсивность линий.

3. Измерить интегральную интенсивность линий первой и второй фаз на дифрактограмме исследуемого образца, найти их относительную интенсивность и с помощью графика определить содержание первой фазы в образце.

### Примерное задание

Изучить зависимость фазового состава сплава: . . . . . однофазного при  $T_1$ , от температуры и продолжительности отжига, при  $T < T_1$ , соответствующей двухфазной области на диаграмме состояний.

### АНАЛИЗ МНОГОФАЗНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ НЕЗАВИСИМОГО ЭТАЛОНА

Если образец содержит  $n$  фаз различной плотности, то относительная интенсивность линий какой-либо из этих фаз однозначно связана с количеством ее в образце. Это количество можно определить из сравнения интенсивности линий исследуемой фазы с интенсивностью линий независимого эталона. Для этого необходимо знать, как меняется отношение интенсивностей заданной пары линий эталона и определяемой фазы при изменении отношения количества эталона и исследуемой фазы:

$$\frac{I_{HKL_{\text{эталона}}}}{I_{HKL_{\text{иссл. фазы}}}} = f\left(\frac{\text{количество эталона}}{\text{количество исследуемой фазы}}\right).$$

<sup>1</sup> В том случае, когда имеется набор дифрактограмм образцов с хорошо известным составом, градуировочную кривую можно построить, измерив интегральную интенсивность выбранных линий фаз смеси.

Линии должны быть близко расположенными и достаточно интенсивными. Эту зависимость обычно получают экспериментально (рис. 53).

Если образец можно измельчить в порошок, то эталонное вещество (также в виде порошка) удобно подмешивать к анализируемой смеси в определенных весовых соотношениях (метод подмешивания эталона).

Если исследуемые образцы нельзя получить в виде порошка, то можно использовать съемку с независимыми эталонами<sup>1</sup>. При этом эталон в виде фольги (например, из алюминия) наклеивают на часть поверхности плоского образца, например так, как показано на рис. 54.

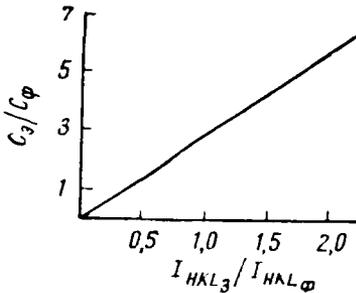


Рис. 53. Схема градуировочной кривой для метода подмешивания. Зависимость соотношения интенсивности линии эталона и линии (HKL) исследуемой фазы от соотношения количества эталона и количества исследуемой фазы в образце

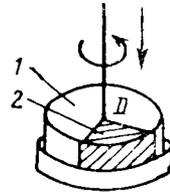


Рис. 54. Крепление эталона на плоском образце при съемке с независимым эталоном:  
1 — исследуемый образец;  
2 — эталон

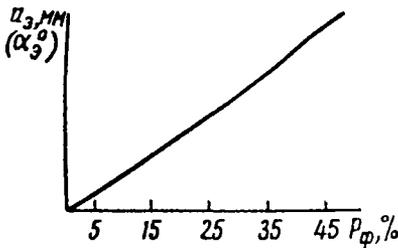


Рис. 55. Зависимость ширины полосы  $\alpha$  или угла сектора ( $\alpha^0$ ) эталонной фольги от содержания исследуемой фазы в образце. Схема градуировочной кривой для метода независимого эталона

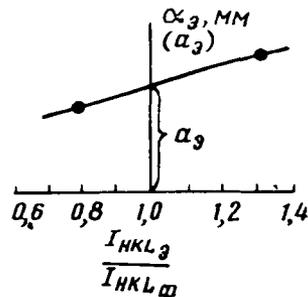


Рис. 56. Интерполяционный график для определения размера  $\alpha$ -эталонной фольги, при которой интенсивности линий сравнения одинаковы

В процессе съемки образец вращается. Соотношение интенсивностей линий эталона и анализируемой фазы определяется количеством анализируемой фазы в образце, а также временем, в течение которого рентгеновский луч находится соответственно на поверхности эталона ( $\tau_{эт}$ ) и определяемой фазы  $\tau_{общ} - \tau_{эт}$ . Количество искомой фазы в образце в этом случае определяют по формуле

$$p_A \sim \frac{\tau_{эт}}{\tau_{общ} - \tau_{эт}} = \frac{\alpha}{2\pi - \alpha},$$

где  $\alpha$  — угол сектора эталона в радианах.

Графики зависимости содержания искомой фазы от угла сектора эталона строят заранее по стандартным образцам, и содержание анализируемой фазы определяют из графика типа рис. 55 по величине  $\alpha$  эта-

<sup>1</sup> Этот способ применим и для порошковых объектов.

лона для такой рентгенограммы, на которой интенсивности линий сравнения становятся равными друг другу. Результат можно уточнить, фотометрируя линии сравнения. Кроме того, можно провести интерполяцию (рис. 56).

Точность этого метода лучше, чем метода гомологических пар, и в среднем равна 5% от определяемой величины.

### Практическая часть

#### Выбор эталона, излучения и линий сравнения

В качестве эталона следует применять металлическую фольгу (алюминий, медь, золото) небольшой толщины (0,1 мм). Если определяемая фаза отличается дисперсностью или искажениями решетки, то удобно использовать линии с малыми индексами и под малыми углами  $\theta$ . При крупном и изменяющемся от образца к образцу зерне лучше брать линии с большими индексами, чтобы уменьшить эффект изменения интенсивности из-за экстинкции.

При существенных различиях в химическом составе фаз анализируемого образца выгодно брать коротковолновое излучение (например,  $MoK_{\alpha}$ ) для уменьшения эффекта экранировки кристаллитов одной из фаз кристаллитами другой фазы.

В качестве линий сравнения следует использовать близкие по углам линии эталона и образца.

#### Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика удобно взять три-четыре образца с различным и заранее известным содержанием анализируемой фазы (табл. 2).

Удобно снимать сразу серию рентгенограмм с различным  $\alpha_1$  с тем, чтобы выбрать те из них, которые имеют линии сравнения одинаковой интенсивности (визуальная оценка).

Для фотометрирования следует взять две рентгенограммы так, чтобы на одной из них отношение интенсивностей (оцениваемых по высоте максимума или по площади пика линий сравнения) было больше единицы, а на другой — меньше единицы.

Полученные данные помещают в табл. 3.

Таблица 3

ОТНОШЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ЛИНИЙ СРАВНЕНИЯ  $\frac{I_{HKL \text{ эт}}}{I_{HKL \text{ иссл. фазы}}}$   
 В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РАЗМЕРА ЭТАЛОНА  $\alpha_i$

Эталон . . . . .  
 Условия съемки . . . . .  
 Линия сравнения . . . . .

Образец № 1			Образец № 2			Образец № 3		
№ рентгенограммы	$\alpha_i$	$\frac{I_{\text{Эт}}}{I_{\text{иссл. фазы}}}$	№ рентгенограммы	$\alpha_i$	$\frac{I_{\text{Эт}}}{I_{\text{иссл. фазы}}}$	№ рентгенограммы	$\alpha_i$	$\frac{I_{\text{Эт}}}{I_{\text{иссл. фазы}}}$

Затем по результатам фотометрирования следует построить график, связывающий размер эталона с отношением интенсивности линий сравнения, по которому легко найти значение  $\alpha$ , соответствующее отношению интенсивностей, равному единице (см. рис. 56).

Таблица 4  
ЗАВИСИМОСТЬ РАЗМЕРА ЭТАЛОНА ( $\alpha$ ) ОТ КОЛИЧЕСТВА ИССЛЕДУЕМОЙ ФАЗЫ ПРИ СОВПАДЕНИИ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ СРАВНЕНИЯ

№ образца	Содержание исследуемой фазы, %	Размеры эталона $a$ или $\alpha$
1 . . . . .	. . . . .	. . . . .
2 . . . . .	. . . . .	. . . . .
3 . . . . .	. . . . .	. . . . .

Данные для построения градуировочной кривой записывают в табл. 4.

*Определение содержания исследуемой фазы в образце*

Снимают серию рентгенограмм при различном  $a$  или  $\alpha$  так, чтобы из них выбрать ту рентгенограмму, которая имеет линии сравнения одинаковой ин-

тенсивности. Затем по градуировочному графику определяют количество анализируемой фазы.

**Примерное задание**

1. Построить градуировочный график для определения остаточного аустенита в стали, используя магнитный метод определения остаточного аустенита.

Примерные условия: сталь У8, У12; термическая обработка — закалка в воду с 800, 850 и 900° С.

2. Определить содержание аустенита в образце стали.

**ЛИТЕРАТУРА**

Рентгенография в физическом металловедении. Металлургиздат, 1961, с. 301—316.

**РАБОТА 14**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНИЦЫ РАСТВОРИМОСТИ В ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА**

(А Т Л А С, 11)

Рентгеноструктурный метод определения границы растворимости основан на зависимости периода решетки твердого раствора от содержания растворенного компонента. В относительно небольшом интервале концентраций твердого раствора эту зависимость можно считать линейной:

$$a = a_0 \pm \alpha C, \tag{1}$$

где  $a$  — период решетки твердого раствора;

$a_0$  — период решетки растворителя;

$C$  — концентрация растворенного компонента в атомных процентах;

$\alpha$  — коэффициент пропорциональности.

Для определения границы растворимости необходимо прежде построить график (рис. 57) зависимости периода решетки твердого раствора от концентрации:

$$a = f(C).$$

Значения периода решетки находят по рентгенограммам, снятым от чистого растворителя и двух-трех закаленных сплавов, находящихся при температуре нагрева под закалку заведомо в однофазной области (сплавы 1, 2, 3 на рис. 58), после чего граница растворимости может быть определена по рентгенограммам одного сплава, расположенного в двухфазной области (сплав 4 на рис. 58).

Выдержав этот сплав последовательно при ряде температур  $t_2, t_3...$  до установления в нем равновесного для данной температуры состояния, образцы быстро охлаждают (во избежание распада твердого раствора в процессе охлаждения), т. е. фиксируют концентрацию, установившуюся при данной изотермической выдержке.

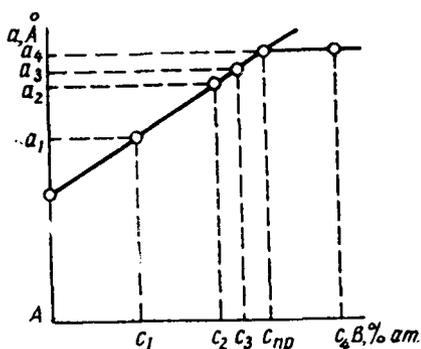


Рис. 57. График зависимости периода решетки твердого раствора от состава сплава

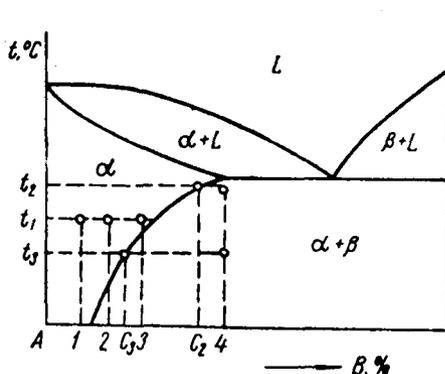


Рис. 58. Примеры выбора сплавов и температур изотермических выдержек для построения границы растворимости компонента B в A

После каждой выдержки от образца снимают рентгенограмму и определяют по ней период решетки насыщенного твердого раствора для данной зафиксированной концентрации.

Зная период решетки насыщенного твердого раствора, не зависящего от состава сплава, графически (см. рис. 57) определяют искомый предел растворимости при температуре закалки. По данным о пределе растворимости, полученным при разных температурах закалки, можно иметь представление о границе растворимости. Большое значение имеет точность определения периодов решетки. Одним из способов повышения точности, часто применяемым в подобных работах, является съемка на плоскую пленку с эталоном (схема бб работы № 2). Излучение подбирают при этом так, чтобы линии искомого твердого раствора получались при больших углах отражения  $\vartheta^*$ . Эталон подбирают так, чтобы его линии располагались вблизи расчетных линий искомого твердого раствора (см. табл. 9а, 9б, 9в приложений), и снимают независимо на ту же пленку или одновременно с образцом, наложив на него фольгу эталона.

Если дублеты  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  четко разделены, то условия получения рентгенограммы можно считать удовлетворительными.

### Практическая часть

1. Подобрать излучение и рассчитать значение отражающего угла для используемых линий твердого раствора (ориентировочно) и эталона (точно).

\* Эти углы должны быть близки к  $80^\circ$  и, во всяком случае, не меньше  $70^\circ$ .

2. Подсчитать оптимальные значения  $A$  расстояния от образца до пленки, учитывая соотношение

$$A = \frac{R}{\operatorname{tg}(180 - 2\theta)}, \quad (2)$$

где  $R$  — радиус кольца на рентгенограмме.

3. Снять рентгенограммы в условиях, соответствующих полученным расчетным данным.

4. По рентгенограммам определить периоды решеток твердых растворов в однофазных образцах и построить график (см. рис. 58).

Для этого необходимо:

а) определить  $A_{\text{эТ}}$  по формуле

$$A_{\text{эТ}} = \frac{R_{\text{эТ}}}{\operatorname{tg}(180 - 2\theta)}; \quad (3)$$

б) определить точное значение углов  $\theta_{\text{т.р}}$  для расчетной линии искомого твердого раствора по формулам:

$$\operatorname{tg}(180 - 2\theta_{\text{т.р}}) = \frac{R_{\text{т.р}}}{A_{\text{т.р}}};$$

$$A_{\text{т.р}} = A_{\text{эТ}} + \delta.$$

Здесь  $\delta$  — толщина фольги эталона, если эталон накладывался на образец;  $A_{\text{т.р}} = A_{\text{эТ}}$ , если эталон снимался независимо.

Полученные значения и дальнейшие данные расчета следует занести в табл. 1;

Т а б л и ц а 1

ВЫЧИСЛЕНИЕ ПЕРИОДОВ РЕШЕТКИ

№ образца	$R_{\text{т.р}}$	$\operatorname{tg}(180 - 2\theta_{\text{т.р}})$	$\theta_{\text{т.р}}$	$\sin^2 \theta_{\text{т.р}}$	$a_{\text{т.р}}$

в) определить периоды решетки твердых растворов по формуле

$$a_{\text{т.р}}^2 = \frac{\lambda^2}{4 \sin^2 \theta_{\text{т.р}}} (H^2 + K^2 + L^2);$$

г) построить график зависимости периода решетки твердого раствора от концентрации (см. рис. 57):

$$a = f(C);$$

д) определить периоды решеток твердых растворов по рентгенограммам, снятым с двухфазного образца, после выдержек при разных температурах (расчет аналогичен описанному в пунктах «а», «б» и «в»);

е) по данным, полученным в пунктах «г» и «д», определить концентрацию насыщения для разных температур и построить границу предельной растворимости;

ж) подсчитать абсолютную ошибку, с которой было определено значение периодов решетки по формуле

$$\frac{\Delta a}{a} = \operatorname{ctg} \theta \Delta \theta.$$



Для съемки на плоскую пленку подсчет проводят по формуле

$$\Delta a = \pm a \frac{\cos^2 2\theta \operatorname{ctg} \theta}{A} \Delta R. \quad (4)$$

Значение  $\Delta R$ , входящее в эту формулу, представляет собой ошибку измерения радиуса кольца на рентгенограмме. Оно не должно превышать 0,1—0,15 мм.

Ошибку в определении границы растворимости вычисляют по формуле

$$\Delta C = \frac{\partial C}{\partial a} \cdot \Delta a + \frac{\partial C}{\partial t} \cdot \Delta t, \quad (5)$$

где производную  $\frac{\partial C}{\partial a}$  находят из графика  $a=f(C)$  как тангенс угла наклона прямой по отношению к оси ординат. Производная  $\frac{\partial C}{\partial t}$  для каждой температуры отпуска определяется как тангенс угла между касательной и кривой предельной растворимости в точке, соответствующей этой температуре, и осью ординат. Величина  $\Delta t$  — ошибка измерения температуры при изотермической выдержке.

Если в исследуемом случае растворимость не зависит от температуры, то второе слагаемое суммы в уравнении (5) равно нулю.

Примерное задание. Определить границу растворимости в системе ...

Данные опыта занести в табл. 2.

Таблица 2

ГРАНИЦЫ РАСТВОРИМОСТИ

№ образца	Химический состав, % (ат.)	фазовый состав	№ образца	Химический состав, % (ат.)	Фазовый состав
0 1			2 3		
Схема съемки . . . . . Излучение $\lambda_{\alpha_1}$ . . . . . $kX$ Эталон $a_{эт}$ . . . . . $kX$ Толщина эталона $\delta$ . . . . . мм Расчетные линии: эталона . . . . . твердого раствора .					

РАБОТА 15

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРИОДОВ РЕШЕТКИ МАРТЕНСИТА И СОДЕРЖАНИЯ В НЕМ УГЛЕРОДА**

(АТЛАС, 12)

Мартенсит представляет собой пересыщенный твердый раствор углерода в тетрагонально искаженном  $\alpha$ -железе. Это — основная фаза закаленной стали.

Отношение  $c/a$  (степень тетрагональности) колеблется в зависимости от содержания углерода в пределах от 1 до 1,08. На рис. 59,  $a$  и  $b$

показана зависимость периодов  $c$  и  $a$ , а также отношения  $c/a$  от содержания углерода в мартенсите.

Отличие кристаллической решетки мартенсита от решетки  $\alpha$ -железа обуславливает и различие вида рентгенограмм указанных фаз. Линии, присутствующие на рентгенограмме железа, расщепляются на несколько линий при переходе к рентгенограмме мартенсита. В тех случаях, когда расщепление происходит на две линии, эти линии называют

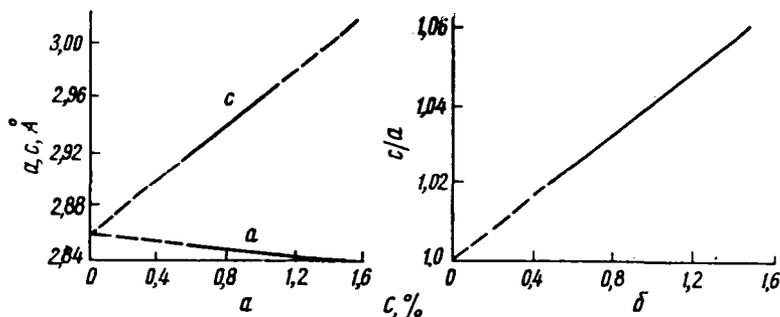


Рис. 59. Зависимость периодов  $a$  и  $c$  решетки мартенсита углеродистой стали (а) и степени тетрагональности  $c/a$  мартенсита (б) углеродистой стали от содержания в нем углерода

тетрагональным «дублетом» (рис. 60). Известно, что все семейства плоскостей, обладающих одним и тем же межплоскостным расстоянием  $d$ , дают отражение под одним и тем же углом  $\vartheta$  и, следовательно, отраженные ими лучи образуют одну линию. В кубическом кристалле все двенадцать семейств плоскостей  $\{110\}$  дадут одну линию.

В случае тетрагональной сингонии (мартенсит) двенадцать плоскостей, входивших в одну совокупность при кубической сингонии, разбиваются на две совокупности.

К одной совокупности относятся восемь плоскостей с одинаковыми межплоскостными расстояниями, дающими отражения под одинаковым углом  $\vartheta_{101}$ .

Символы совокупности плоскостей:

$$\left[ \begin{array}{l} (101) (\bar{1}01) (10\bar{1}) (\bar{1}0\bar{1}) \\ (011) (0\bar{1}1) (01\bar{1}) (0\bar{1}\bar{1}) \end{array} \right]$$

Лучи, отраженные от этих плоскостей, образуют одну линию.

К другой совокупности относятся остальные четыре плоскости:  $(110)$ ,  $(\bar{1}\bar{1}0)$ ,  $(\bar{1}10)$ ,  $(1\bar{1}0)$ , также имеющие равные межплоскостные расстояния (меньшие по абсолютной величине, чем у предыдущей совокупности) и также дающие отражение под одинаковым углом  $\vartheta_{110}$  (большим по величине, чем у предыдущей совокупности).

Таким образом, линия  $(110)$   $\alpha$ -железа в случае мартенсита расщепляется на две линии с индексами: 1)  $(101)$  или  $(011)$  и 2)  $(110)$ .

Линия  $(211)$   $\alpha$ -железа, так же как и линия  $(110)$ , расщепляется на две линии, образованные отражениями от совокупностей плоскостей  $\{211, 121\}$  и  $\{112\}$ . Поскольку множитель повторяемости одной из этих совокупностей в два раза больше множителя повторяемости другой, то и интенсивности соответствующих отражений отличаются в два раза:

$$\frac{I_{(101) \text{ и } (011)}}{I_{(110)}} = \frac{I_{(211)/4 \text{ и } (121)}}{I_{(112)}} = 2.$$

Рассмотренное расщепление схематически показано на рис. 60.

Число линий, образующихся при расщеплении, и соотношение их интенсивностей не одинаковы для разных линий. Например, линия (310) расщепляется на три линии, линия (200) — на две, линия (222) вовсе не расщепляется.

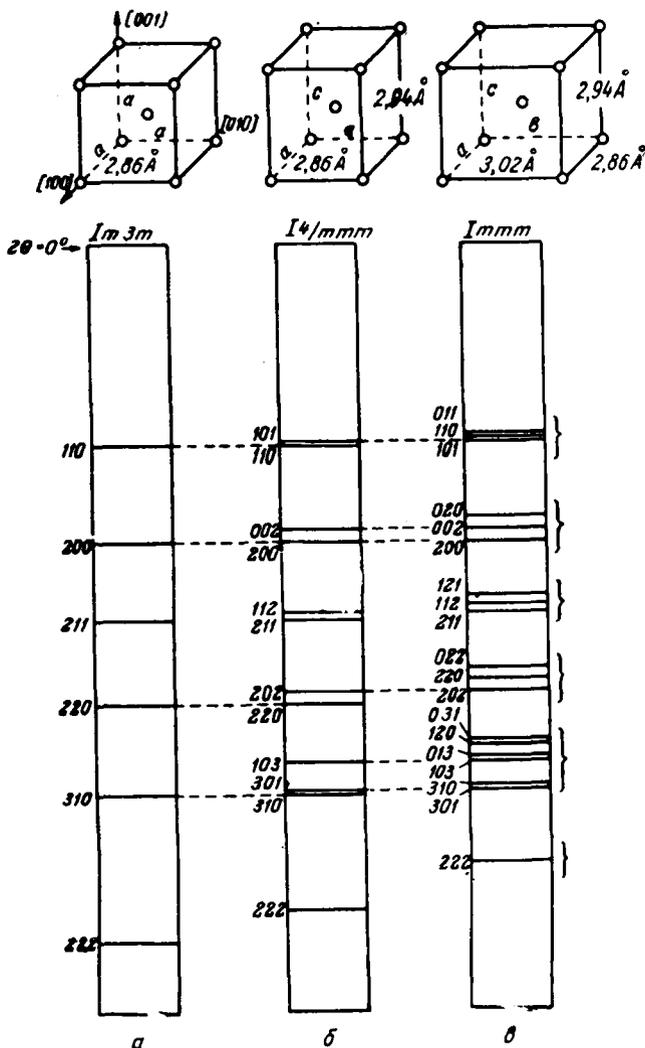


Рис. 60. Изменение вида рентгенограммы при снижении симметрии решетки от кубической (а) к тетрагональной (б) и ромбической (в) (схемы)

Расстояние между линиями дублета зависит от отношения  $c/a$ . Чем оно больше, т. е. чем больше степень тетрагональности, тем дальше отстоят друг от друга линии дублета. В свою очередь степень тетрагональности линейно зависит от содержания углерода в мартенсите (см. рис. 59). На этом и основан метод определения содержания углерода в мартенсите.

Расчет удобнее проводить по тем линиям, которые образуют мартенситный дублет (110, 200 и 211). На точность расчета влияют ряд факторов, основные из которых следующие:

1) зависимость  $\Delta\vartheta_{HKL}$  и  $\Delta\vartheta_{LHK}$  от  $(H^2 + K^2 + L^2)$ ;

2) наложение линий остаточного аустенита на мартенситные линии.

При расчете по линии (110) необходимо учитывать, что при малых содержаниях углерода  $\Delta\vartheta_{101\ 011}$  и  $110$  невелико, ввиду малости угла  $\vartheta$ . При больших содержаниях углерода вследствие снижения положения мартенситной точки увеличивается количество остаточного аустенита, линия которого расположена вблизи от мартенситного дублета (110). Более точным является расчет по линии (211), так как эта линия расположена на бóльших углах и вблизи нее отсутствуют линии остаточного аустенита.

Предлагаемая методика расчета заключается в следующем:

1. Теоретически рассчитывают углы  $\vartheta$  для линий дублета мартенсита (101) и (110) или (211) и (112) при разных содержаниях углерода и строят график зависимости

$$\Delta\vartheta = \vartheta_{(110)} - \vartheta_{(101)} = f(C)$$

или

$$\Delta\vartheta = \vartheta_{(211)} - \vartheta_{(112)} = f(C).$$

2. По фотометрической кривой определяют  $\Delta\vartheta$  для исследуемого случая. С помощью графика по найденному экспериментально  $\Delta\vartheta$  определяют содержание углерода и затем по формулам Курдюмова рассчитывают периоды решетки мартенсита —  $a$  и  $c$ .

### Практическая часть

1. С помощью формулы

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left( H^2 + K^2 + L^2 \frac{a^2}{c^2} \right)$$

рассчитать теоретически углы  $\vartheta$  для линий (101) и (110) при разных содержаниях углерода (0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2%) для съемки в заданном излучении.

Параметры  $a$  и  $c$  определяют по формулам, предложенным Г. В. Курдюмовым и др.:

$$c = a_0 + 0,118 p \text{ \AA};$$

$$a = a_0 - 0,015 p \text{ \AA},$$

где  $p$  — весовой процент углерода в мартенсите;

$a_0$  — период решетки феррита, равный  $2,861 \text{ \AA}$  для углеродистой стали.

При легировании получают разные величины  $c$  и  $a$ , но зависимость  $c/a = f(\% C)$  сохраняется во всех случаях.

2. По полученным углам  $\vartheta$  определяют значения  $\Delta\vartheta$  для линий (110) и (101) или (211) и (112) при различных содержаниях углерода и строят зависимость

$$\Delta\vartheta_{(110)-(101)} = f(\% C)$$

или

$$\Delta\vartheta_{(211)-(112)} = f(\% C);$$

эти данные можно представить и в виде таблицы (табл. 3).

Периоды		C, % (вес.)					
		0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
<i>c</i>							
<i>a</i>							
Sin <sup>2</sup> $\vartheta$	(110)						
	(101)						
$\vartheta$	(110)						
	(101)						
$\Delta\vartheta$ (110)—(101)							

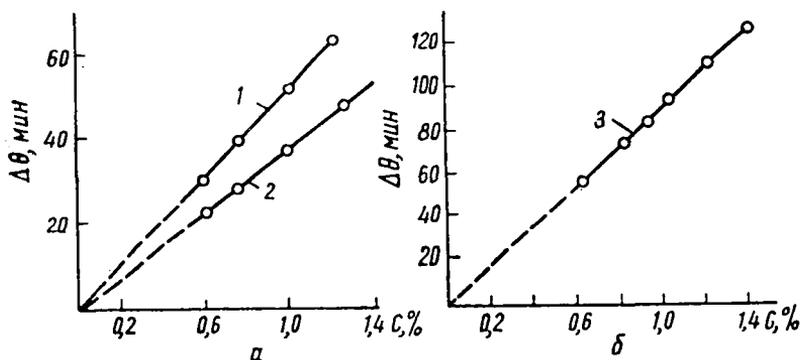


Рис. 61. График зависимости междублётного расстояния  $\Delta\vartheta$  от содержания углерода в мартенсите:

1 —  $\lambda_{Cr}$ ; 2 —  $\lambda_{Fe}$ ; 3 —  $\lambda_{Co}$

На рис. 61, а приведен график зависимости  $\Delta\vartheta$  дублета (101)—(110) от содержания углерода в мартенсите для излучений хрома и железа. На рис. 61, б приведен график зависимости  $\Delta\vartheta$  (211)—(112) дублета от содержания углерода в мартенсите для излучения кобальта.

3. Определить расстояния  $\Delta x'$  между пиками (101) и (110) или (211) и (112) на фотометрической кривой.

Полученное значение разделить на увеличение микрофотометра  $\alpha$  и на 2, чтобы получить расстояние, приходящееся на угол  $\vartheta$ . При этом

$$\Delta x = \frac{\Delta x'}{2\alpha} .$$

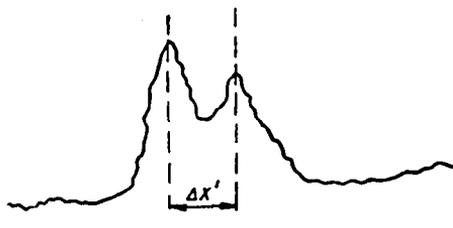


Рис. 62. Схема фотометрической кривой в случае расщепления тетрагонального дублета

4. Пересчитать линейное расстояние  $\Delta x$  между линиями в угловые единицы по формуле

$$\Delta\vartheta = \frac{360}{\pi D} \Delta x,$$

где  $\frac{360}{\pi D}$  — цена одного миллиметра на рентгенограмме в градусах.

На рис. 62 показана схема фотометрической кривой и принцип определения величины  $\Delta x$  для случая, когда мартенсит содержит значительное количество углерода ( $\sim 0,6\%$ ) и линии дублетов заметно расщеплены.

**Примерное задание.** Определить периоды решетки мартенсита и содержание в нем углерода по фотометрическим кривым.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Л. Азаров и М. Бургер. Метод порошка в рентгенографии, ИЛ, 1961.  
 Рентгенография в физическом металловедении. Металлургиздат, 1961, с. 273—338.  
 В. Юм-Розери, Д. Кристиан, В. Пирсон. Диаграммы равновесия металлических систем. Металлургиздат, 1956.

### РАЗДЕЛ III

## АНАЛИЗ НАРУШЕНИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

#### РАБОТА 16

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОНАЛЬНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ

Под зональными напряжениями (макронапряжениями или напряжениями I рода) понимают упругие искажения, уравнивающиеся в объеме всего изделия или его значительной части.

Рентгеноанализ этих искажений не требует разрушения изделия, но выявляет их только в поверхностном слое.

Основой рентгеноструктурного метода определения зональных напряжений является то, что все атомные плоскости во всех кристаллитах макрообъема изделия, одинаково ориентированные по отношению к действующим упругим силам, однородно меняют свои межплоскостные расстояния (для них:  $\frac{\Delta d}{d} = \text{const}$ ).

Напряжения на поверхности образца (рис. 63) можно разложить на главные ( $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  и  $\sigma_3$ ), которые являются нормальными и тангенциальными (к поверхности образца). Нормальная составляющая напряжения  $\sigma_3$  на поверхности равна нулю<sup>1</sup>.

Упругая деформация в поверхностных слоях образца в направлении, перпендикулярном поверхности образца, определяется формулой

$$\epsilon = -\frac{\mu}{E}(\sigma_1 + \sigma_2), \quad (1)$$

где  $E$  — модуль упругости I рода;  
 $\mu$  — коэффициент Пуассона.

<sup>1</sup> Строго говоря,  $\sigma_3 = 0$  только при плосконапряженном состоянии, но в большинстве случаев величиной  $\sigma_3$  можно пренебречь.

Если напряжения  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — растягивающие, то  $\epsilon$  будет деформацией сжатия, и наоборот.

Чтобы определить  $\epsilon$ , необходимо найти величину изменения межплоскостных расстояний  $d$  в атомных плоскостях, параллельных поверхности образца, поскольку  $\epsilon = \frac{\Delta d}{d}$ .

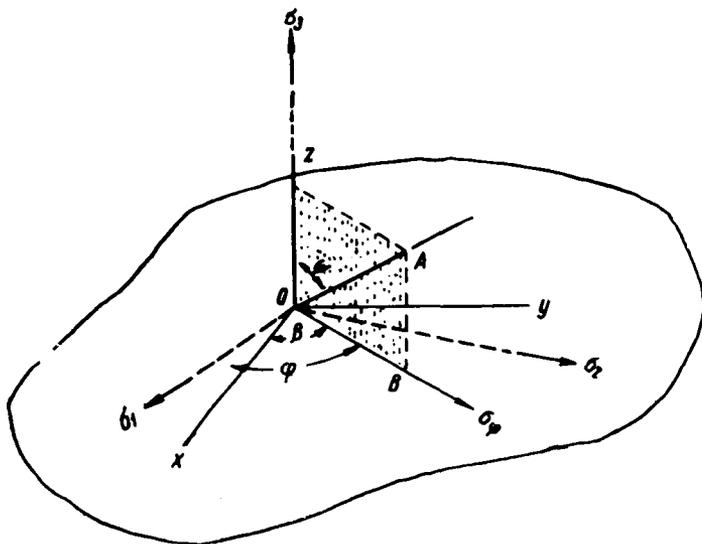


Рис. 63. Угловые соотношения между главными напряжениями  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $\sigma_\phi$ , измеряемым напряжением  $\sigma_\phi$  и координатными осями  $x$ ,  $y$ ,  $z$

В этом случае

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

или

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

Значение  $\frac{\Delta d}{d}$  можно определить съемкой рентгенограмм с поверхности ненапряженного и напряженного образцов на плоскую пленку (рис. 24, в). При этом должны быть соблюдены следующие условия:

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

Рекомендуемые излучения для разных металлов и сплавов даны в табл. 9а приложений.

2. Расстояние от образца до пленки должно быть выверено точно по эталонной рентгенограмме.

3. Линии рентгенограммы должны быть острыми и четкими. Для этого следует пользоваться малыми диафрагмами и хорошо подготавливать поверхность образцов.

Ошибка в нахождении  $d = \pm 0,0001 \text{ кХ}$  может привести при съемке стальных образцов к ошибке в определении  $\sigma_1 + \sigma_2 = 1,7 \text{ кг/мм}^2$ .

Более сложной является задача определения величины напряже-

ния, действующего на поверхности в данном конкретном направлении (напряжение  $\sigma_\varphi$ , см. рис. 63).

Одним из рекомендуемых наименее сложных методов является метод двух снимков: под углами  $90^\circ$  и  $\psi^\circ$  к поверхности образца (рис. 64). Чтобы определить напряжение в направлении  $\sigma_\varphi$ , нужно, чтобы первичный луч лежал в плоскости  $AOB$ , проходящей через нормаль к поверхности образца и через направление  $\varphi$ :

$$\sigma_\varphi = \frac{E}{(1 + \mu) \cdot \sin^2 \psi} \cdot \frac{d_\psi - d_z}{d_z},$$

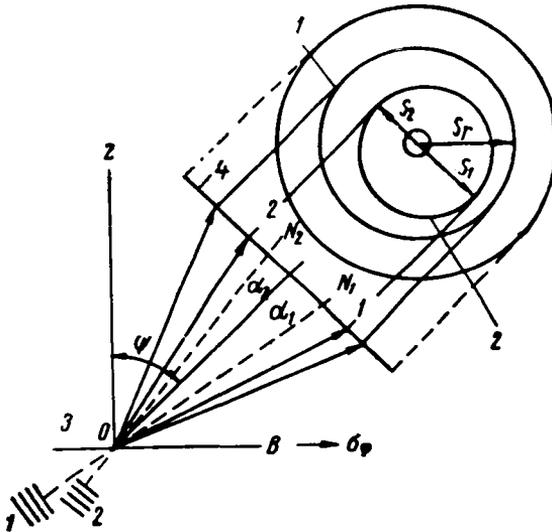


Рис. 64. Схема косой съемки на плоскую пленку для определения напряжений, действующих в заданном направлении:

1 — линия эталона; 2 — линия образца; 3 — поверхность образца; 4 — пленка

где  $d_z$  — межплоскостное расстояние для плоскостей  $HKL$  в таком положении, когда рентгеновский луч перпендикулярен поверхности образца (в этом случае плоскости  $HKL$ , находящиеся в отражающем положении, почти параллельны поверхности образца);

$d_\psi$  — межплоскостное расстояние для тех же плоскостей  $HKL$  других зерен, когда луч направлен под углом  $\psi$  к поверхности (в этом случае отражающие плоскости  $HKL$  наклонены к поверхности образца под углом, близким к  $\psi$ , а  $d_\psi \neq d_z$ , так как обе серии кристаллов по-разному ориентированы к упругим силам).

На рис. 64 показана схема съемки и расположения отражающих плоскостей, а также рентгенограммы.

Для точного определения расстояния от образца до пленки рекомендуется наложить на поверхность образца эталонное вещество в ви-

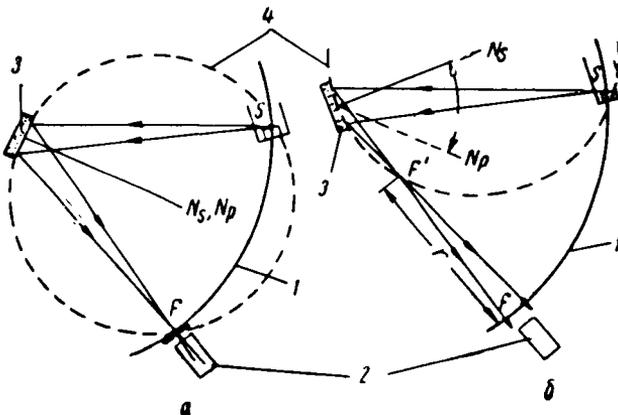


Рис. 65. Схема определения напряжений, действующих в заданном направлении, на ионизационной установке:

а — эквиаклонная съемка; б — косая съемка; 1 — окружность гониометра; 2 — счетчик; 3 — образец; 4 — фокусирующая окружность



де тонкой фольги или напылять на эту поверхность эталон. В этом случае на рентгенограмме должны быть получены две серии колец — от эталона и исследуемого объекта. Дебаевское кольцо, получающееся при обычной обратной съемке под углом  $90^\circ$ , вырождается при наклонной съемке в эллипс. Истинным диаметром дебаевского кольца в случае наклонной съемки будет тот, который находится в плоскости, проходящей через нормаль к поверхности образца и направление первичного пучка и, кроме того, как уже было отмечено, через направление  $\varphi$ .

Из сказанного ясно, что вращать пленку в этом случае для устранения точечных максимумов от крупного зерна нельзя. Если образец крупнозернистый, то следует лишь колебать пленку на угол  $\pm 5^\circ$  от среднего положения.

Зональные искажения в заданном направлении можно определять с помощью дифрактометра.

Схемы съемки как в эквинаклонном положении (когда нормаль к образцу  $N_s$  и нормаль к отражающей плоскости  $N_p$  совпадают), так и в положении, когда нормаль к образцу  $N_s$  и нормаль к отражающей плоскости  $N_p$  составляют между собой угол  $\psi$ , приведены на рис. 65. В последнем случае необходимо ставить дополнительную щель в точке  $F'$ .

## Практическая часть

### Фотометод

1. Проводят обратную съемку образца и эталона на плоскую пленку по схеме 76.

2. Наклоняют щиток камеры на  $45^\circ$ , следя за тем, чтобы расстояние от образца до пленки не изменилось, и снимают вторично в той же кассете образец и эталон на другую пару секторов.

3. Проверяют положение эталонных линий при обратной и косой съемке. Если  $2S_r$  при косой съемке не равно  $2S_r$ , полученному при обратной съемке, то подсчитывают поправочный коэффициент  $\zeta = \frac{S_{r2}}{S_{r\varphi}}$ ,

на который умножают все значения  $S$ .

4. Подсчитывают множитель  $K$ , определяющийся материалом исследования и условиями эксперимента.

Формулу

$$\sigma_\varphi = \frac{E}{(1 + \mu) \cdot \sin^2 \psi} \cdot \frac{d_\psi - d_z}{d_z}$$

приводят к более удобному для расчета виду, приняв  $\Delta d = d_\psi - d_z$  и  $\Delta S = S_\psi - S_z$ , а также подставив значения  $\Delta d$  и  $\Delta S$  из соответствующих дифференциальных формул:

$$\frac{\Delta d}{d} = -\operatorname{ctg} \vartheta \Delta \vartheta;$$

$$\Delta S = 2A \sec^2 2\vartheta \cdot \operatorname{tg} \vartheta \cdot \frac{\Delta d}{d};$$

$$\sigma_\varphi = K (S_\psi - S_z);$$

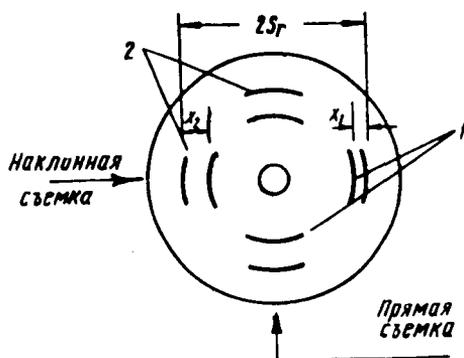


Рис. 66. Схема рентгенограммы, снятой для определения зональных напряжений в камере КРОС:

1 — исследуемый образец; 2 — эталон

$$K = \frac{E}{2A(1 + \mu) \cdot \sec^2 2\theta \operatorname{tg} \theta \cdot \sin^2 \psi_\theta};$$

$$\psi_\theta = \psi + (90 - \theta),$$

где  $A$  — расстояние от пленки до образца.

5. Далее определяют непосредственным замером радиус  $S_z$  (рис. 66) и радиус  $S_\psi = S_r - x_1$ , замерив расстояние  $x_1$  между линиями эталона и образца для косой съемки. Затем вычисляют искомое напряжение.

Результаты расчетов сводят в таблицу

Образец	.....
Эталон	.....
Излучение	.....
Расстояние от пленки до образца	.....
Угол наклона $\psi$	.....
Регистрируемое отражение	.....
Модуль упругости $E$	.....
Множитель $K$	.....
Коэффициент Пуассона $\mu$	.....

#### РАСЧЕТ ЗОНАЛЬНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ

$HKL$	$S_z$	$S_r$	$\sigma_1 + \sigma_2$	$x$	$S_\psi$	$\sigma_\varphi$	$A$
1	2	3	4	5	6	7	8

При определении зональных напряжений на ионизационной установке удобно расчетную формулу привести непосредственно к значениям удвоенных углов Брэгга:

$$\sigma_\varphi = k' (2\theta_z - 2\theta_\psi),$$

где

$$k' = \frac{E \operatorname{ctg} \theta}{2(1 + \mu) \sin^2 \psi}.$$

#### Примерное задание

1. Определить зональные напряжения на внешней поверхности поллой стальной отливки вдоль и поперек оси полости.
2. Определить зональные напряжения в алюминии, плакированном медью, непосредственно после прокатки и после отжига.
3. Определить зональные напряжения по слитку кремния (германия) до и после разрезки.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И СТАТИЧЕСКИХ СМЕЩЕНИЙ В ВЕЩЕСТВАХ С КУБИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

### ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА КРИСТАЛЛОВ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Характеристическая температура тепловых колебаний атомов в кристаллической решетке  $\theta$ , пропорциональная максимальной частоте колебаний:

$$\theta = \frac{h\nu}{k},$$

может служить в качестве одного из критериев прочности межатомных связей.

Упругая сила  $f$ , возвращающая атомы, отклоненные при тепловых колебаниях из равновесного положения в свое первоначальное, пропорциональна произведению  $m\theta^2$ :

$$f \approx m \cdot \theta^2,$$

где  $m$  — масса атома.

Рентгеновский способ определения  $\theta$  основан на том, что с изменением  $\theta$  меняется (в ту же сторону) интенсивность дифракционных максимумов.

Интенсивность рентгеновского излучения, рассеянного в направлении данного дифракционного максимума, с учетом тепловых колебаний атомов составит

$$I = I_0 e^{-2M}, \quad (1)$$

где  $I_0$  — интенсивность рассеяния от аналогичной решетки с неподвижными атомами;

$e^{-2M}$  — температурный множитель интенсивности, связанный с характеристической температурой  $\theta$  зависимостью

$$2M = \frac{12 h^2}{mk\theta} \left[ \frac{1}{4} + \frac{\Phi(x)}{x} \right] \cdot \frac{\sin^2 \varphi}{\lambda^2} \quad (2)$$

(см. работу 10).

Отношение интенсивностей данного дифракционного максимума, полученных при двух температурах  $T_1$  и  $T_2$ :

$$\frac{I_{T_2}}{I_{T_1}} = e^{-(2M_2 - 2M_1)}, \quad (3)$$

откуда

$$\ln \frac{I_{T_2}}{I_{T_1}} = 2M_{T_1} - 2M_{T_2}.$$

Подставляя вместо  $2M$  значения из формулы (2), получаем

$$\ln \frac{I_{T_2}}{I_{T_1}} = \frac{12 h^2}{mk\theta} \left[ \frac{\Phi(x)_{T_1}}{x_{T_1}} - \frac{\Phi(x)_{T_2}}{x_{T_2}} \right] \cdot \frac{\sin^2 \varphi}{\lambda^2}. \quad (4)$$

Если нет достаточной уверенности в стабильности режима съемки и фотообработки пленки, то следует вместо интенсивностей данной ли-

нии брать отношение интенсивности пары линий; одной — с большими индексами ( $H_2K_2L_2$ ), на которую тепловые колебания оказывают сильное влияние, другой — с малыми индексами ( $H_1K_1L_1$ ), интенсивность которой меньше ослабляется тепловыми колебаниями.

Обозначим:

$$\gamma_{T_1} = \left( \frac{I_{H_1K_1L_1}}{I_{H_2K_2L_2}} \right)_{T_1}; \quad \gamma_{T_2} = \left( \frac{I_{H_1K_1L_1}}{I_{H_2K_2L_2}} \right)_{T_2}.$$

Тогда уравнение (4) примет вид:

$$\ln \frac{\gamma_{T_2}}{\gamma_{T_1}} = \frac{12 \hbar^2}{mk\theta} \left[ \frac{\Phi(x)_{T_1}}{x_{T_1}} - \frac{\Phi(x)_{T_2}}{x_{T_2}} \right] \cdot \left[ \left( \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2} \right)_{H_2K_2L_2} - \left( \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2} \right)_{H_1K_1L_1} \right].$$

Заменяя

$$\frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2} = \frac{H^2 + K^2 + L^2}{4a^2}$$

и обозначая

$$\frac{mka^2 [(H_2^2 + K_2^2 + L_2^2) - (H_1^2 + K_1^2 + L_1^2)]}{3\hbar^2} = B,$$

получаем

$$\ln \frac{\gamma_{T_2}}{\gamma_{T_1}} = \frac{1}{B} \cdot \frac{1}{\theta} \left[ \frac{\Phi(x)_{T_1}}{x_{T_1}} - \frac{\Phi(x)_{T_2}}{x_{T_2}} \right],$$

или

$$B \ln \frac{\gamma_{T_2}}{\gamma_{T_1}} = \frac{1}{\theta} \left[ \frac{\Phi(x)_{T_1}}{x_{T_1}} - \frac{\Phi(x)_{T_2}}{x_{T_2}} \right]. \quad (5)$$

Выражение (5) является функцией  $\theta, T_1$  и  $T_2$ .

$$\frac{1}{\theta} \left[ \frac{\Phi(x)_{T_1}}{x_{T_1}} - \frac{\Phi(x)_{T_2}}{x_{T_2}} \right] = B \ln \frac{\gamma_{T_2}}{\gamma_{T_1}} = \psi(\theta, T_1, T_2). \quad (6)$$

Функция Дебая не может быть представлена в явном виде, поэтому величину  $\theta$  определяют графически.

Вначале строят вспомогательный график зависимости функции  $\psi(\theta, T_1, T_2)$  от  $\theta$  для данных значений  $T_1$  и  $T_2$ , при которых определяли интенсивность дифракционных максимумов.

С этой целью для данных  $T_1$  и  $T_2$  и разных значений  $\theta$ , которыми задаются примерно через  $50^\circ$  (исходя из того, в каком интервале значений должно лежать искомое  $\theta$ ), определяют выражение

$$\frac{1}{\theta} \left[ \frac{\Phi(x)_{T_1}}{x_{T_1}} - \frac{\Phi(x)_{T_2}}{x_{T_2}} \right]$$

и строят график в координатах  $\psi(\theta, T_1, T_2)$  и  $\theta$ .

Затем по экспериментальным данным находят значение

$$B \ln \frac{\gamma_{T_2}}{\gamma_{T_1}} = \psi(\theta, T_1, T_2)$$

и с помощью вспомогательного графика определяют соответствующее значение  $\theta$ .

Если материал исследования текстурирован, то для получения надежных значений  $\theta$  следует выбирать  $H_1K_1L_1$  и  $H_2K_2L_2$  так, чтобы они представляли два порядка отражений от одной и той же плоскости ( $hkl$ ).

Если материал настолько крупнозернист, что на интенсивность линий будет оказывать влияние экстинкция, то индексы  $H_1K_1L_1$  и  $H_2K_2L_2$  следует выбирать большими, но резко отличающимися.

### Практическая часть

1. Снять рентгенограммы при двух температурах и определить характерную для них интенсивность дифракционных максимумов ( $H_1K_1L_1$ ) и ( $H_2K_2L_2$ ).

2. Построить вспомогательный график  $\psi(\theta, T_1, T_2) = f(\theta)$  для интервала значений  $\theta$  в  $100 \div 50^\circ$  в обе стороны от предполагаемого значения  $\theta$ . По оси ординат отложить значения  $\psi \cdot 10^4$ , а по оси абсцисс — значения  $\theta$ .

3. Найти экспериментальные значения  $\gamma_{T_1}$  и  $\gamma_{T_2}$ . При этом необходимо учесть, что при изменении температуры вследствие теплового расширения меняются межплоскостные расстояния и соответственно углы отражения. Поэтому значения  $\gamma$  следует скорректировать на угловой множитель интенсивности  $f(\theta)$ . В соответствии с этим

$$\frac{\gamma_{T_2}}{\gamma_{T_1}} = \frac{I_{(H_1K_1L_1)T_2}}{I_{(H_1K_1L_1)T_1}} \cdot \frac{I_{(H_2K_2L_2)T_1}}{I_{(H_2K_2L_2)T_2}} \cdot \frac{f(\theta_1)_{T_1}}{f(\theta_1)_{T_2}} \cdot \frac{f(\theta_2)_{T_2}}{f(\theta_2)_{T_1}}$$

4. Определить значения  $B \ln \frac{\gamma_{T_2}}{\gamma_{T_1}}$ .

5. По найденному значению  $B \ln \frac{\gamma_{T_2}}{\gamma_{T_1}}$  и вспомогательному графику определить  $\theta$ .

6. Подсчитать погрешность в определении характеристической температуры по формуле

$$\frac{\Delta\theta}{\theta} \cdot 100 = \frac{1}{2} \left| \frac{\delta\Delta T}{\Delta T} + \frac{1}{\ln \frac{\gamma_{T_2}}{\gamma_{T_1}}} \left( \frac{\Delta\gamma_{T_1}}{\gamma_{T_1}} + \frac{\Delta\gamma_{T_2}}{\gamma_{T_2}} \right) \right|,$$

где  $\Delta T = T_2 - T_1$ ,  $\Delta\gamma_{T_1}$  и  $\Delta\gamma_{T_2}$  вычисляются как среднеквадратичные ошибки от средних замеров по выражению

$$\Delta\gamma = \pm \sqrt{\frac{\sum \varepsilon_i^2}{n(n-1)}}$$

$n$  — число измерений;

$\varepsilon_i$  — отклонение данного измерения от среднего;

$\delta\Delta T$  — ошибка в измерении температуры.

**Примерное задание.** Определить характеристическую температуру молибдена.

### ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА И СТАТИЧЕСКИЕ СМЕЩЕНИЯ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

При образовании твердых растворов как на основе элементов, так и на основе соединений смещения атомов из узлов идеальной решетки мо-

гут быть связаны не только с тепловыми колебаниями атомов, но и со статическими искажениями, не зависящими от температуры<sup>1</sup>. В большинстве случаев динамические и статические смещения атомов из узлов решетки можно считать независимыми, тогда полное смещение атомов дается соотношением

$$\bar{U}^2 = \bar{U}_{\text{ст}}^2 + \bar{U}_{\text{дин}}^2 = \bar{U}_{\text{ст}}^2 + A \frac{kT}{m} + \frac{h^2}{4mkT} * , \quad (7)$$

где  $\bar{U}^2$  — среднеквадратичные смещения,  $A = \int_0^{\infty} \frac{g(\omega)}{\omega} d\omega$ ;

$g(\omega)$  — число колебаний в спектре с частотами от  $\omega$  до  $\omega + d\omega$ ; если колебания атомов можно аппроксимировать колебаниями гармонического осциллятора (дебаевская модель), то  $A$  не зависит от температуры.

Температурный фактор интенсивности рентгеновских лучей при наличии статических смещений  $e^{-2M}$ , где

$$M = \frac{8\pi^2}{3} \bar{U}^2 \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2} . \quad (8)$$

Для того чтобы разделить динамические и статические смещения, необходимо построить температурную зависимость функции полных смещений  $\bar{U}^2 = \frac{h^2}{4mkT}$  и экстраполировать ее на 0° К (рис. 67). Тогда отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат при  $T=0$ , будет соответствовать статическим смещениям, а разность  $\bar{U}^2 - \bar{U}_{\text{ст}}^2$  при каждой температуре — динамическим смещениям.

Полные смещения при одной определенной температуре определяются по угловой зависимости  $M$ ; для расчета необходимо знать интенсивности хотя бы двух дифракционных максимумов:

$$I(\vartheta_1) = I'_0(\vartheta_1) e^{-2M(\vartheta_1)};$$

$$I(\vartheta_2) = I'_0(\vartheta_2) e^{-2M(\vartheta_2)},$$

где

$$I'_0(\vartheta) = qf(\vartheta) P |S|^2 R(\vartheta),$$

обозначения см. в формуле (1)

работы № 10. Съемку дифрактограмм проводят при стабилизированном первичном пучке (постоянство интенсивности во времени в процессе

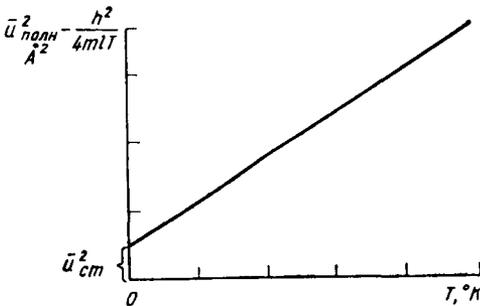


Рис. 67. К разделению динамических и статических смещений по температурной зависимости полных смещений

<sup>1</sup> Речь идет о температурах, при которых возможность диффузионных перемещений атомов и изменение степени порядка раствора исключены. Изменение степени порядка может приводить к изменению и динамических, и статических смещений.

\* Разложение, которое приводит к этой форме записи среднеквадратичных смещений, справедливо при  $T > \frac{\theta_D}{2\pi}$ ; именно в этой области следует проводить измерения интенсивности для определения смещений (вне области проявления квантовых эффектов.).

съемки контролируется по эталонной точке<sup>1</sup>), поэтому  $q$  — величина, постоянная для всех линий рентгенограммы; при подсчете структурной амплитуды каждому атому следует приписывать амплитуду рассеяния, вычисляемую по формуле

$$f_n = \sum_{i=1}^{i=n} f_i c_i,$$

где  $n$  — число компонентов раствора;

$f_i$  — функция атомного рассеяния компонента  $i$ , атомная доля которого в растворе  $c_i$ .

Величину квадратичных смещений  $U^2$  определяют из следующей зависимости:

$$\ln \frac{I(\vartheta_1)}{I(\vartheta_2)} = \ln \frac{f(\vartheta_1) P_1 |S_1|^2 R(\vartheta_1)}{f(\vartheta_2) P_2 |S_2|^2 R(\vartheta_2)} - \frac{16}{3} \pi^2 \bar{U}^2 \left( \frac{\sin^2 \vartheta_1}{\lambda^2} - \frac{\sin^2 \vartheta_2}{\lambda^2} \right),$$

$$\bar{U}^2 = \frac{3\lambda^2}{16\pi^2} \left[ \ln \frac{I(\vartheta_2)}{I(\vartheta_1)} \cdot \frac{f(\vartheta_1)}{f(\vartheta_2)} \cdot \frac{P_1}{P_2} \cdot \frac{|S_1|^2}{|S_2|^2} \cdot \frac{R(\vartheta_1)}{R(\vartheta_2)} \right] \cdot \frac{1}{\sin^2 \vartheta_1 - \sin^2 \vartheta_2} =$$

$$= C \ln \frac{I(\vartheta_2)}{I(\vartheta_1)}, \quad (9)$$

где

$$C = \frac{3\lambda^2}{16\pi^2 (\sin^2 \vartheta_1 - \sin^2 \vartheta_2)} \cdot \ln \frac{f(\vartheta_1)}{f(\vartheta_2)} \cdot \frac{P_1}{P_2} \cdot \frac{|S_1|^2}{|S_2|^2} \cdot \frac{R(\vartheta_1)}{R(\vartheta_2)}.$$

Если с изменением температуры период решетки (и углы дифракции) изменяется незначительно, то можно считать, что  $C$  не зависит от температуры.

#### Практическая часть

1. Рассчитать и проиндцировать дифрактограмму, выбрать отражения для анализа динамических и статических смещений. Результаты расчета записать в форме табл. 2 работы № 6.

2. Измерить интегральную интенсивность выбранных линий на всех дифрактограммах. Рассчитать факторы интенсивности (формула (9)) и для каждой температуры определить полные смещения. Результаты расчета записать в табл. 1.

Для расчета смещений используют не менее двух дифракционных линий на дифрактограммах образца, снятых не менее чем при двух температурах.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛНЫХ СМЕЩЕНИЙ АТОМОВ В РАСТВОРЕ

Образец (состав, структура, период решетки) . . . . .	
Термическая обработка образца . . . . .	
Индексы и углы отражения рассматриваемых линий . . . . .	
$f_1$ . . . . .	$f_2$ . . . . .
$S_1$ . . . . .	$S_2$ . . . . .

Схема фокусировки

№ пп.	$T, ^\circ K$	$\vartheta_1$	$I(\vartheta_1)$	$\vartheta_2$	$I(\vartheta_2)$	$\ln \frac{I(\vartheta_2)}{I(\vartheta_1)}$	$\bar{U}^2 C$

<sup>1</sup> Эталонном может служить интенсивность любого дифракционного максимума исследуемого образца, измеряемая при постоянной температуре, например комнатной. Интенсивность в эталонной точке контролируется до и после каждого измерения интенсивности при исследуемой температуре.

3. Построить температурную зависимость полных смещений и определить динамические и статические смещения (рис. 67).

4. Определить характеристическую температуру  $\theta$  по формуле

$$\theta_D = \sqrt{\frac{9k^2T}{\bar{U}_{\text{дин}}^2 \pi^2 m k}}, \quad (10)$$

справедливой при  $\theta \ll T$  (когда  $\left[ \frac{\theta}{T} + \Phi\left(\frac{\theta}{T}\right) \right] \sim 1$ );  $m$  — приведенная масса и ее рассчитывают по формуле из работы 9, где  $c_i$  — атомная концентрация  $i$ -того компонента, масса атома которого равна  $m_i$ .

Примерное задание. Определить характеристическую температуру и величину статических смещений твердого раствора...

### ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА И СТАТИЧЕСКИЕ СМЕЩЕНИЯ УПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ И СОЕДИНЕНИЙ

В упорядоченных твердых растворах и соединениях (атомы каждого сорта занимают определенные узлы в решетке) величины характеристических температур и смещений различны в разных подрешетках и множитель  $e^{-M}$  входит в структурную амплитуду. Для определения смещений по подрешетками следует выбрать те дифракционные линии, в структурный множитель которых дает вклад только одна подрешетка, или использовать пары линий, структурная амплитуда которых определяется суммой и разностью вкладов подрешеток. Например, для кристаллов с решеткой сфалерита (типа ZnS) величину  $\sqrt{I}$  определяют выражением

$$AK(\vartheta) [f_1 e^{-M_1} \pm f_2 e^{-M_2}] = \begin{cases} +(\sqrt{I_1}) & \text{при } H + K + L = 4n \\ -(\sqrt{I_2}) & \text{при } H + K + L = 2(2n + 1) \end{cases} \quad (11)$$

Под  $A$  понимают те множители интенсивности, которые не зависят от угла и температуры  $A^2 = CP$  [см. в обозначениях формулы (1) работы № 10],  $K(\vartheta)$  определяет зависимость интенсивности от угла дифракции [ $K^2(\vartheta) = f(\vartheta)R(\vartheta)$ ],  $f_1$  и  $f_2$  — средние функции атомного рассеяния подрешеток.

Чтобы определить  $e^{-M_1}$  и  $e^{-M_2}$ , необходимо знать значения  $\sqrt{I_1}$  и  $\sqrt{I_2}$  для одного угла  $\vartheta$ , поскольку

$$AK(\vartheta) + f_1 e^{-M_1} = \frac{\sqrt{I_1} + \sqrt{I_2}}{2} = Q_1;$$

$$AK(\vartheta) - f_1 e^{-M_2} = \frac{\sqrt{I_1} - \sqrt{I_2}}{2} = Q_2. \quad (12)$$

Для этого по нескольким отражениям строят угловую зависимость  $\sqrt{I_1}$  и  $\sqrt{I_2}$  (рис. 68). По графику для разных углов рассчитывают значения  $\sqrt{I_1}$  и  $\sqrt{I_2}$ . Полные смещения определяют по формуле



$$\overline{U}_i^2 = \frac{\ln \frac{Q(\vartheta_1) \cdot K(\vartheta_2) \cdot F_i(\vartheta_2)}{Q(\vartheta_2) \cdot K(\vartheta_1) \cdot F_i(\vartheta_1)}}{\frac{8\pi^2}{3\lambda^2} (\sin^2 \vartheta_2 - \sin^2 \vartheta_1)},$$

где  $Q = Q_1$  или  $Q = Q_2$  соответственно для первой и второй подрешеток. Дальнейшие расчеты для каждой подрешетки проводят, как для неупорядоченного раствора.

Примерное задание. Определить характеристическую температуру и величину статических смещений для соединения. . . .

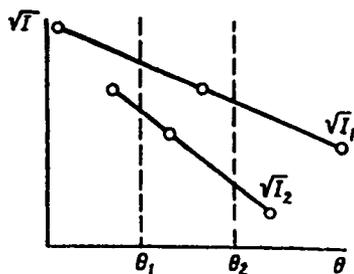


Рис. 68. Угловая зависимость  $\sqrt{I_1}$  и  $\sqrt{I_2}$ , используемая для нахождения  $\sqrt{I_1}$  и  $\sqrt{I_2}$  при  $\vartheta = \text{const}$ , для определения полных квадратичных смещений в упорядоченных растворах и соединениях

## РАБОТА 18

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ПО ЧИСЛУ РЕФЛЕКСОВ НА КОЛЬЦЕ РЕНТГЕНОГРАММЫ

Если размеры частиц (зерен или фрагментов) превышают 0,1—1 мк, то на кольцах дебаеграммы видны отдельные точки — рефлексы от отдельных частиц. При стандартных условиях съемки по изменению числа рефлексов на рентгенограмме можно судить об изменении числа отражающих частиц в облучаемом объеме, а следовательно, об изменении их размера.

1. Абсолютный размер равноосных частиц легко определить при съемке на просвет тонкого объекта, не имеющего текстуры. В этом случае число рефлексов на кольце рентгенограммы  $N_{HKL}$  прямо пропорционально площади облучаемого участка  $S$ , его толщине  $h$ , фактору повторяемости  $P$ , углу сходимости рентгеновских лучей  $\beta$  и обратно пропорционально среднему объему частиц  $V_0$ :

$$N_{HKL} = \frac{S \cdot h \cdot P \cdot \beta \cdot \cos \vartheta}{2V_0}. \quad (1)$$

Отсюда линейный размер зерен

$$L_0 = \sqrt[3]{\frac{S \cdot h \cdot P \cdot \beta \cdot \cos \vartheta}{2N_{HKL}}}, \quad (2)$$

где  $\beta = \frac{d}{l}$  ( $d$  — размер диафрагмы, ограничивающей угол сходимости<sup>1</sup>;  $l$  — расстояние от этой диафрагмы до образца).

Как следует из формулы (1), чтобы получить отдельные рефлексы на кольце, выгодно ограничить облучаемый объем образца  $Sh$ , уменьшить угол  $\beta$  и брать линии с малым значением фактора повторяемости. Если использовать жесткое молибденовое излучение, то толщина объекта в случае сплавов на основе железа может составлять около 0,1 мм.

2. При съемке от шлифа отражающий объем  $V_{отр}$  и, следовательно, доля зерен, участвующих в отражении, для разных образцов из одного материала, не имеющих текстуры, одинакова:

<sup>1</sup> Обычно ближайшей к трубке.

$$V_{\text{отр}} = A \cdot N_{HKL} \cdot V_0 = \text{const}, \quad (3)$$

где  $A$  — коэффициент пропорциональности, поэтому произведение  $N_{HKL} \cdot V_0$  или  $N_{HKL} \cdot L_0^3$  для данного кольца рентгенограммы есть также величина постоянная. Величину этой постоянной можно определить с помощью эталонного образца, т. е. образца из того же материала, что и исследуемые образцы (размер зерен в эталонном образце может быть измерен металлографическими методами<sup>1</sup>):

$$K = N_{HKL_{\text{эт}}} \cdot L_{\text{эт}}^3. \quad (4)$$

На рентгенограмме исследуемого образца подсчитывается число рефлексов на том же кольце  $HKL$ . Средний линейный размер зерен определяется по формуле

$$L_0 = \sqrt[3]{\frac{K}{N_{HKL_{\text{обр}}}}}. \quad (5)$$

Для получения наиболее точных результатов выгодно, чтобы средние размеры зерен в эталонном и анализируемом образцах были одного порядка. Такая методика расчета применима, когда линейный размер зерен достаточно мал по сравнению с толщиной слоя материала, участвующего в отражении. Представление о толщине этого слоя при использовании разных излучений можно составить, используя данные о коэффициентах ослабления.

3. При съемке от шлифа определение абсолютной величины частиц осложняется тем, что рефлексы от частиц, располагающихся на разных расстояниях от поверхности образца, имеют различную интенсивность. Поэтому трудно судить об объеме материала, от которого получают рефлексы. При изменении условий съемки (например, при изменении режима трубки или продолжительности экспозиции) будет регистрироваться разное количество рефлексов. Выход состоит в том, чтобы измерять именно изменение числа рефлексов при изменении экспозиции.

Если  $N_1$  и  $N_2$  — числа точек соответственно на пленке с экспозицией  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , то при обратной съемке от шлифа

$$\Delta N = N_1 - N_2 = \frac{S \cdot P \cdot \cos \theta}{2\mu (1 - \sec 2\theta) V_0} (\beta + \Delta\varphi) \ln \tau_1 \tau_2, \quad (6)$$

где  $S$  — облучаемая площадь шлифа,  $\text{см}^2$ ;

$P$  — фактор повторяемости;

$\mu$  — линейный коэффициент ослабления,  $1/\text{см}$ ;

$\theta$  — угол Вульфа — Брэгга;

$\beta$  — угловая ширина первичного пучка;

$\Delta\varphi$  — дополнительное уширение дифрагированного луча из-за естественной ширины спектральной линии, дифракционного расширения и т. д.;

$V_0$  — средний объем частиц,  $\text{см}^3$ .

Практически вместо того, чтобы делать два снимка при разном времени выдержки, можно заложить в кассету две пленки и ограничиться одной съемкой. На второй пленке рефлексы будут ослаблены из-за поглощения лучей в первой пленке. В формуле (6) вместо отношения экспозиций  $\tau_1/\tau_2$  необходимо привести отношение почернений  $S_1/S_2$  одного и того же рефлекса на первой и на второй пленках. Определение отноше-

<sup>1</sup> См. Е. В. Панченко, Ю. А. Скаков, и др. Лаборатория металлографии. Металлургия, 1965.

ния почернений достаточно провести один раз для данного сорта пленки, при этом следует взять среднее значение отношений для нескольких рефлексов, выбирая пятна с нормальными почернениями.

Из величин, входящих в формулу (6), кроме объема частицы  $V$ , неизвестной обычно является величина  $\Delta\phi$ . Для исключения этой величины можно сделать несколько снимков при разном значении угла сходимости первичного пучка  $\beta$  (рис. 69). Изменение угла сходимости достигается

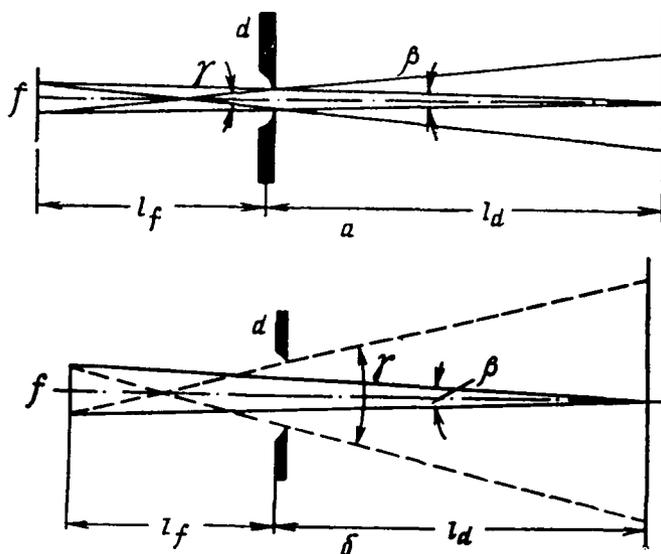


Рис. 69. Определение угла сходимости ( $\beta$ ) и угла расходимости ( $\gamma$ ) при различных размерах диафрагмы и фокуса трубки:

$f$  — линейный размер фокального пятна;  $l_d$  — расстояние от диафрагмы до образца;  $l_f$  — расстояние от фокуса трубки до диафрагмы;  $a - d < f$ ;  $b - d > f$

сменой диафрагм. Этот угол обычно определяется первой диафрагмой (ближайшей к трубке) или при малом фокусе — размером фокусного пятна:

$$\beta = d/l_d \text{ или } \beta = f/l_f, \quad (7)$$

где  $d$  — диаметр диафрагмы;  
 $l_d$  — расстояние диафрагмы от образца;  
 $f$  — линейный размер фокального пятна;  
 $l_f$  — расстояние фокуса от диафрагмы.

Как видно из рис. 69, б, при изменении размера диафрагмы изменяется угол расходимости  $\gamma$ , а вместе с ним размер облучаемой площади на шлифе. Для сохранения облучаемой площади шлифа постоянной может оказаться целесообразным ограничить эту площадь специальной ширмой с малым отверстием (1 мм или меньше), накладываемой на образец<sup>1</sup>.

Значения разности числа точек  $\Delta N = N_1 - N_2$ , измеренные при двух разных значениях угла сходимости ( $\Delta N'$  при  $\beta = \beta'$  и  $\Delta N''$  при  $\beta = \beta''$ ), на-

<sup>1</sup> Ширма может быть сделана из свинца или другого материала. Необходимо проверить, чтобы отражения от материала ширмы не накладывались на анализируемое отражение исследуемого образца.

носят на график (рис. 70). По наклону получившейся прямой линии определяют объем кристаллита  $V$  и его линейный размер  $L$ :

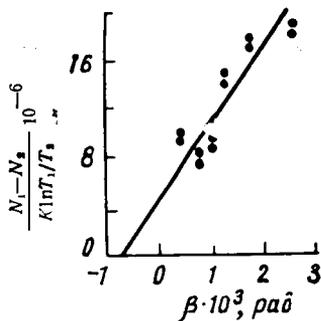


Рис. 70. Зависимость разности числа рефлексов  $N_1$  и  $N_2$  от величины угла сходимости  $\beta$

$$V = \frac{(\beta'' - \beta') K}{\Delta N'' - \Delta N'}; \quad (8)$$

$$L = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{\frac{(\beta'' - \beta') K}{\Delta N'' - \Delta N'}}; \quad (8a)$$

где

$$K = \frac{S \cdot P \cdot \cos \vartheta}{2\mu (1 - \sec 2\vartheta)}. \quad (8b)$$

Разрешающая способность метода определяется размером кристаллов, дающих при данных условиях съемки разрешаемые рефлексы на линии.

При размерах кристаллов меньше  $10^{-5}$  см разрешение существенно ограничивается дифракционным размывтием рефлексов; при больших же размерах разрешение может ограничиваться геометрическими условиями съемки: объемом образца, участвующим в отражении (этот объем зависит от размера облучаемой площади и коэффициента ослабления), углом сходимости и радиусом кольца. При использовании углов сходимости порядка  $0,01 \text{ рад}$  (в камере типа КРОС) и сравнительно мягкого излучения можно получить точечные кольца при размере частиц порядка  $0,001 \text{ см}$  (например, от образца отожженного железа).

## Практическая часть

### Определение размера частиц при съемке на просвет

Выбрать условия съемки, обеспечивающие получение отдельных рефлексов на кольце рентгенограммы. Рассчитать теоретически углы  $\vartheta$  и радиусы колец рентгенограммы. Определить угол сходимости для выбранных условий съемки.

С помощью кусочков рентгеновской пленки или фотобумаги, устанавливаемых для экспонирования на место образца, определить площадь облучаемого участка.

На рентгенограмме образца подсчитать число рефлексов на двух-трех кольцах и провести расчеты по формуле (2).

### Определение размера частиц с помощью эталона

Выбрать эталон и металлографически определить средний размер зерна.

Выбрать условия съемки, обеспечивающие получение отдельных рефлексов по кольцу. Снять рентгенограмму эталона и определить постоянную.

На рентгенограмме образца подсчитать число точек на выбранном кольце и провести расчет по формуле (5).

### Определение размера частиц при съемке на две пленки

1. Выбрать условия съемки и теоретически определить: угол Вульфа — Брэгга ( $\vartheta$ ), радиус кольца рентгенограммы ( $R$ ), углы сходимости

( $\beta'$  и  $\beta''$ ). Найти с помощью таблиц или номограммы (табл. 29 приложений) линейный коэффициент ослабления ( $\mu = \frac{\mu}{\rho} \cdot \rho$ ).

2. Получить две пары рентгенограмм при двух различных углах схожимости  $\beta'$  и  $\beta''$ . Выбрать на одной паре рентгенограмм по два-три следа одних и тех же рефлексов; произвести фотометрирование и взять среднее отношение почернений  $S_1/S_2 = \tau_1/\tau_2$ .

3. Подсчитать количество рефлексов по кольцу на каждой рентгенограмме. Взять разности  $\Delta N' = N_1' - N_2'$  и  $\Delta N'' = N_1'' - N_2''$ . Построить зависимость  $\frac{\Delta N}{K \ln \frac{\tau_1}{\tau_2}}$  от  $\beta$ .

4. Провести подсчет среднего объема и среднего линейного размера частиц по формулам (8).

### Примерное задание

1. Оценить размеры частиц в металлических пленках, полученных конденсацией из пара на аморфную подложку. После отделения пленки от подложки сопоставить результаты оценки размера зерен по разным отражениям. Проверить наличие текстуры.

2. Определить размеры зерен в двух-трех образцах железа, подвергнутых отжигу при различных условиях. В качестве эталона использовать один из этих образцов.

3. Определить размеры частиц в образцах алюминия, деформированных прокаткой.

## РАБОТА 19

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ОБЛАСТЕЙ КОГЕРЕНТНОГО РАССЕЯНИЯ (БЛОКОВ МОЗАИКИ) ПО ЭФФЕКТУ ЭКСТИНКЦИИ

Рентгеноструктурный анализ позволяет определить размеры частиц (зерен в поликристалле, блоков мозаики в зернах) в диапазоне от 0,2—0,3 до 1—2  $\mu\text{к}$  по изменению интенсивности линий с малыми индексами.

Согласно динамической теории рассеяния рентгеновских лучей, интегральная интенсивность интерференционных максимумов рентгенограммы от крупных кристаллов ослабляется из-за взаимодействия (экстинкции) первичного пучка рентгеновских лучей с лучами, отраженными от атомных плоскостей кристалла в соответствии с уравнением Вульфа — Брэгга. Интенсивность лучей, отраженных от идеально мозаичного кристалла, во много раз больше, чем от крупного совершенного, в котором происходит многократное взаимодействие рентгеновских лучей.

При более точных расчетах следует учитывать также явление вторичной экстинкции, заключающееся в ослаблении интерферирующих лучей из-за взаимодействия отраженных лучей от соседних блоков в случае, если угол дезориентировки между блоками мал. Этот эффект зависит от того, насколько положение различных областей кристалла близко к параллельному, и увеличивается с уменьшением разброса ориентации блоков.

Эффект экстинкции эквивалентен увеличению коэффициента поглощения и проявляется тем сильнее, чем меньше отражающий угол и чем больше порядковый номер рассеивающего элемента. Для линий с боль-

шими углами  $\vartheta$  (большими индексами  $HKL$ ) эффектом экстинкции можно пренебречь.

По мере уменьшения размера частиц эффект экстинкции ослабляется, и для кристаллов с блоками размером меньше 0,2—0,3  $\mu\text{к}$ , которые принято называть идеально мозаичными, полностью снимается.

Для реальных кристаллов, структура которых занимает промежуточное положение между идеально мозаичным и совершенным кристаллом, при учете одной только «первичной» экстинкции интегральная интенсивность  $I_p$  связана с  $I_{\text{моз}}$ , согласно динамической теории Дарвина, зависимостью

$$I_p = I_{\text{моз}} \frac{\text{th}(nq)}{nq}, \quad (1)$$

где  $\text{th}$  — гиперболический тангенс;

$n$  — число параллельных между собой отражающих атомных плоскостей в одном блоке;

$q$  — отражательная способность, отнесенная к одной плоскости.

Величину  $q$  определяют по формуле

$$q = \frac{e^2}{mc^2} N \frac{d_{HKL} \lambda}{\sin \vartheta} |S| = 31,84 \cdot 10^{14} \frac{\rho}{A} \cdot \frac{d_{HKL} \lambda}{\sin \vartheta} |S|, \quad (2)$$

где  $\rho$  — плотность вещества;

$A$  — атомный вес;

$d_{HKL}$  — межплоскостное расстояние для плоскостей ( $HKL$ );

$N = \frac{\rho}{A} N_0$  — число рассеивающих атомов в единице объема;

$N_0$  — число Авогадро;

$S$  — структурная амплитуда.

Размер блоков  $D$  определяется из зависимости

$$nd_{HKL} = D. \quad (3)$$

Значения отношений  $\frac{\text{th}(nq)}{nq}$  для разных значений  $nq$  следующие:

$nq$	$\frac{\text{th}(nq)}{nq}$	$nq$	$\frac{\text{th}(nq)}{nq}$	$nq$	$\frac{\text{th}(nq)}{nq}$
0,1	0,997	0,8	0,830	2,0	0,480
0,2	0,987	0,9	0,800	2,2	0,440
0,3	0,971	1,0	0,760	2,4	0,410
0,4	0,950	1,2	0,700	2,6	0,380
0,5	0,924	1,4	0,630	2,8	0,360
0,6	0,895	1,6	0,580	3,0	0,330
0,7	0,863	1,8	0,530		

Из зависимости  $\text{th}(nq)$  от  $nq$  следует, что с учетом точности определения интегральной интенсивности эффект первичной экстинкции становится практически заметным для  $nq > 0,4$ .

При  $nq < 0,2—0,3$  поправочный множитель, учитывающий первичную экстинкцию, близок к единице, и явлением экстинкции можно пренебречь.

Задача определения размеров блоков сводится к определению отношения  $\frac{I_p}{I_{\text{моз}}}$ . Затем по графику (рис. 71) для данного отношения  $I_p/I_{\text{моз}} = \frac{\text{th}(nq)}{nq}$  находят произведение  $nq$ . По формуле (4) находят  $q$ , а далее определяют  $n$  и  $D = nd_{HKL}$ .

Если исследуемый образец представляет собой монолитный поликристалл (шлиф), то идеально мозаичный эталон можно получить поверхностной обдиркой (на шлифовальной бумаге или круге) образца такого же состава при отсутствии текстуры\*.

Необходимо убедиться, что интенсивность линий эталонного образца не искажена вторичной экстинкцией. Для этого необходимо измерить и сравнить с теоретическими значениями отношение интенсивностей отра-

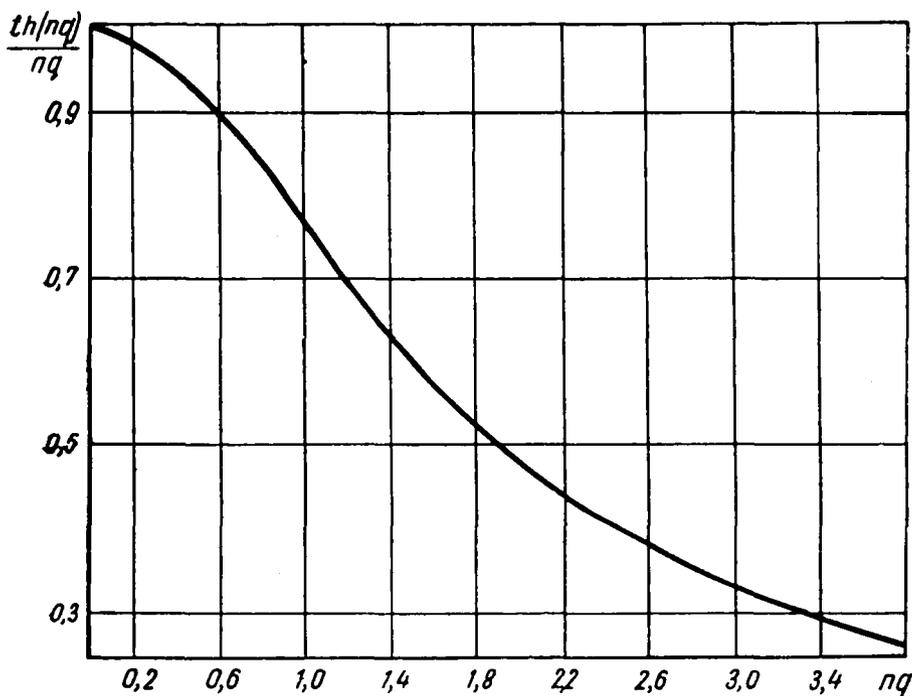


Рис. 71. График зависимости  $\frac{th(nq)}{nq}$

жений разных порядков от одной плоскости<sup>1</sup>. Образец может служить эталоном только в том случае, если экспериментально найденные отношения отличаются от теоретических на величину, не превышающую ту, которая связана с ошибкой измерения интенсивностей.

Ошибку экспериментального определения отношения рассчитывают по следующей формуле:

$$\delta \left[ \frac{I_{H_1K_1L_1}}{I_{H_2K_2L_2}} \right] = \frac{\Delta I_{H_1K_1L_1} \cdot I_{H_2K_2L_2} + \Delta I_{H_2K_2L_2} \cdot I_{H_1K_1L_1}}{I_{H_2K_2L_2}^2}. \quad (4)$$

Если исследуемый образец представляет собой порошок, то идеально мозаичный эталон следует брать в виде интенсивно наклепанного по-

\* Обдирку следует проводить в разных направлениях попеременно или при вращении шлифа.

<sup>1</sup> Ослабление интенсивности, связанное со вторичной экстинкцией, зависит от угла мозаичности и угловой области отражения от единичного блока, которая в свою очередь зависит от  $\sin 2\theta$ ; для анализа рационально брать отражения с максимальной разницей  $\theta_1$  и  $(90 - \theta_2)$ . Подробнее см. Л. И. Миркин. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, Физматгиз, 1961, с. 717.

рошка (размол в шаровой мельнице или продолжительный наклеп в ступке).

Существенное влияние на результаты исследования при работе с монокристаллическими деформированными образцами может оказать текстура, также резко влияющая на интенсивность линий. Применяя специальные, весьма сложные методы съемки и вращая образец при съемке, можно избежать влияния текстуры.

В некоторых случаях удовлетворительный результат получается при измерении интенсивностей линий с разными порядками отражения. На линии первого порядка оказывают влияние экстинкция и текстура. На линиях больших порядков отражения влиянием экстинкции можно пренебречь, а влияние текстуры для определенных ее типов и для специально подобранной геометрии съемки будет такое же, как и на линии первого порядка отражения. В этом случае вместо формулы (1) следует воспользоваться формулой

$$\frac{I_{p_{H_1K_1L_1}}}{I_{p_{H_2K_2L_2}}} \cdot \frac{I_{\text{моз}_{H_2K_2L_2}}}{I_{\text{моз}_{H_1K_1L_1}}} = \frac{\text{th}(nq)}{nq} \quad (5)$$

### Практическая часть

1. Определить интенсивность первых линий у исследуемого образца и идеально мозаичного эталона. При наличии текстуры определить интенсивность двух пар линий с разными порядками отражения.

2. Сравнить экспериментальные значения отношений интенсивностей для линий эталонного образца с теоретическими, рассчитанными по формулам работы 10, подсчитать ошибку определения отношения и установить, можно ли считать эталонный образец идеально мозаичным.

3. Найти отношение интенсивностей по формуле (1) или (5).

4. По таблице и графику (рис. 71) найти значение  $nq$  по данным отношениям интенсивностей.

5. По формуле (2) определить значение отражательной способности  $q$  плоскости.

6. Определить число  $n$  отражающих плоскостей в блоке.

7. Определить размер  $D$  блоков по формуле (3).

Результаты расчетов удобно сводить в таблицу, форма которой приведена ниже.

#### РАСЧЕТ РАЗМЕРОВ ОБЛАСТЕЙ КОГЕРЕНТНОГО РАССЕЯНИЯ

Материал исследования:

вещество . . . . .

атомный вес . . . . .

плотность . . . . .

Излучение . . . . .

Отражающая плоскость:  $HKL$  . . . ;  $d_{HKL}$  . . . ;  $\vartheta$  . . . .

$HKL$	Площадь кривой, $\text{мм}^2$		$\frac{I_p}{I_{\text{моз}}}$	$nq$	$q$	$n$	$D$
	$I_{\text{моз}}$	$I_p$					

### Примерное задание

1. Определить размеры блоков в стареющем или наклепанном сплаве до и после старения (наклепа).



2. Определить размеры частиц феррита в зависимости от температуры синтезирующего отжига.

ЛИТЕРАТУРА

Гинье А. Рентгенография кристаллов. Физматгиз, 1961, с. 121—136.  
 Уманский Я. С. Рентгенография металлов. Изд-во «Металлургия», 1967, с. 209—211.

РАБОТА 20

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ МИКРОНАПРЯЖЕНИЙ И РАЗМЕРОВ ОБЛАСТЕЙ КОГЕРЕНТНОГО РАССЕЯНИЯ (БЛОКОВ МОЗАИКИ) МЕТОДОМ АППРОКСИМАЦИИ**

Под микронапряжениями обычно понимают напряжения, которые уравниваются в объеме отдельных кристаллов или частей кристаллов (мозаичных блоков). Расчет их основан на представлении о том, что

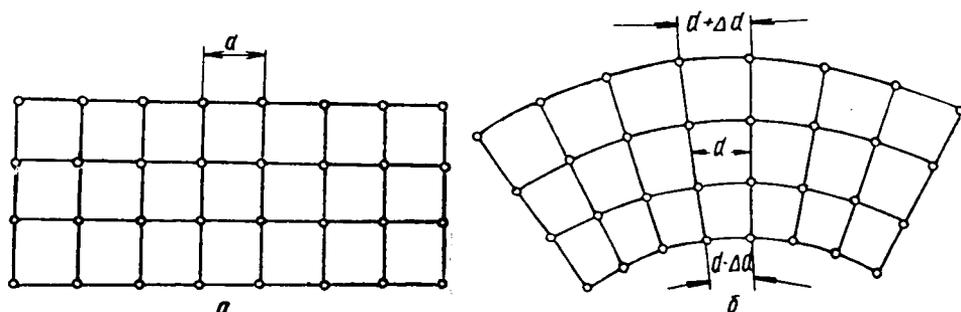


Рис. 72. Расположение семейства атомных плоскостей при отсутствии (а) и наличии (б) микронапряжений

они связаны с неоднородной упругой деформацией кристаллов и, как следствие этого, с закономерным неоднородным изменением межплоскостных расстояний.

При наличии микронапряжений (напряжений II рода) каждая система атомных плоскостей с одинаковыми индексами ( $hkl$ ) имеет вместо строго определенного межплоскостного расстояния  $d$  (рис. 72, а) межплоскостные расстояния, лежащие в пределах  $d \pm \Delta d$ , как это схематично показано на рис. 72, б. Величину микронапряжений оценивают по величине относительной деформации (микродоформации)

$$\frac{\Delta d_{\max}^*}{d}$$

Для кубической сингонии

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta a}{a} \tag{1}$$

Соответственно значениям  $d \pm \Delta d_{\max}$ , углы  $\vartheta$  для каждой из систем атомных плоскостей будут лежать в интервалах значений  $\vartheta \pm \Delta \vartheta_{\max}$ ,

\*  $\sigma \approx \frac{\Delta d}{d} \cdot E$ , если  $E$  — модуль упругости, поэтому  $\frac{\Delta d}{d}$  и  $\frac{\Delta a}{a}$  при анизотропном  $E$  зависят от направления.

что приводит к расширению линий на рентгенограмме и тем большему, чем больше будут максимальные значения  $\Delta d$  и  $\Delta \phi$ .

Эффект размытия линий на рентгенограмме вызывает также измельчение блоков мозаики до размеров  $D < 10^{-5}$  см. \* На ширину интерференционного максимума, кроме этого, влияет расходимость первичного пучка, поглощение в образце, расположение и размеры диафрагм

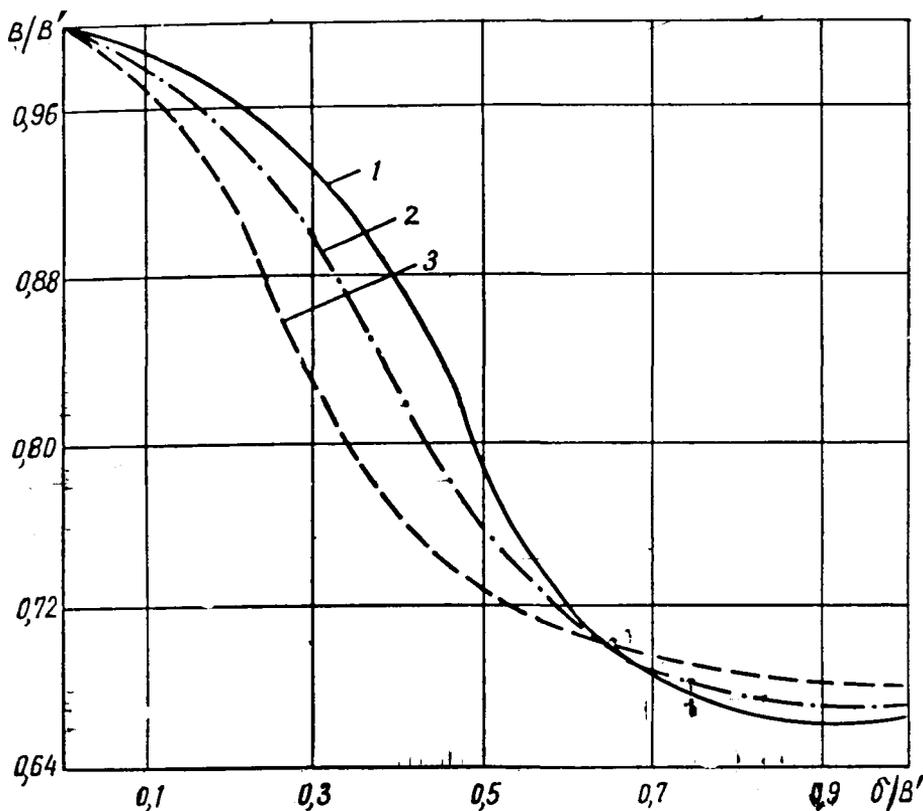


Рис. 73. График поправок на  $\alpha_1 - \alpha_2$ -дублет при  $e^{-\kappa x^2(I)}$ ,  $\frac{1}{(1+\kappa x^2)^2}$  (2);  $\frac{1}{1+\kappa x^2}$  (3)

(геометрические факторы), наложение или неполное расщепление  $\alpha_1 - \alpha_2$ -дублета.

Примем обозначения:

$B'$  — экспериментальная общая ширина линии рабочего образца;

$b'$  — то же, для эталона;

$B$  — истинная общая ширина линии рабочего образца;

$b$  — то же, для эталона (истинное геометрическое уширение);

$\beta$  — истинное физическое уширение линии рабочего образца;

$n$  — часть истинного физического уширения линии, вызванная микронапряжениями;

$m$  — часть истинного физического уширения линии, вызванная дисперсностью блоков мозаики;

\* Если частицы имеют примерно равноосную форму, то величина  $D_{HKL}$ , определенная по разным линиям рентгенограммы, должна быть практически одинаковой. Если частицы неравносны, то размеры частиц, определяемые рентгенографически, будут различны для разных кристаллографических направлений.

$\Delta a/a$  — относительная микродеформация решетки;

$D_{HKL}$  — величина блоков мозаики.

Если из условий эксперимента можно заведомо вывести заключение о том, что истинное физическое уширение линии ( $HKL$ ) вызвано или исключительно микронапряжениями, или только измельчением блоков мозаики до величины, меньшей, чем  $0,1 \text{ мкм}$  ( $1000 \text{ \AA}$ ), то величина искажений решетки в направлении, перпендикулярном плоскости отражения ( $HKL$ ), так же, как и размер блока в направлении, нормальном к ( $HKL$ ), может быть вычислена по простым формулам:

для микронапряжений

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\beta}{4 \operatorname{tg} \vartheta_{HKL}}; \quad (2)$$

для величины блоков

$$D_{HKL} = \frac{0,94\lambda}{\beta \cdot \cos \vartheta_{HKL}}. \quad (3)$$

Если же в реальном изучаемом металле уширение линий вызвано, кроме геометрических факторов, наличием микронапряжений, а также измельчением блоков, то элементарный расчет становится непригодным, так как, прежде чем прибегнуть к помощи формул (2) и (3), следует установить, какова доля участия обоих факторов  $m$  и  $n$  в физическом уширении каждой линии.

Но прежде чем приступить к определению величины блоков и микроискажений, необходимо прежде всего найти истинное физическое уширение линии рабочего образца.

Анализируя распределение интенсивности в интерференционном максимуме (по ионизационным или фотометрическим кривым), можно установить, что величина  $B$  — истинного уширения линии (свободного от размытия вследствие наложения дублета  $\alpha_1 - \alpha_2$ ) связана с  $\beta$  — истинным физическим уширением линии и  $b$  — истинным геометрическим уширением линии (свободным от наложения дублета  $\alpha_1 - \alpha_2$ ) выражением

$$B = \frac{\beta \cdot b}{\int g(x) f(x) dx}. \quad (4)$$

Функции  $g(x)$  и  $f(x)$  описывают угловое распределение интенсивности за счет соответственно геометрии съемки и одновременного действия искажений и дисперсности блоков. Эти функции для металлов с кубической структурой аппроксимируются с достаточной степенью приближения  $\frac{1}{(1+\kappa x^2)^2}$ \*

\* Пригодность той или иной аппроксимирующей функции для описания формы линии, определяемой геометрическими, физическими или теми и другими факторами, можно проверить, получив профиль линии (ионизационную или фотометрическую кривую) и разделив  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -компоненты. Следует задаться абсциссами, измерить соответствующие им ординаты в любых линейных единицах и использовать значения  $x$  и  $y$  для построения графиков, выпрямляющих аппроксимирующие функции. Функция  $y = e^{-\kappa x^2}$  изобразится прямой в координатах  $\ln y = f(x^2)$ , функция  $y = \frac{1}{1+\kappa x^2}$  — в координатах

$\frac{1}{y} - 1 = f(x^2)$ , функция  $y = \frac{1}{(1+\kappa x^2)^2}$  — в координатах  $\frac{1}{\sqrt{y}} - 1 = f(x^2)$ . Очевидно, что лучшей аппроксимирующей функцией будет та, график которой в выпрямленных осях будет ближе к прямой. Значения коэффициента  $\kappa$  могут быть получены из углов наклона соответствующих прямых.

Если для исследуемого объекта аппроксимирующие функции известны, то истинное физическое уширение определяют следующим образом.

От исследуемого объекта снимают рентгенограмму, две линии которой (одна — с малым значением суммы квадратов индексов интерференции, а другая — с большим) фотометрируют для получения кривой распределения интенсивности по ширине линии.

Интерференционные максимумы можно также фиксировать ионизационным методом, дающим кривые распределения интенсивности. Подобные же фотометрические или ионизационные кривые получают от полностью рекристаллизованного исследуемого материала.

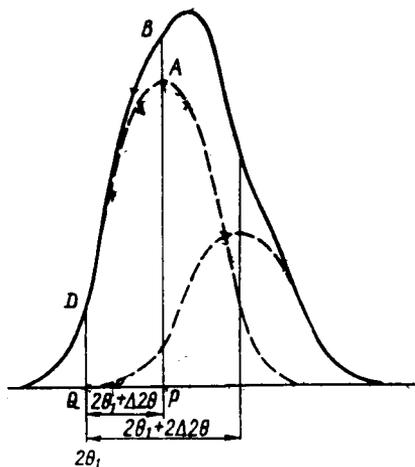


Рис. 74. К разделению  $K\alpha$ -дублета по методу Решингера. Сплошная кривая — наблюдаемый профиль; пунктирная — компонент  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ ;  $PB = PA + BA = PA + \frac{QD}{2}$

Последние кривые, отражающие распределение интенсивности в крупнозернистом материале, лишённом искажений, используют в качестве эталона для нахождения геометрического уширения. Чтобы избежать ошибок, вызванных неравноосностью блоков, обе линии рентгенограммы должны принадлежать одной отражающей плоскости в разных порядках отражения.

Определив площади под кривыми и их высоты соответственно в квадратных и линейных единицах и разделив площади на соответствующие высоты, получают экспериментальные общие уширения линий рабочего образца  $B'$  и эталона  $b'$ . Уширения выражают в радианах с учетом увеличения фотометра или в соответствии со скоростью движения

диаграммной ленты потенциометра ионизационной установки. Экспериментальные общие уширения  $B'$  и  $b'$ , полученные при съемке в характеристических лучах, искажены влиянием дублетности  $\alpha$ -излучения, поскольку, кроме больших брэгговских углов, каждый видимый интерференционный  $\alpha$ -максимум есть продукт частичного наложения двух независимых  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ -максимумов; экспериментальное общее  $\alpha_{cp}$ -уширение является, следовательно, функцией растущего с ростом  $\vartheta$  междублетного расстояния:

$$\delta = \vartheta_{\alpha_2} - \vartheta_{\alpha_1} \quad (5a)$$

или в радианах

$$\delta = \frac{\lambda_{\alpha_2} - \lambda_{\alpha_1}}{\lambda_{\alpha_1}} \operatorname{tg} \vartheta. \quad (5б)$$

Для получения величин истинных общих уширений  $b$  эталона и  $B$  рабочего образца следует воспользоваться поправочным графиком, на котором  $\frac{B}{B'}$  дается в функции  $\frac{\delta}{B'}$  (рис. 73). Вид функции может быть оценен фотометрированием линии при большом значении  $\vartheta$ , при котором дублет четко разделяется и аппроксимируется подходящей функцией — экспонентой, квадратичной или биквадратичной единичной дробью. Для кубических металлов пользуются биквадратичной единичной дробью. Часто расчет проводят по линиям, вызванным  $K\beta$ -излучением. Тогда ис-

правление экспериментальных уширений на дублетность, естественно, не проводят<sup>1</sup>.

По истинным общим уширениям находят истинное физическое уширение  $\beta$ . Аппроксимация выражения (4) через

$$g(x) = \frac{1}{(1 + \kappa_1 x^2)^2} \text{ и } f(x) = \frac{1}{(1 + \kappa_2 x^2)^2}$$

приводит к выражению

$$\beta = \frac{1}{2} (B - b + \sqrt{B(B-b)}), \quad (6)$$

которое графически удобнее представить в виде (рис. 75)

$$\frac{\beta}{B} = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{b}{B} + \sqrt{1 + \frac{b}{B}} \right). \quad (7)$$

На графике  $\frac{\beta}{B}$  находят в зависимости от  $\frac{b}{B}$ . Далее определяют  $\beta$ .

Зная истинные физические уширения двух линий одного и того же вещества, полезно провести качественную оценку доли влияния факторов блочности и микронапряжений.

В самом деле, если блоки мозаики недисперсны (крупнее 0,1 мк), то уширение вызвано только микронапряжениями, и тогда из формулы (2)

$$\frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{\text{tg } \vartheta_2}{\text{tg } \vartheta_1}, \quad (8)$$

т. е. уширения пропорциональны  $\text{tg } \vartheta$ .

<sup>1</sup> Для разделения  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -компонент можно использовать метод, предложенный Решингером.

Метод разделения основан на том, что соотношения интенсивностей и относительное положение  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -компонент дублета вполне определены:  $I_{\alpha_1} = 2 I_{\alpha_2}$ , расстояние между максимумами интенсивности компонент  $\Delta 2\vartheta = 2 \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \text{tg } \vartheta$ , т. е.  $\alpha_2$  является воспроизведением  $\alpha_1$  линии с вдвое меньшей интенсивностью, смещенным на  $\Delta 2\vartheta$  относительно  $\alpha_1$  (рис. 74).

Если  $i(2\vartheta)$  описывает профиль  $\alpha_1$  линии, то наблюдаемый профиль в любой точке  $I(2\vartheta)$  может быть представлен как

$$I(2\vartheta) = i(2\vartheta) + \frac{1}{2} i(2\vartheta + \Delta 2\vartheta).$$

Это уравнение решается с помощью измерения интенсивности вдоль профиля линии: выбирается точка  $2\vartheta_1$  вблизи края линии, где  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -компоненты не перекрываются. Здесь  $I(2\vartheta_1) = i(2\vartheta_1)$ . В любой другой точке, удаленной от первой на  $\Delta 2\vartheta$ ,

$$I(2\vartheta_1 + \Delta 2\vartheta) = i(2\vartheta_1 + \Delta 2\vartheta) + \frac{1}{2} i(2\vartheta_1),$$

$$I(2\vartheta_1 + 2\Delta 2\vartheta) = i(2\vartheta_1 + 2\Delta 2\vartheta) + \frac{1}{2} i(2\vartheta_1 + \Delta 2\vartheta).$$

С использованием этих уравнений последовательно находят точки профиля линии  $\alpha_1$ . Чтобы найти промежуточные точки, необходимо провести аналогичное построение для других значений углов  $2\vartheta_1$ .

Проверить правильность разделения дублета можно по расстоянию между максимумами интенсивности полученных профилей  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -компонент и по форме  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -линий.

Если же в образце нет искажений, но блоки малы (меньше 0,1 мк), то все уширение вызвано только дисперсностью блоков, и тогда из формулы (3)

$$\frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{\cos \vartheta_1}{\cos \vartheta_2}, \quad (9)$$

т. е. уширения обратно пропорциональны  $\cos \vartheta$ .

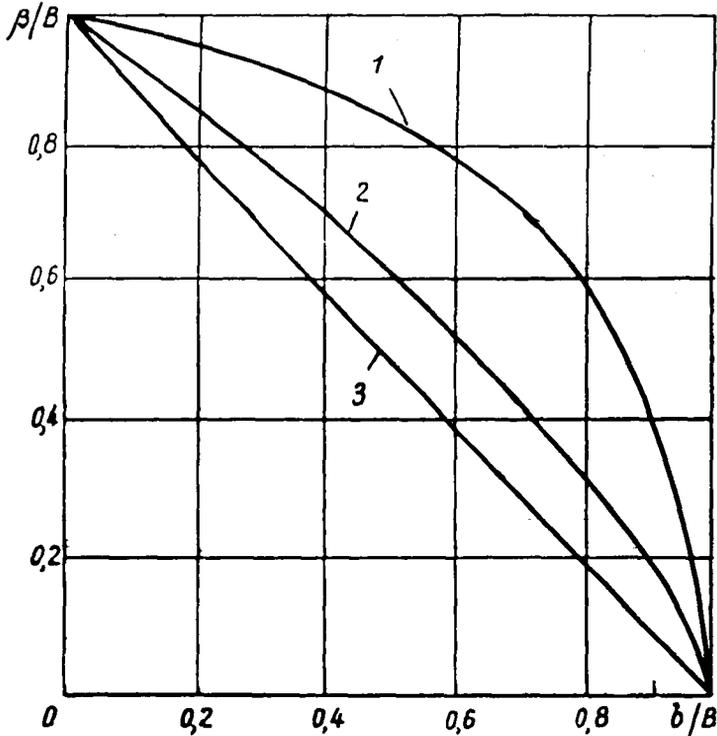


Рис. 75. График поправок на геометрическое уширение при  $B = \sqrt{b^2 + \beta^2}$  (1)  $\frac{\beta}{B} = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{b}{B} + \sqrt{1 - \frac{b}{B}} \right)$  (2);  $B = b + \beta$  (3)

Если же, как это бывает в большинстве случаев в реальном металле, уширение вызвано как наличием микронапряжений, так и измельчением блоков, то отношение истинных физических уширений  $\frac{\beta_2}{\beta_1}$  находится между отношением секансов и тангенсов:

$$\frac{\cos \vartheta_1}{\cos \vartheta_2} < \frac{\beta_2}{\beta_1} < \frac{\operatorname{tg} \vartheta_2}{\operatorname{tg} \vartheta_1}. \quad (9a)$$

В зависимости от величины  $\frac{\beta_1}{\beta_2}$  дальнейший расчет следует проводить по формулам (2) или (3) или, если это необходимо, приступить к разделению эффектов блочности и микронапряжений.

### Практическая часть

#### Определение истинного физического уширения

1. Выбрать методику регистрации интерференционных максимумов (фотографическую или ионизационную), режим и условия съемки, уста-

новить индексы изучаемых линий. Снять и профотометрировать соответствующие линии (1) и (2) рентгенограмм исследуемого образца и эталона или записать соответствующие ионизационные кривые<sup>1</sup>.

2. Рассчитать теоретические значения углов  $\vartheta_{\alpha_1}$  и  $\vartheta_{\alpha_2}$  и междублетное расстояние  $\delta = \vartheta_{\alpha_2} - \vartheta_{\alpha_1}$  (в радианах) для 1-й и 2-й расчетных линий, полученные значения записать в табл. 1.

3. Измерить планиметром площади фотометрических кривых, определить экспериментальное общее уширение линий и с помощью графика (рис. 73) найти истинное общее уширение, исправленное на дублетность. Записать значения в табл. 2\*.

Если уширение определяют по фотометрической кривой максимума, снятого на фотопленку, то

$$B'_{\text{град}} = \frac{B'_{\text{эксп}}}{\alpha \cdot \pi D_k} \cdot 360,$$

где  $\alpha$  — увеличение микрофотометра;

$D_k$  — диаметр камеры.

Если съемка велась на ионизационной установке, то

$$B'_{\text{град}} = B'_{\text{эксп}} \cdot a,$$

где  $a$  — цена 1 мм регистрирующей ленты, град.

Таблица 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЖДУБЛЕТНОГО РАССТОЯНИЯ

№ линии	$HKL$	$\sin \vartheta$	$\vartheta$	$\delta^\circ$	$\delta, \text{рад}^*$
1	$H_1K_1L_1 \alpha_1$				
	$H_1K_1L_1 \alpha_2$				
2	$H_2K_2L_2 \alpha_1$				
	$H_2K_2L_2 \alpha_2$				

\* Перевод углов из градусной меры в радианную дан в приложении 57.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТИННОГО ОБЩЕГО УШИРЕНИЯ ЛИНИИ, ИСПРАВЛЕННОГО НА ДУБЛЕТНОСТЬ

Таблица 2

№ линии		$S, \text{мм}^2$	$H, \text{мм}$	$\frac{S}{H} = \frac{S}{H}, \text{мм}$	$B'_{\text{эксп}}$	$B', \text{град.}$	$B', \text{рад}$	$\frac{\delta}{B'}$	$\frac{B}{B'}$	$B$
1	$H_1K_1L_1$ (эталон)									
	$H_1K_1L_1$ (рабочий)									
2	$H_2K_2L_2$ (эталон)									
	$H_2K_2L_2$ (рабочий)									

5. Определить с помощью графика (рис. 75) истинное физическое уширение  $\beta$  и установить дальнейший ход расчета по неравенству (9а). Записать полученные данные в табл. 3.

<sup>1</sup> Для того чтобы исключить влияние возможной анизотропии искажений и блоков на результаты рентгенографического определения их величины, желательно расчеты проводить по двум линиям, соответствующим разным порядкам отражения от одной плоскости. Если это невозможно, для точных измерений можно воспользоваться методикой, описанной В. И. Ивероновой и И. Н. Осипенко (см. Заводская лаборатория, г. 31, № 11, 1965, с. 1349—52).

\* Аппроксимирующие функции могут быть заданы или подобраны (по указанию преподавателя), как это описано в сноске к с. 147.

## РАСЧЕТ ФИЗИЧЕСКИХ УШИРЕНИЙ

№ линии	$\frac{b}{B}$	$\frac{\beta}{B}$	$\beta$	$\frac{\beta_2}{\beta_1}$	$\frac{\cos\vartheta_1}{\cos\vartheta_2}$	$\frac{\operatorname{tg}\vartheta_2}{\operatorname{tg}\vartheta_1}$
1						
2						

Установить, связано ли уширение линий с микроискажениями, с дисперсностью блоков мозаики или с обоими факторами одновременно, и выбрать методику дальнейших расчетов.

*Уширение линий на рентгенограмме связано только с микроискажениями*

Величину микроискажений рассчитывают по формуле (2), результаты записывают в табл. 4. Для расчета микроискажений используется линия в больших углах.

Таблица 4

## РАСЧЕТ МИКРОНАПРЯЖЕНИЙ

Материал . . . . .  
 Схема съемки. Излучение . . . . .  
 Фотометрированная линия . . . . .  
 Увеличение микрофотометра . . . . .

№	Образец	$\beta$	$\vartheta$	$\operatorname{tg}\vartheta$	$\frac{\Delta d}{d}$
1	Эталон				
2	Деформация . . . . ., %				

Примерное задание. Определить величину микронапряжений (относительной микродеформации решетки):

- 1) в стали 40, подвергнутой волочению;
- 2) в меди, подвергнутой осадке на прессе в холодном состоянии.

*Уширение линий на рентгенограмме связано только с дисперсностью блоков*

Размер блоков определяется по формуле (3), результаты записывают в табл. 5. Для расчета берется линия в больших углах.

Таблица 5

## РАСЧЕТ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ

Материал . . . . .  
 Схема съемки . . . . .  
 Излучение . . . . .  
 Фотометрированная линия . . . . .  
 Увеличение микрофотометра . . . . .

№	Образец	$\beta$	$\vartheta$	$\cos\vartheta$	$D_{HKL}$
1	Эталон				
2					



Примерное задание. Определить величину и форму кристаллитов сажи после прокаливания при разных температурах.

*Уширение линий на рентгенограмме связано с наличием микроискажений и дисперсных блоков*

$\beta$  — истинное физическое уширение линии связано с  $m$ -уширением, полученным от дисперсности блоков, и  $n$ -уширением, вызванным искажениями решетки, выражением

$$\beta = \frac{n \cdot m}{\int N(x) M(x) dx}, \quad (10)$$

где  $N(x)$  — функция искажений решетки;

$M(x)$  — функция измельчения блоков.

Исследуя один и тот же материал в разных состояниях, принципиально возможно графически получить эти функции, выполнить графическое интегрирование и установить значения  $m$  и  $n$ . По величинам  $n$  и  $m$  можно найти величину искажений  $\frac{\Delta a}{a}$  и блоков мозаики  $D$ . Можно разложить эти функции в ряд Фурье. Проще и достаточно точно аппроксимировать функции  $M(x)$  и  $N(x)$  некоторыми выражениями, значение которых в широких пределах аргумента  $x$  совпадает с истинными.

Установлено, что для металлов с кубической структурой с достаточной степенью приближения функция  $M(x)$  аппроксимируется выражением  $\frac{1}{1+\gamma x^2}$ , а функция  $N(x)$  — выражением  $\frac{1}{(1+\epsilon x^2)^2}$ .

Если для исследуемого объекта аппроксимирующие функции известны, то разделение эффектов блочности и микронапряжений проводят следующим образом.

Аппроксимация выражения (10) через

$$M(x) = \frac{1}{1+\gamma x^2} \text{ и } N(x) = \frac{1}{(1+\epsilon x^2)^2}$$

приводит к выражению

$$\beta = \frac{(m+2n)^2}{m+4n}. \quad (11)$$

Так как одно уравнение с двумя неизвестными неразрешимо, необходимо использовать две линии (например, 1 и 2) рентгенограммы:

$$\beta_1 = \frac{(m_1+2n_1)^2}{m_1+4n_1}; \quad (12)$$

$$\beta_2 = \frac{(m_2+2n_2)^2}{m_2+4n_2}; \quad (13)$$

В соответствии с формулами (2) и (3)

$$r = \frac{m_2}{m_1} = \frac{\cos \vartheta_1}{\cos \vartheta_2}; \quad (14)$$

$$s = \frac{n_2}{n_1} = \frac{\operatorname{tg} \vartheta_2}{\operatorname{tg} \vartheta_1}. \quad (15)$$

Решив эти четыре уравнения совместно, находим:

$$\frac{m_1}{\beta_1} = \frac{1}{2} \left( 1 - 4 \frac{n_1}{\beta_1} + \sqrt{8 \frac{n_1}{\beta_1} + 1} \right); \quad (16)$$

$$\frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{\left\{ \frac{1}{2} \frac{\cos \vartheta_1}{\cos \vartheta_2} \left( 1 - 4 \frac{n_1}{\beta_1} + \sqrt{8 \frac{n_1}{\beta_1} + 1} \right) + 2 \frac{n_1}{\beta_1} \cdot \frac{\operatorname{tg} \vartheta_2}{\operatorname{tg} \vartheta_1} \right\}^2}{\frac{1}{2} \frac{\cos \vartheta_1}{\cos \vartheta_2} \left( 1 - 4 \frac{n_1}{\beta_1} + \sqrt{8 \frac{n_1}{\beta_1} + 1} \right) + 4 \frac{n_1}{\beta_1} \frac{\operatorname{tg} \vartheta_2}{\operatorname{tg} \vartheta_1}} \quad (17)$$

Построив графически зависимости  $\frac{m_1}{\beta_1} = f\left(\frac{\beta_2}{\beta_1}\right)$  и  $\frac{n_2}{\beta_2} = f\left(\frac{\beta_2}{\beta_1}\right)$  и зная отношение  $\frac{\beta_2}{\beta_1}$ , можно определить  $\frac{m_1}{\beta_1}$  и  $\frac{n_2}{\beta_2}$ , а затем

$$D_{HKL} = \frac{0,94\lambda}{m_1 \cos \vartheta_1} \quad \text{и} \quad \frac{\Delta a}{a} = \frac{n_2}{4 \operatorname{tg} \vartheta_2}.$$

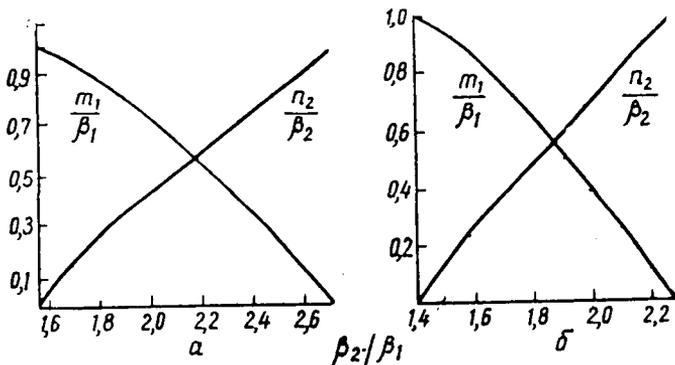


Рис. 76. Номограммы для разделения эффектов микронапряжений и дисперсности блоков:

*a* — материал железо, излучение Fe  $K_{\alpha}$ . линии (110) и (211); *б* — материал никель, излучение Fe  $K_{\alpha}$ . линии (111) и (220)

Для составления номограмм уширений, вызванных микронапряжениями  $n$  и дисперсностью  $m$ , рассчитывают  $\frac{m_1}{\beta_1} = M_1$ , задавая величине  $\frac{n_1}{\beta_1} = N_1$  в формуле (16) значения 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0.

Затем находят отношение  $\frac{\beta_2}{\beta_1}$  в формуле (17), задавая величине  $N_1$  те же значения.

Вычисления выполняют с точностью до третьего знака после запятой и результаты заносят в табл. 6. По данным таблицы строят номограммы (рис. 76), абсцисса которых представляет собой  $K = \frac{\beta_2}{\beta_1}$  в интервале  $\frac{\cos \vartheta_1}{\cos \vartheta_2} < \frac{\beta_2}{\beta_1} < \frac{\operatorname{tg} \vartheta_2}{\operatorname{tg} \vartheta_1}$ , а ординаты значения  $M$  и  $N$  для данных  $\frac{\beta_2}{\beta_1}$ .

Имея номограмму и зная рабочее отношение  $\frac{\beta_2}{\beta_1}$ , находят по нему искомые значения  $M_1$  и  $N_2$ , а по ним в свою очередь по формулам (2) и (3)  $D_{HKL}$  и  $\frac{\Delta a}{a}$ .

Величину  $m$  определяют по линиям с малыми индексами. Величину  $n$  находят по линиям с большими индексами, так как, разделив  $\frac{n}{m}$ , имеем

$$\frac{n}{m} = 4 \frac{\Delta a}{a} \operatorname{tg} \vartheta \frac{\cos \alpha}{0,94\lambda} \cdot D =$$

$$= \frac{4}{0,94} \frac{\Delta a}{a} \cdot D \cdot \frac{\sin \vartheta}{\lambda} \approx 2 \frac{\Delta a}{a} \cdot \frac{D}{a} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}. \quad (18)$$

При больших  $HKL$  определение величины  $\frac{\Delta a}{a}$  в зерне наиболее точно. Величину  $D$  точнее определяют при малых  $HKL$ .

Практическая часть

1. Рассчитать и построить графики  $\frac{m_1}{\beta_1} = f\left(\frac{\beta_2}{\beta_1}\right)$  и  $\frac{n_2}{\beta_2} = f\left(\frac{\beta_2}{\beta_1}\right)$ , пользуясь выражениями (16) и (17).

Полученные при расчете значения записать в табл. 6.

Таблица 6

РАСЧЕТ НОМОГРАММЫ

$M = \frac{m_1}{\beta_1}$	$N_1 = \frac{n_1}{\beta_1}$	$K = \frac{\beta_2}{\beta_1}$	Вспомогательные данные для расчета
			$\vartheta_1 = \dots, \vartheta_2 = \dots,$
	0,0		$\cos \vartheta_1 = \dots,$
	0,1		$\cos \vartheta_2 = \dots,$
	0,2		$\cos \vartheta_1$
	0,3		$r = \frac{\cos \vartheta_1}{\cos \vartheta_2} = \dots,$
	0,4		
	0,5		$\operatorname{tg} \vartheta_1 = \dots, \operatorname{tg} \vartheta_2 = \dots,$
	0,6		$\frac{\operatorname{tg} \vartheta_2}{\operatorname{tg} \vartheta_1} = \dots$
	0,7		
	0,8		
	0,9		
	1,0		

2. Пользуясь номограммами, построенными для функций  $M = f_1\left(\frac{\beta_2}{\beta_1}\right)$  и  $N = f_2\left(\frac{\beta_2}{\beta_1}\right)$ , и формулами (17) и (18), определить доли физического уширения, обусловленные дисперсностью блоков  $m$  и микронапряжениями  $n$ , а также величину относительной микродеформации и размер блоков мозаики.

Результаты записать в табл. 7.

Таблица 7

РАСЧЕТ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ МИКРОДЕФОРМАЦИИ И БЛОКОВ МОЗАИКИ

№ линии	$\beta_2/\beta_1$	$\frac{m_1}{\beta_1}$	$m_1$	$D_{H,K,L_1}$	$\frac{n_2}{\beta_2}$	$n_2$	$\frac{\Delta a}{a}$
1							
2							

Примерное задание. Определить величину блоков мозаики и относительной микродеформации в деформированном никеле, железе и молибдене.

#### ЛИТЕРАТУРА

Рентгенография в физическом металловедении. Металлургиздат, 1961, с. 169—208.

## ГАРМОНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФОРМЫ ЛИНИЙ РЕНТГЕНОГРАММЫ

### ПОСТРОЕНИЕ КРИВОЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ, ОБУСЛОВЛЕННОГО ФИЗИЧЕСКИМИ ФАКТОРАМИ

Для выяснения распределения интенсивности, зависящего от физических факторов  $f(x)$ , из экспериментального распределения интенсивности  $h(x)$  следует исключить распределение интенсивности, обусловленное геометрическими факторами  $g(x)$ .

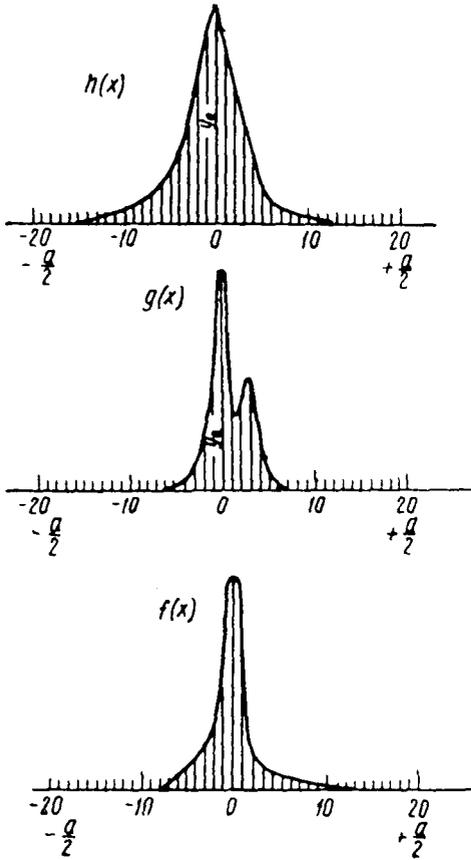


Рис. 77. Распределение интенсивности, обусловленное физическим состоянием материала  $f(x)$ , под действием инструментальных факторов  $g(x)$  сменяется суммарным распределением  $h(x)$ . На концах интервала от  $\frac{a}{2}$  до  $-\frac{a}{2}$  кривые  $h(x)$  и  $g(x)$  сливаются с фоном ( $y_{20} = y_{-20} = 0$ )

Распределение интенсивности, связанное с геометрическими условиями  $g(x)$ , может быть получено исследованием эталона, роль физических факторов в котором сведена к минимуму.

На рис. 77 схематически показано распределение интенсивности, обусловленное действием физических факторов  $f(y)$ . Ордината  $y_0$  соответствует пику кривых. Можно считать, что каждая элементарная площадка кривой  $f(y)$  испытывает размытие за счет геометрических факторов. Это позволяет представить суммарную кривую  $h(x)$  в виде

$$h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y) g(x-y) dy. \quad (1)$$

Для нахождения  $f(x)$  следует разложить в ряды Фурье кривые  $h(x)$  и  $g(x)$ , заменив интеграл суммой членов этого ряда. Пределы суммирования  $\pm \frac{a}{2}$  оп-

ределяют расстоянием от точки  $x=0$  до точки, где кривые  $h(x)$  и  $g(x)$  сливаются с фоном<sup>1</sup>.

Ординаты кривых при суммировании берут через определенные интервалы. Практически

в большинстве случаев достаточная точность обеспечивается в случае, если отрезок  $a$  разбить на 40 интервалов. Но в ряде случаев интервал суммирования разбивают и на большое число участков.

<sup>1</sup> При анализе двух или нескольких отражений выбор интервала разложения для разных линий  $HKL$  целесообразно согласовать с масштабом обратной решетки. Если интервал разложения для размытой линии образца  $H_1K_1L_1$  выбран  $a = \Delta(2\theta)_{H_1K_1L_1}$ , то для линии  $H_2K_2L_2$  следует взять

$$\Delta(2\theta)_{H_2K_2L_2} = \Delta(2\theta)_{H_1K_1L_1} \frac{\cos \vartheta_{H_1K_1L_1}}{\cos \vartheta_{H_2K_2L_2}}.$$

В результате разложения каждой функции имеем

$$h(x) = \frac{H_0}{2} + H_1^A \cos x + H_2^A \cos 2x + \dots + H_n^A \cos nx + \\ + H_1^M \sin x + H_2^M \sin 2x + \dots + H_n^M \sin nx; \quad (2a)$$

$$g(x) = \frac{G_0}{2} + G_1^A \cos x + G_2^A \cos 2x + \dots + G_n^A \cos nx + \\ + G_1^M \sin x + G_2^M \sin 2x \dots + G_n^M \sin nx; \quad (2б)$$

$$f(x) = \frac{F_0}{2} + F_1^A \cos x + F_2^A \cos 2x + \dots + F_n^A \cos nx + \\ + F_1^M \sin x + F_2^M \sin 2x + \dots + F_n^M \sin nx. \quad (2в)$$

Коэффициенты кривой истинного уширения  $f(x)$  связаны с коэффициентами кривых  $h(x)$  и  $g(x)$  зависимостями:

$$\left. \begin{aligned} F_i^A &= \frac{1}{a} \frac{H_i^A G_i^A + H_i^M G_i^M}{(G_i^A)^2 + (G_i^M)^2}; \\ F_i^M &= \frac{1}{a} \frac{H_i^M G_i^A - H_i^A G_i^M}{(G_i^A)^2 + (G_i^M)^2}. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

В случае четных функций (симметричных), когда  $f(x) = f(-x)$ , мнимые члены исчезают. Тогда формула (3) упрощается:

$$F_i^A = \frac{1}{a} \frac{H_i^A}{G_i^A}, \quad (4)$$

где  $i = 0, 1, 2, 3, 4 \dots$

Коэффициенты  $H$  и  $G$  определяют следующим образом:

$$H_0 = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} h(x) dx \quad \text{или} \quad H_0 = \frac{1}{a} \int_{-\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}} h(x) dx = \frac{1}{a} \sum h(x) dx; \quad (5a)$$

$$H_i = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} h(x) \cos tx dx = \frac{2}{a} \sum h(x) \cos tx dx. \quad (5б)$$

Соответственно

$$G_0 = \frac{1}{a} \sum g(x) dx; \quad (6a)$$

$$G_i = \frac{2}{a} \sum g(x) \cos tx dx. \quad (6б)$$

Для практического определения коэффициентов Фурье — разложения существуют разные приемы и механизированные устройства. В отсутствие гармонизаторов можно воспользоваться методом штрипсов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Смирнов В. И. Курс высшей математики, т. II, Государственное технико-теоретическое издательство, 1953; Пинес Б. Я. Острофокусные рентгеновские трубки и прикладной рентгеноструктурный анализ. Государственное технико-теоретическое издательство, 1955.

или описанным ниже методом шаблонов. В приложении 38 даны указания по изготовлению шаблонов для случая, когда интервал разложения разбивается на 40 частей.

Определение  $H$  и  $G$  (а затем и  $F$ ) проводится для значений  $n$ : 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 и 10, т. е. для первых одиннадцати членов ряда Фурье.

Когда коэффициенты  $F_0, \dots, F_n$  найдены, синтезируют кривую  $f(x)$ , складывая члены ряда  $f(x)$  по формуле (2в).

Значения  $f(x)$ , т. е. ординаты кривой, определяют для ряда значений  $x$ . Достаточно точно брать значения  $x$  через  $9^\circ$ ; для симметричной функции достаточно ограничиться следующими значениями  $x$  в градусах: 0, 9, 18, 27, 36, 45, 90, 135 и 180. Тогда

$$f(x=0) = \frac{F_0}{2} + F_1 + F_2 + \dots + F_n;$$

$$f(x=9^\circ) = \frac{F_0}{2} + F_1 \cos 9^\circ + F_2 \cos 18^\circ + \dots + F_n \cos nx \text{ и т. д.}$$

По найденным значениям  $f(x)$  строят кривую физического уширения (рис. 77).

### Практическая часть

1. Для фотометрических (или ионизационных) кривых выбрать интервал разложения и разбить этот интервал (от  $-\pi$  до  $+\pi$ ) на 40 частей в соответствии с имеющимся набором шаблонов (табл. 38 приложений). Ординаты для  $x=0$  провести через пики кривых  $h(x)$  и  $g(x)$  (рис. 77).

2. Измерить ординаты ( $y'$ ) кривых  $h(x)$  и  $g(x)$  для каждого  $t$  и записать их в табл. 1.

3. Нормировать ординаты на 100, т. е. принять  $y=100$  для  $x=0$ .

4. Умножить нормированные ординаты на  $\cos x$ ;  $\cos 2x$ ;  $\cos 3x$ , где

$$x = \frac{a}{40} = \frac{360}{40} = 9^\circ.$$

Для выполнения этой операции следует воспользоваться таблицами косинусов (приложение 39). Результаты расчета  $y \cos tx$  записать в таблицу).

5. Определить значения  $H_0$  и  $G_0$  по уравнению (5а) или (6а). Для этого суммировать значения  $y$  (столбец 3 табл. 1) и разделить сумму на 40, т. е., например:

$$H_0 = \frac{\Sigma y}{40}.$$

6. Определить значения  $H_i$  и  $G_i$ . Для определения  $G_i^+$  и  $H_i^+$  наложить на таблицу шаблон  $A$  с соответствующим номером  $n$  и суммировать отдельно значения  $y \cos tx$ , попадающие в красные окошки, со знаком «плюс», и значения  $y \cos tx$ , попадающие в синие окошки, со знаком «минус» (рис. 78). Результат суммирования, разделенный на 20 по уравнениям (5б) или (6б), дает значение соответствующего коэффициента, например:

$$H_n^+ = \frac{+(\Sigma y \cos tx)_{\text{красная}} - (\Sigma y \cos tx)_{\text{синяя}}}{20}.$$

Если анализируемые кривые асимметричны, то, пользуясь соответствующими шаблонами  $B_n$ , можно определить коэффициенты  $H_i^M$  и  $G_i^M$ .

7. Определить коэффициенты  $F_0$  и  $F_i$  по уравнению (3) или по уравнению (4) (в случае симметричной кривой).

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ФУРЬЕ ФУНКЦИИ  
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ НКЛ**

Образец . . . . .

$n$	$y^1$	$y$	$y \cos 9^\circ$	$y \cos 18^\circ$	$y \cos 27^\circ$	$y \cos 36^\circ$	$y \cos 45^\circ$	$y \cos 54^\circ$	$y \cos 63^\circ$	$y \cos 72^\circ$	$y \cos 81^\circ$
0		100									
1											
2											
3											
4											
5											
6											
7											
8											
9											
10											
11											
12											
13											
14											
15											
16											
17											
18											
19											
20											
-19											
-18											
-17											
-16											
-15											
-14											
-13											
-12											
-11											
-10											
-9											
-8											
-7											
-6											
-5											
-4											
-3											
-2											
-1											

8. Нормировать полученные значения  $F_i$  на 1, т. е. принять  $F_0=1$ , и построить зависимость  $F_i=\varphi(i)$ .

9. Определить значения  $f(x)$  для заданных  $x$  (0, 9, 18, 27, 36, 45, 90, 135 и 180°) и построить кривую  $f(x)$ . Эту операцию выполняют только при выборе математической функции, аппроксимирующей кривую  $f(x)$ .

$\pi$	$y'$	$y$	$u \cos \delta$	$u \cos 2\delta$	$u \cos 3\delta$	$u \cos 4\delta$	$u \cos 5\delta$	$u \cos 6\delta$	$u \cos 7\delta$	$u \cos 8\delta$	
0	180	100	99	95	89	81	71	59	45	31	16
1	151	81	80	77	72	65	57	47	36	25	12
2	101	56	55	53	50	45	40	33	25	17	9
3	114	63	62	60	56	51	44	37	29	19	10
4	111	62	61	59	55	50	44	37	28	19	10
5	88	49	48	47	44	40	35	30	22	15	8
6	53	29	29	28	26	23	21	17	13	9	5
7	27	15	15	14	13	12	11	9	7	5	2
8	14	8	8	8	7	6	6	5	4	2	1
9	7	4	4	4	4	3	3	2	2	1	0
10	3	3	2	2	2	2	2	1	1	1	0
11	2	2	1	1	1	1	1	1	0	0	0
12	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0
13	0										
14	0										
15	0										
16	0										
17	0										
18	0										
19	0										
20	0										
-19	0										
-18	0										
-17	0										
-16	0										
-15	0										
-14	0										
-13	0										
-12	0										
-11	0										
-10	0										
-9	0										
-8	0										
-7	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0
-6	3	2	2	2	2	2	2	1	1	1	0
-5	8	4	4	4	4	3	3	2	2	1	0
-4	15	8	8	8	7	6	6	5	4	2	1
-3	34	19	19	18	17	15	13	11	8	6	3
-2	74	41	39	36	33	29	24	19	14	13	6
-1	142	72	72	75	70	64	56	47	36	24	12

Рис. 78. Схема наложения шаблона  $A_1$  на таблицу

### Задание

Определить истинную форму кривой распределения интенсивности: 1) линий (111) и (222) деформированного никеля; 2) линий (200) и (400) деформированного никеля.

*Определение размера блоков (областей когерентного рассеяния) и микродеформаций кристаллической решетки (микронапряжений)*

Рентгенограмму можно рассматривать как своеобразную проекцию сечения обратной решетки, которая по отношению к кристаллу является Фурье-пространством.

Взаимное расположение рефлексов на рентгенограмме и соответственно максимумов интенсивности или узлов обратной решетки определяется кристаллической структурой объекта. Распределение интенсивности возле узлов обратной решетки (или размеры и форма рефлексов на рентгенограмме) зависит от нарушений кристаллической структуры,



в частности от того, что размеры кристаллов ограничены, а также от микродеформаций кристаллической решетки. Для бесконечно большого кристалла с идеальным расположением атомов узлы обратной решетки будут представлять собой математические точки. При этом при удалении от узла интенсивность максимумов будет предельно резко уменьшаться до нуля.

В случае дисперсного кристалла или кристалла, содержащего внутренние дефекты, узлы обратной решетки и соответственно рефлексы

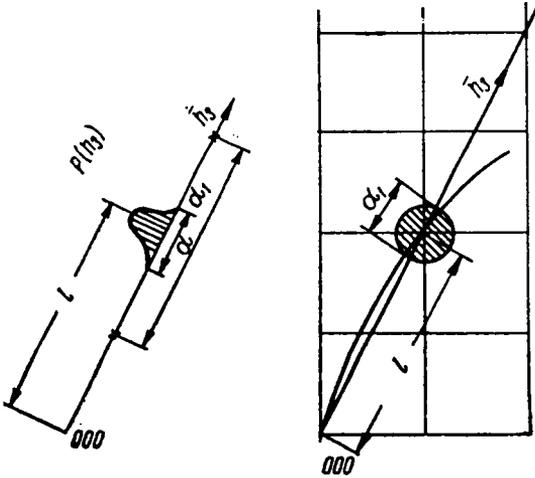


Рис. 79. Схема, показывающая сечение узла обратной решетки (HKL) или (00l) сферой отражения. Слева показано направление  $\vec{h}_3$  и распределение интенсивности  $P(h_3)$  возле этого узла вдоль направления  $h_3$

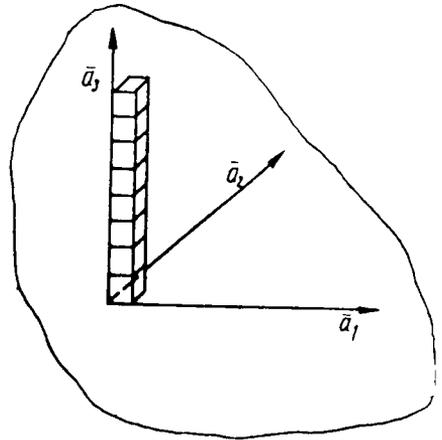


Рис. 80. Схема кристалла, построенного из колонн вдоль оси  $a_3$

рентгенограммы характеризуются некоторым размытием или уширением (рис. 79).

Фурье-преобразование расположения узлов пространства обратной решетки дает представление о периодическом расположении атомов в кристалле, а Фурье-преобразование распределения интенсивности возле узлов обратной решетки дает представление о нарушениях кристаллической структуры, вызвавших размытие этих узлов.

Если рассматривать кристалл состоящим из правильно расположенных колонн ячеек вдоль направления координатной оси  $a_3$  (рис. 80), то распределение интенсивности при отражении плоскостями, перпендикулярными  $a_3$  (т. е. для отражений с индексами  $00l$ )\*, можно представить в виде

$$P_{h_3} = P_{2\theta} = K(\theta) N \sum_n \{ F_n^D \cos 2\pi n h_3 + F_n^M \sin 2\pi n h_3 \}, \quad (7)$$

$$\text{где } F_n^D = \frac{N_n}{N_3} \langle \cos 2\pi l Z_n \rangle; \quad F_n^M = \frac{N_n}{N_3} \langle \sin 2\pi n h_3 \rangle.$$

$N_n$  — среднее число пар ячеек в колонне, разделенных  $n$  ячейками;

$N_3$  — среднее число ячеек в колонне;

$Z_n$  — смещение центра ячейки, выраженное в долях  $a_3$ ,

$h_3$  — текущая координата обратной решетки вдоль оси  $a_3$ .

\* Соответствующим преобразованием координат любой узел (HKL) можно представить как узел (00l). В приводимых дальше рабочих формулах для кубической сингонии фигурируют индексы (HKL) обычной (кубической) системы координат.

Суммирование по  $n$  означает суммирование амплитуд, рассеянных ячейками, отстоящими друг от друга на расстоянии  $na_3$  ( $\text{Å}$ )<sup>\*</sup>.

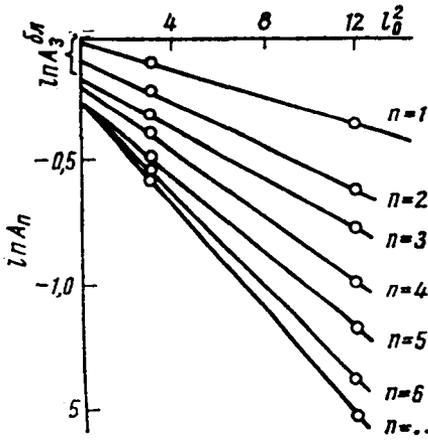


Рис. 81. Зависимость  $\ln A_n$  от  $(H^2 + K^2 + L^2)$  для определения  $\bar{z}_n^2$  и  $A_n^{6L}$

Если кристалл бесконечно велик, то  $n$  может принимать значение от  $-\infty$  до  $+\infty$ , включая нуль.

При заданном значении  $n$  расстояние между ячейками может отличаться от  $na_3$  из-за напряжений в кристаллической решетке;  $z_n$  — величина соответствующих смещений атомов в долях периода решетки.

Постоянная  $K$  — множитель, учитывающий число колонн в кристалле, которые рассеивают аддитивно. Таким образом, уравнение (7) учитывает влияние на распределение интенсивности размера когерентно рассеивающей области  $N_3 a_3$  блока или кристалла и величины микродеформации кристаллической решетки  $\Delta L_n = z n a_3$  ( $\text{Å}$ ), относящейся к расстоянию в кристалле

$na_3$  ( $\text{Å}$ ), т. е. относительной микродеформации

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L}.$$

Для симметричной линии физического уширения  $F_n^M = 0$ .

Можно показать, что

$$F_n^A = \frac{N_n}{N_3} \exp[-2\pi^2 l^2 \langle z_n^2 \rangle] = A_n^{6L} \cdot A_n^{MI} = A_n^{06},$$

здесь  $A_n^{6L}$  — зависит только от малости размера блоков или точнее размера областей когерентного рассеяния  $D_{\text{окр}}$ , а  $A_n^{MI}$  — от величины микроискажений решетки  $\langle z_n^2 \rangle$ :

$$\ln A_n^{06} = \ln A_n^{6L} - 2\pi^2 l^2 \langle z_n^2 \rangle. \quad (8)$$

Видно, что  $\ln A_n^{6L}$  не зависит от  $l^2$ , поэтому, если получить  $\ln A_n^{06}$  для нескольких линий дебаеграммы, то можно найти  $\ln A_n^{6L}$  и  $\ln A_n^{MI}$ , построив график в координатах  $\ln A_n^{06} - l^2$  для разных  $n$  (рис. 81).

Номер коэффициента Фурье  $n$  связан с расстоянием в кристаллической решетке  $L_n$  следующим выражением:

$$L_n = \frac{2 \operatorname{tg} \theta}{\Delta (2\theta)_{\text{рад}}} d_{HKL} n, \quad (9)$$

где  $\Delta (2\theta)_{\text{рад}}$  — величина экспериментального интервала разложения в радианах, выбранная для разных линий в соответствии со сноской на стр. 156.

\*  $a_3$  — период решетки вдоль оси 3. Таким образом,  $n$  — число ячеек, разделяющих две заданных.

<sup>1</sup> Во избежание недоразумений из-за возможных эффектов анизотропии обычно берут линии, различающиеся лишь порядком отражения.

Ввиду того, что

$$N_n = \sum_{i=n}^{\infty} |i - n| p_i^1, \quad (10)$$

$$A_n^{6\lambda} = \frac{N_n}{N_3} = \frac{1}{N_3} \sum_{i=n}^{\infty} |i - n| p_i = \frac{1}{N_3} \int_n^{\infty} |i - n| p_i di. \quad (11)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \frac{dA_{L_n}^{6\lambda}}{dL_n} &= \frac{1}{d_{HKL}} \cdot \frac{dA_n^{6\lambda}}{dn} = - \frac{1}{N_3 d_{HKL}} \int_n^{\infty} p_i di, \\ \text{а } \left( \frac{dA_{L_n}^{6\lambda}}{dL_n} \right)_{L_n=0} &= - \frac{1}{N_3 d_{HKL}} = - \frac{1}{D_{\text{о.к.р}}}. \end{aligned} \quad (12)$$

Таким образом, построив график  $A_{L_n}^{6\lambda} = f(L_n)$  и проведя касательную при  $L_n=0$ , можно найти  $D_{\text{о.к.р}}^*$ .

Если же определить значения  $\ln A_{L_n}^{6\lambda}$  для разных  $L_n$ , то, подсчитав

$$\sqrt{\langle \Delta L_{L_n}^2 \rangle} \text{ и } \sqrt{\langle \varepsilon_{L_n}^2 \rangle} = \frac{\sqrt{\langle \Delta L_{L_n}^2 \rangle}}{L_n}, \quad (13)$$

легко построить график  $\sqrt{\langle \varepsilon_{L_n}^2 \rangle} = f(L_n)$ .

Затем величину среднеквадратичной деформации определяют по формуле

$$\sqrt{\langle \Delta L_{L_n}^2 \rangle} = \frac{d_{HKL}}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{-\ln A_n^{6\lambda}}. \quad (14)$$

<sup>1</sup>  $P_i$  — доля колонн, содержащих  $i$  ячеек.

\* Обычно вместо касательной проводят секущую через значения  $A_{L_1}^{6\lambda}$  (и  $A_{L_1}^{6\lambda}$ ).

Вообще говоря, вывод уравнения (12) не строгий. Было показано (В. В. Куколь, 1963), что замена суммы в выражении (10) на интеграл приводит к неперiodической функции распределения интенсивности  $I(h_3)$  в обратном пространстве.

В то же время ясно, что  $I(h_3) = I(h_3 + 1)$ .

Им получено из формулы (4) строгое выражение:

$$1/D_{\text{о.к.р}} = 1 - A_{L_1}^{6\lambda} (A_{L_0}^{6\lambda} = 1).$$

Отсюда следует, что если в объекте нет областей когерентного рассеяния размером менее  $L_n = na_3$ , то справедливо равенство

$$1/D_{\text{о.к.р}} = 1 - A_{L_1}^{6\lambda} = A_{L_1}^{6\lambda} - A_{L_2}^{6\lambda} = \dots = A_{L_{n-1}}^{6\lambda} - A_{L_n}^{6\lambda},$$

а значит, по крайней мере,  $A_{L_n}^{6\lambda}$  при  $n=1, 2, 3$  почти всегда должны лежать на одной прямой, по углу наклона которой можно определить  $D_{\text{о.к.р}}$ . Так как в практике гармонического анализа очень часто из-за «крюк-эффекта», связанного с неучетом перекрывающихся «хвостов» дифракционных линий и соответственно с занижением значения коэффициента  $A_0$ , проводят прямую через значение  $A_{L_1}^{6\lambda}$  и  $A_{L_2}^{6\lambda}$ , то по сути дела используется соотношение

$$A_{L_1}^{6\lambda} - A_{L_2}^{6\lambda} = \frac{1}{D_{\text{о.к.р}}}, \text{ а не } \left( \frac{dA_{L_n}^{6\lambda}}{dL_n} \right)_{L_n=0} = - \frac{1}{D_{\text{о.к.р}}}.$$

## Практическая часть

1. Записать коэффициенты  $F = A_n^{об}$  ряда Фурье распределения интенсивности, обусловленного только физическими факторами (см. работу 20) для двух или более отражений разного порядка (табл. 1).

ОТРАЖЕНИЕ (HKL)

Таблица 1

$n$	$F_n^D$	$F_n^M$	$F_n = \sqrt{(F_n^D)^2 + (F_n^M)^2}$	$A_n^{об} = F_{n_{норм}}$
0				$A_0 = 1$
1				
2				
...				

2. Определить масштаб  $L_n$  по уравнению (9) и построить зависимость  $A_{L_n} = f(L_n)$  для всех зарегистрированных порядков отражения.

Для дальнейших расчетов использовать значения  $A_{L_n}^{об}$  для разных линий, соответствующие одинаковому значению  $L_n = L_1 n (n=1, 2... 6)$ .

3. Построить зависимость ( $\ln A_{L_n}^{об}$ ) от  $l^2 = H^2 + K^2 + L^2$  для разных  $L_n$  и по отрезку, отсекаемому на оси ординат, определить  $\ln A_{L_n}^{бл}$ .

Затем найти  $\ln A_{L_n}^{мн} = \ln A_{L_n}^{об} - \ln A_{L_n}^{бл}$ .

Результаты расчета занести в табл. 2.

Таблица 2

Индексы интерференции анализируемых линий	$L_n$	$\ln A_{L_n}^{об}$	$\ln A_{L_n}^{бл}$	$A_{L_n}^{бл}$	$-\ln A_{L_n}^{мн}$	$\sqrt{\langle \Delta L_{L_n}^2 \rangle}$	$\sqrt{\langle \varepsilon_{L_n}^2 \rangle}$
HKL	0				—	—	—
	$L_1$				—	—	—
	$2L_1$				—	—	—
	$\vdots$						
	$6L_1$				—	—	—
2H2K2L	0		—	—			
	$L_1$		—	—			
	$2L_1$		—	—			
	$\vdots$						
	$6L_1$		—	—			

4. Построить график  $A_{L_n}^{бл} = f(L_n)$  и, проведя секущую через  $A_{L_1}^{бл}$  и  $A_{L_2}^{бл}$  и желательнo  $A_{L_3}^{бл}$ , найти величину отсекаемого на оси абсцисс отрезка, который равен среднему значению  $D_{о.к.р.}$ .

5. Построить кривые распределения  $\sqrt{\langle \Delta L^2 \rangle}$  и  $\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}$ .

### Задание

Найти  $D_{о.к.р.}$  и  $\sqrt{\langle \varepsilon_{L_n}^2 \rangle} = f(L_n)$ : а) для металлов (например, никеля, вольфрама, меди), деформированных прокаткой на 50—90%; б) для опилок из этих металлов.

## ЛИТЕРАТУРА

- Куколь В. В. Кристаллография, 1963, вып. 5, с. 812.  
Лопшиц М. А. Шаблоны для гармонического анализа. Государственное технико-теоретическое издательство, 1947.  
Пинес Б. Я. Лекции по структурному анализу. Изд-во Харьковского университета, Харьков, 1967.  
Пинес Б. Я. Острофокусные рентгеновские трубки и прикладной рентгеноструктурный анализ. Государственное технико-теоретическое издательство, 1955.  
Смирнов В. И. Курс высшей математики, т. III. Государственное технико-теоретическое издательство, 1953.  
Уманский Я. С. Рентгенография металлов, Изд-во «Металлургия», 1967, с. 135—151.

### РАБОТА 22

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ДЕФЕКТОВ УПАКОВКИ В ДЕФОРМИРОВАННЫХ МЕТАЛЛАХ С КУБИЧЕСКОЙ ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННОЙ РЕШЕТКОЙ

Деформационные дефекты упаковки по плоскостям  $\{111\}$  в металлах с г. ц. к. решеткой вызывают закономерное смещение максимумов интерференционных линий, а двойниковые дефекты упаковки приводят к асимметрии линии. Кроме того, оба вида дефектов вносят вклад в симметричное уширение линий.

Смещение максимумов связано с индексами интерференции.

Величина смещения линии  $\{HKL\}$  дебаеграммы, выраженная в градусах (в шкале  $2\theta$ ), равна

$$\Delta(2\theta)^0 = \frac{90\sqrt{3}}{\pi^2} \frac{\text{tg } \vartheta}{(u+b)h_0^2} \alpha \sum_b (\pm) L_0, \quad (1)$$

где  $h_0^2 = H^2 + K^2 + L^2$  ( $HKL$  — индексы отражения в обычных кубических осях);

$u$  — количество компонент линии (совокупности  $\{HKL\}$ ), несмещающихся за счет дефектов упаковки ( $L_0 = 3q$ );

$b$  — количество компонент линии (совокупности  $\{HKL\}$ ), смещающихся за счет дефектов упаковки ( $L_0 = 3q \pm 1$ );

$\alpha$  — концентрация деформационных дефектов упаковки;

$\vartheta$  — угол Вульфа — Брэгга для отожженного материала;  $L_0 = H + K + L$  ( $L_0$  — третий индекс в гексагональных осях).

Так, если  $L_0 = H + K + L = 3q$  (где  $q = 0, 1, 2, \dots$ ), то такие компоненты интерференционных рефлексов не смещаются и не размываются. Если же  $L_0 = 3q \pm 1$ , то эти компоненты испытывают размытие и смещение, зависящее, в частности, от концентрации деформационных  $\alpha$ - и двойниковых  $\beta$ -дефектов упаковки.

Причем, если  $L_0 = 3q - 1$ , то такие компоненты смещаются к меньшим углам  $\vartheta$ , а если  $L_0 = 3q + 1$ , то смещение происходит к большим углам.

Значения множителя  $\frac{\sum(\pm)L_0}{(u+b)h_0^2}$  для разных линий дебаеграммы

с г. ц. к. решеткой материалов приведено в табл. 1. Знак «минус» указывает на результирующее смещение максимума к меньшим углам, а знак «плюс» — на результирующее смещение максимума к большим углам.

{HKL}	111	200	220	311	222	200
$\frac{\Sigma (\pm) L_0}{b} \frac{1}{(u+b) h_0^2}$	$\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{11}$	$-\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$

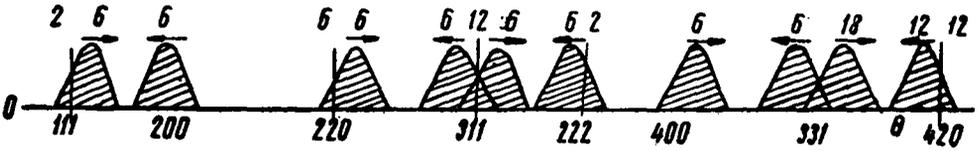


Рис. 82. Схема влияния деформационных дефектов упаковки на дифракционную рентгеновскую картину металлического порошка; вертикальные линии с цифрами над ними — резкие компоненты, заштрихованные пики — размытые компоненты; цифровыми индексами типа  $(hkl)$  отмечены места рефлексов в совершенном материале. Вверху — значения множителя повторяемости  $P$  отдельных компонент

На рис. 82 приведена схема рентгенограммы деформированного материала с г. ц. к. решеткой, содержащего дефекты упаковки.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ $\alpha$ ПО СМЕЩЕНИЮ ЛИНИЙ ДЕБАЕГРАММЫ

Из таблицы видно, что часть линий смещается к большим, а часть к меньшим углам.

Поэтому целесообразнее вычислять  $\alpha$  по взаимному смещению двух рядом расположенных линий, сдвигающихся в противоположные стороны. Это увеличит измеряемый эффект и частично уменьшит систематические ошибки в определении местоположения максимума.

В связи с тем, что смещение линий дебаеграммы часто происходит также из-за изменения периода решетки материала в процессе обработки, для определения  $\alpha$  целесообразнее пользоваться не величиной суммарного смещения двух линий, а разностью отношений их  $\sin \vartheta$ , которая не зависит от периода решетки. Закономерное смещение линий может быть вызвано также наличием кристаллографически ориентированных искажений решетки. При этом смещение рефлексов, соответствующих разным порядкам отражения, будет направлено в одну сторону, а величина искажений  $\frac{\Delta d}{d}$ , вычисленная по смещению каждого из рефлексов, будет одинакова  $\left(\frac{\Delta d}{d} = -\text{ctg } \vartheta \Delta \vartheta\right)$ .

При наличии в металле деформационных дефектов упаковки два порядка отражения, например  $(200)$ — $(400)$  и  $(111)$ — $(222)$ , смещаются в противоположные стороны. Поэтому для определения величины  $\alpha$  желательно точно определить местоположение максимумов для максимально возможного числа линий, при этом следует обязательно зафиксировать хотя бы два порядка отражения от какой-либо совокупности плоскостей. Для проведения такого эксперимента требуется особо тщательная юстировка дифрактометра.

Связь между отношениями  $\sin \vartheta$  разных линий  $H_i K_i L_i$  и  $H_j K_j L_j$  дефектного и недефектного материалов устанавливается следующим образом:

$$\delta = \left( \frac{\sin \vartheta_i}{\sin \vartheta_j} \right)_{\text{не деф}} - \left( \frac{\sin \vartheta_i}{\sin \vartheta_j} \right)_{\text{деф}}, \quad (2)$$

где

$$\left( \frac{\sin \vartheta_i}{\sin \vartheta_j} \right)_{\text{не деф}} = \frac{\sqrt{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2}}{\sqrt{H_j^2 + K_j^2 + L_j^2}}, \quad (2a)$$

а

$$\left( \frac{\sin \vartheta_i}{\sin \vartheta_j} \right)_{\text{деф}} = \left( \frac{\sin \vartheta_i}{\sin \vartheta_j} \right)_{\text{не деф}} \cdot \frac{1 + \alpha \frac{90 \sqrt{3}}{2 \cdot 57,3 \cdot \pi^2} \left[ \frac{\Sigma(\pm) L_0}{(u+b) h_0^2} \right]_i}{1 + \alpha \frac{90 \sqrt{3}}{2 \cdot 57,3 \cdot \pi^2} \left[ \frac{\Sigma(\pm) L_0}{(u+b) h_0^2} \right]_j}. \quad (2б)$$

Знак и величина множителя в квадратных скобках для линий с различным (*HKL*) приведены в табл. 1.

Для линий (111) и (200), местоположение которых обычно определяется для вычисления  $\alpha$ , с некоторыми упрощениями:

$$\delta = 0,12\alpha \text{ и } \alpha = 8,3\delta. \quad (3)$$

### Практическая часть

1. Определить точное положение максимумов линий с помощью дифрактометра (точность  $\pm 1'$  в  $2\theta$ ) для деформированного и отожженного образцов.

Результаты записать в табл. 2.

Таблица 2

<i>N</i>	<i>HKL</i>	$\vartheta_{\text{отож}}$	$\vartheta_{\text{деф}}$	$\sin \vartheta_{\text{деф}}$	$\frac{90 \sqrt{3} \Sigma(\pm) L_0}{114,6 \pi^2 (u+b) h_0^2}$

2. Для одной-двух пар близко расположенных линий, смещающихся в противоположные стороны, подсчитать  $\delta$  по результатам табл. 2.

3. Определить  $\alpha$ , пользуясь соотношениями (2a) и (2б).

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ $(1,5\alpha + \beta)$ ПО РАЗМЫТИЮ ЛИНИЙ РЕНТГЕНОГРАММЫ

Как было отмечено, деформационные и двойниковые ошибки упаковки вызывают уширение линий дебаеграммы.

Это уширение приводит к кажущемуся уменьшению размеров областей когерентного рассеяния, т. е.

$$\frac{1}{D_{\text{эфф}}} = \frac{1}{D} + \frac{1,5\alpha + \beta}{a(u+b)h_0} \sum_b |L_0|, \quad (4)$$

где  $a$  — период решетки отожженного металла.

Полагая  $D$  — истинный размер областей когерентного рассеяния — не зависящим от кристаллографического направления и определив  $D_{\text{эфф}}$  (см. работу 21) для двух направлений в решетке деформированного металла, можно вычислить величину  $(1,5\alpha + \beta)$  и значение  $D_{0.k.p.}$

Действительно:

$$\frac{1}{(D_{\text{эфф}})_{H,K,L_1}} - \frac{1}{(D_{\text{эфф}})_{H,K,L_2}} = \frac{1,5\alpha + \beta}{a} \left\{ \left[ \frac{\sum |L_0|}{(u+b)h_0} \right]_1 - \left[ \frac{\sum |L_0|}{(u+b)h_0} \right]_2 \right\}.$$

Отсюда

$$1,5\alpha + \beta = \frac{a \left[ \frac{1}{(D_{\text{эфф}})_1} - \frac{1}{(D_{\text{эфф}})_2} \right]}{\left[ \frac{\sum |L_0|}{(u+b)h_0} \right]_1 - \left[ \frac{\sum |L_0|}{(u+b)h_0} \right]_2}.$$

Значение  $\frac{\sum |L_0|}{(u+b)h_0}$  для линий с различными  $(HKL)$  указано в табл. 3.

Таблица 3

$(HKL)$	111	200	220	311	222	400
$\frac{\sum  L_0 }{(u+b)h_0}$	$\sqrt{\frac{3}{4}}$	1	$1/\sqrt{2}$	$\frac{3}{2}\sqrt{11}$	$\sqrt{\frac{3}{4}}$	1

Определив  $1,5\alpha + \beta$ , можно по выражению (4) найти  $D$  — истинный размер областей когерентного рассеяния.

Практическая часть

1. Определить  $D_{\text{эфф}}$  для направления  $[100]$  и  $[111]$  в деформированном образце (см. работу 21).

2. Найти  $1,5\alpha + \beta$  и  $D$  для этих материалов.

Результаты записать в табл. 4.

Таблица 4

Материал	$D_{\text{эфф}}^{(111)}$	$D_{\text{эфф}}^{(100)}$	$1,5\alpha + \beta$	$D$

### Примерное задание

1. Определить концентрацию  $\alpha$ -деформационных дефектов упаковки для деформированных образцов никеля, меди, серебра, латуни.

2. Определить суммарную концентрацию  $(1,5\alpha + \beta)$  деформационных и двойниковых дефектов упаковки и  $D$  (истинный размер областей когерентного рассеяния) в тех же материалах, используя указания и результаты работы 21.

### ЛИТЕРАТУРА

Вишняков Я. Д., Дубровина А. Н., Уманский Я. С., Хаймович В. С. Заводская лаборатория, 1967, № 3, с. 297.

Уманский Я. С. Рентгенография металлов. Изд-во «Металлургия», 1967, с. 151—168.

Уоррен Б. Е. Успехи физики металлов, т. V. Metallurgizdat, 1961.



**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕКСТУР**

Рентгенографические способы исследования позволяют установить наличие преимущественной ориентировки зерен в поликристаллическом материале, качественно определить типы текстуры, а также количественно описать статистическое рассеяние ориентировок зерен с помощью количественного анализа распределения дифрагированных лучей в пространстве и построения полюсных фигур.

Известно, что в формировании дифракционной картины участвуют поверхностные слои образца, толщина которых зависит от линейного коэффициента ослабления рентгеновских лучей в материале образца и имеет порядок нескольких микрон. Рентгенографически определенная текстура описывает ориентировку зерен в соответствующем слое. Поскольку степень, а иногда и характер текстуры деформированного материала могут изменяться по глубине по мере удаления от деформированной поверхности, необходимо особенно тщательно готовить образцы для текстурных исследований, выбирая для измерений вполне определенные участки образцов. При изучении текстуры на просвет и на отражение нельзя исследовать на отражение внешнюю поверхность образца, а на просвет — тонкий образец, полученный шлифованием и стравливанием массивного образца с двух сторон, и считать полученные полюсные фигуры дополняющими одна другую и характеризующими текстуру в одном и том же объеме образца.

**РАБОТА 23****АНАЛИЗ ТЕКСТУРЫ ВОЛОЧЕНИЯ****(А Т Л А С, 13)**

В процессе волочения кристаллы устанавливаются определенным кристаллографическим направлением параллельно оси протяжки.

Такая преимущественная ориентировка называется волокнистой, или аксиальной текстурой, а общее для всех кристаллов кристаллографическое направление — осью текстуры.

В ряде случаев в металле создаются две оси текстуры. При этом различные группы кристаллов имеют различную ориентировку.

Следовательно, при текстуре волочения в поликристаллическом образце реализуются только те ориентировки плоскостей в пространстве, которые были бы у монокристалла, вращающегося вокруг того кристаллографического направления, которое является осью текстуры.

На рентгенограмме, снятой с такого образца, вместо равномерно затемненных интерференционных колец образуются отдельные интерференционные (текстурные) максимумы. Рентгенограмма с текстурными максимумами приведена в атласе (с. 355, 13), а схема ее образования на рис. 83.

Из рис. 83, а следует, что при вращении наклонной плоскости  $O$  вокруг оси  $N\tilde{S}$  нормаль к отражающей плоскости описывает коническую поверхность с углом  $2\rho$  при вершине, а луч  $S_0$  при полном обороте плоскости  $O$  окажется два раза в «отражающем» положении. Аналогичный

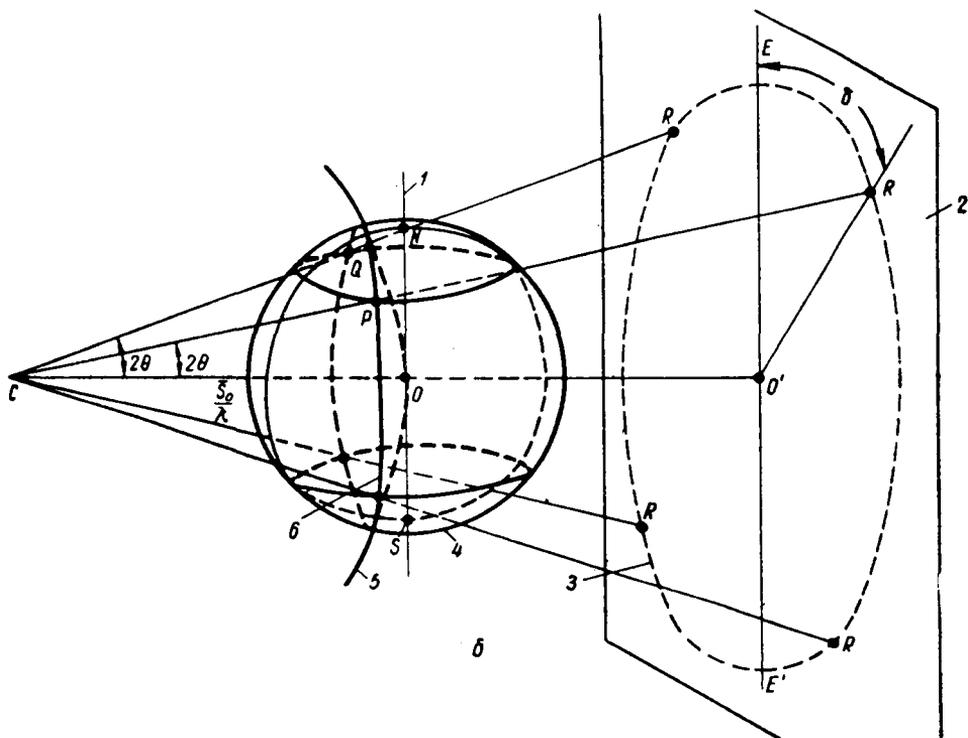
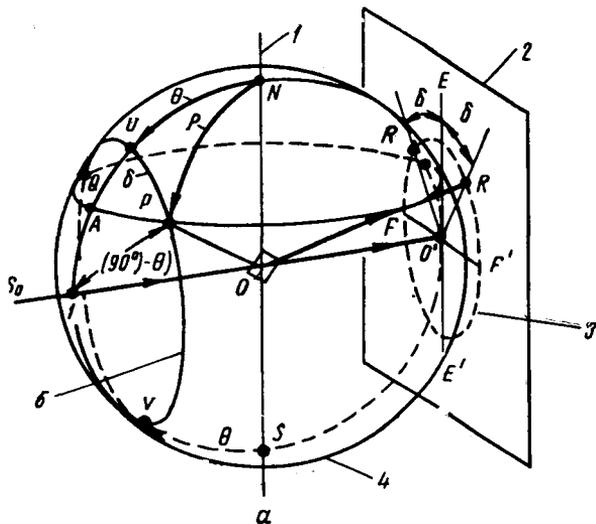


Рис. 83. Схема образования рентгенограммы в случае аксиальной текстуры:

$a$  — распределение полюсов на сфере проекций и расположение рефлексов на рентгенограмме;  $b$  — то же и сфера отражений;  $1$  — ось проволоки;  $2$  — пленка;  $3$  — дебаевское кольцо;  $4$  — сфера положений (сфера проекций);  $5$  — сфера отражений;  $\delta$  — сечение сферы проекций и сферы отражений «круг среза»;  $\vartheta$  — угол скольжения;  $\rho$  — угол между осью текстуры и нормалью к отражающим плоскостям;  $\delta$  — угол между проекцией оси текстуры и текстурным максимумом;  $NS$  — ось текстуры;  $R$  — текстурные максимумы

результат даст вращение вокруг оси  $NS$  плоскости той же совокупности, повернутой относительно указанной плоскости на  $180^\circ$ . Тогда образуются четыре «отраженных» луча, которые дадут на рентгенограмме четыре интерференционных пятна  $R$ , симметричных относительно осей  $EE'$  и  $FF'$ .

Если бы рассматриваемая плоскость была не наклонной, а вертикальной (параллельной оси вращения), то вместо четырех отраженных лучей образовалось бы лишь два таких луча, лежащих на оси  $FF'$ .

Если же плоскость была бы горизонтальной (перпендикулярной оси вращения), то она не давала бы никаких отражений.

В реальных условиях текстурные максимумы являются не точечными, а представляют собой дуги конечной длины, тем меньшей, чем больше степень обжатия при волочении. Это объясняется тем, что ось текстуры у многих кристаллов совпадает неточно с осью ориентировки и составляет с ней некоторый угол (рассеяние текстур).

Пространственное распределение лучей, дифрагированных образом с аксиальной текстурой, легко представить с помощью обратной решетки. Если  $NS$  — ось текстуры, то нормали к плоскостям  $(hkl)$  в пространстве обратной решетки будут расположены вдоль конусов со следующими параметрами: вершины всех конусов лежат в начале обратной решетки, конусы коаксиальны относительно оси текстуры, а углы их полураствора  $\rho$  равны углам между нормальными к плоскостям  $(hkl)$  и осью текстуры. Дифрагированные лучи будут распространяться вдоль направлений из центра сферы отражений  $S$  к узлам обратной решетки  $P$  и  $Q$ , лежащим на этой сфере. Для случая, приведенного на рис. 83, *a*, дифрагированные лучи будут распространяться вдоль  $OR$  и на пленке, перпендикулярной направлению распространения первичного луча, дифракционная картина, соответствующая плоскостям  $(hkl)$ , будет состоять из четырех рефлексов, расположенных вдоль интерференционного дебаевского кольца. Положение максимумов можно характеризовать углом  $\delta$  — углом между проекцией оси текстуры на пленку и направлением из центра пленки к максимуму. Если текстура несовершенная и существует разориентировка нормалей к плоскостям  $(hkl)$  относительно оси, то  $(hkl)$  — узлы обратной решетки будут лежать на шаровых поясах, а рефлексы на рентгенограммах будут иметь протяженность в азимутальном направлении, определяемую шириной этих поясов (см. с. 181).

Методика расчета для простейших случаев аксиальной текстуры основана на простом соотношении:

$$\cos \rho = \cos \vartheta \cdot \cos \delta, \quad (1)$$

где  $\rho$ ,  $\vartheta$  и  $\delta$  — углы, показанные на рис. 83. Эти углы определяются следующим образом.

Для кубической решетки косинус угла между двумя направлениями  $ON$  и  $OP$  составит

$$\cos \rho = \frac{u_1 u_2 + v_1 v_2 + w_1 w_2}{\sqrt{u_1^2 + v_1^2 + w_1^2} \sqrt{u_2^2 + v_2^2 + w_2^2}}, \quad (2)$$

где  $[u_1 \ v_1 \ w_1]$  — искомые индексы оси текстуры;

$[u_2 \ v_2 \ w_2]$  — индексы нормали к плоскости, за счет отражения от которой получился данный текстурный максимум.

В случае кубической решетки индексы  $[u_2 v_2 w_2]$  численно равны индексам самой плоскости  $(hkl)$ .

Так как решетка вещества, в котором определяется ось текстуры, известна, а также известно, на каком кольце лежит данный текстурный максимум, то известны и индексы  $(hkl)$ , а следовательно, и  $[u_2 v_2 w_2]$ .

Угол  $\vartheta$  и  $\cos \vartheta$  определяют расчетным путем по данным о типе решетки и размерах элементарной ячейки, а также по индексам  $(HKL)$  кольца, на котором расположен текстурный максимум.

В тех случаях, когда рентгенограмма снята на коротковолновом излучении и углы  $\phi$  для первых колец рентгенограммы невелики ( $15 \div 20^\circ$ ), можно для упрощения принять  $\cos \phi = 1$ ; тогда

$$\cos \rho = \cos \delta.$$

Угол  $\delta$  и  $\cos \delta$  определяют из рентгенограммы. Таким образом, правая часть равенства (1) легко определяется. В левой же части равенства (2) находится  $\cos \rho$ , включающий искомые индексы  $[u_1 v_1 w_1]$ .

Эти индексы определяют методом проб, т. е. в уравнение (2) подставляют различные возможные значения индексов оси текстуры  $[u_1 v_1 w_1]$ , при которых значение  $\cos \rho$  окажется равным произведению  $\cos \phi \cos \delta$ , найденному из рентгенограммы.

Для облегчения задачи необходимо учесть, что осями текстуры в металлах с кубической решеткой обычно являются направления с малыми индексами: [100], [110], [111] и [211].

Возможные в кристаллах кубической сингонии углы между осями текстуры и нормальными к отражающим плоскостям даны в приложении 3.

### Практическая часть

1. Определить углы  $\phi$  для интерференционных колец с наименьшими индексами интерференции.

2. Измерить углы  $\delta$  для текстурных максимумов, расположенных на интерференционных кольцах.

3. Для одного из текстурных максимумов, расположенных на первом кольце, определить произведение  $\cos \phi \cos \delta$ .

4. Подставить поочередно в уравнение (2) указанные возможные индексы оси текстуры в кубическом кристалле  $[u_1 v_1 w_1]$  и индексы плоскости ( $hkl$ ) (известные из индексов кольца), равные индексам  $[u_2 v_2 w_2]$ . Делать эту подстановку необходимо до тех пор, пока не будут получены значения, равные вычисленному ранее значению произведения.

5. После определения индексов оси текстуры по текстурным максимумам на первом кольце решить для второго кольца обратную задачу: найти возможные значения углов  $\delta$  для второго кольца  $\cos \delta = \frac{\cos \rho}{\cos \phi}$  по

известному  $[u_1 v_1 w_1]$  и возможным значениям  $[u_2 v_2 w_2]$  и сравнить полученные расчетные данные с экспериментальными значениями углов  $\delta$ .

При этом следует учесть, что на данное интерференционное кольцо попадают отражения от всех плоскостей, входящих в данную совокупность. Текстурный максимум на кольце получается из-за отражения от определенных плоскостей, входящих в данную совокупность. Поэтому при определении  $\cos \rho$  приходится изменять в уравнении (2) не только возможные индексы оси текстуры  $[u_1 v_1 w_1]$ , но и возможные индексы  $[u_2 v_2 w_2]$ , принимая в качестве последних различные сочетания индексов ( $hkl$ ) из числа входящих в известную совокупность.

### Примерное задание

1. Определить оси текстуры в алюминиевой и вольфрамовой проволоке после ее волочения.

2. Рассчитать текстуру эпитаксиального слоя (например, пленки вольфрама, осажденного на монокристаллическом кремнии).

## АНАЛИЗ ТЕКСТУРЫ МЕТОДОМ ПОСТРОЕНИЯ И АНАЛИЗА ПОЛЮСНЫХ ФИГУР

### ТЕКСТУРЫ ПРОКАТКИ

Полюсной фигурой поликристаллического вещества называется стереографическая проекция нормалей (полюсов) к определенным атомным плоскостям ( $hkl$ ), построенная для всех кристаллитов данного поликристалла.

В случае отсутствия текстуры любые ориентировки плоскостей ( $hkl$ ) разных кристаллитов равновероятны. В этом случае полюсная фигура представляет собой круг проекций, равномерно покрытый полюсами плоскостей ( $hkl$ ). Графически это принято изображать равномерной штриховкой круга проекций (рис. 84, *a*).

При наличии текстуры плоскости ( $hkl$ ) разных кристаллитов ориентируются определенным образом. В этом случае круг проекций будет покрыт полюсами плоскостей ( $hkl$ ) неравномерно (рис. 84, *b*, *в*, *г*).

При идеальной текстуре полюсы располагались бы на круге проекций только в отдельных точках, если кристаллиты не имеют степеней свободы, или на отрезках дуг, если кристаллиты сохраняют одну степень свободы. В реальных условиях при наличии рассеяния текстуры точки и отрезки дуг размываются.

### Связь между рентгенограммой и распределением полюсов на сфере проекции

На рис. 85 показаны поликристаллический объект исследования  $O$ , связанная с ним неподвижно сфера проекций, а также плоская рентгеновская пленка и направленный перпендикулярно к ней пучок монохроматических рентгеновских лучей.

Лучи, отраженные плоскостями ( $hkl$ ), принадлежащими разным кристаллитам, образуют дифракционный конус  $U'OV'$  с углом при вершине  $4\varphi$ . Пересечение конуса с пленкой дает кольцо  $U'RV'$ . При отсутствии текстуры это кольцо будет иметь равномерную интенсивность по всей своей длине.

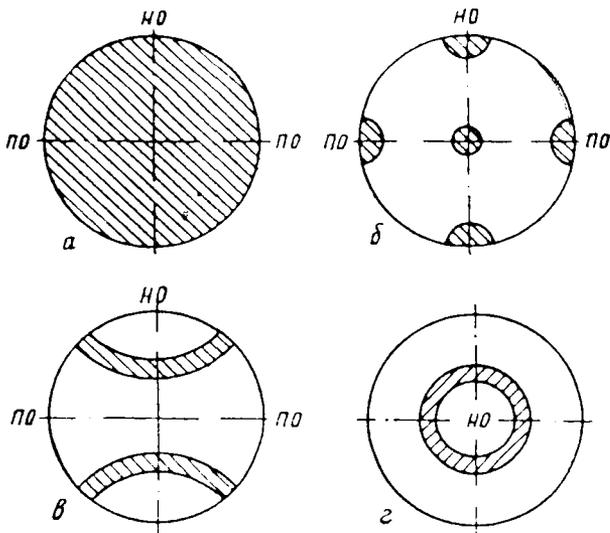


Рис. 84. Полюсные фигуры поликристаллического материала: *a* — с тремя степенями свободы; *б* — в отсутствие степеней свободы; *в* — с одной степенью свободы (ось текстуры лежит в плоскости проекций); *г* — с одной степенью свободы (ось текстуры перпендикулярна плоскости проекций); *НО* — направление обработки; *ПО* — направление поперек обработки

Нормали к отражающим плоскостям  $(hkl)$  (см. рис. 85) образуют свой конус  $UOV$  с углом при вершине  $2\psi$ , равным  $2\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)$ .

При отсутствии текстуры нормали к плоскостям  $(hkl)$  будут распределены в пространстве равномерно. Равномерно заполненным будет и кольцо  $UV$ , образующееся при пересечении конуса нормалей со сферой проекций.

При наличии текстуры конус нормалей и соответственно дифракционный конус будут заполнены образующими неравномерно. Неравномерным будет соответственно и заполнение колец  $U'V'$  и  $UV$ .

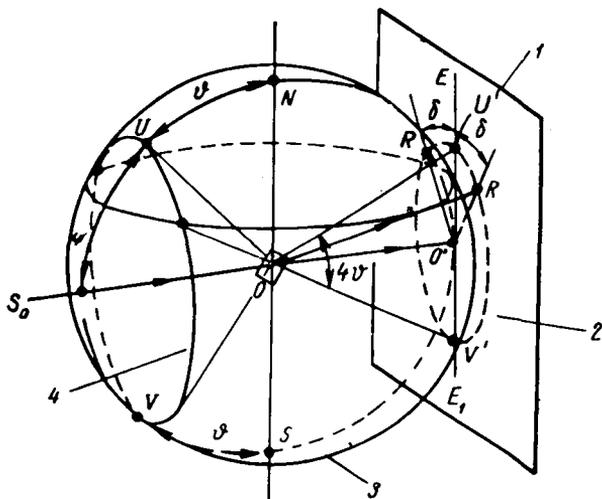


Рис. 85. Связь между рентгенограммой и распределением полюсов на сфере проекций в общем случае:

1 — пленка; 2 — дебаевское кольцо; 3 — сфера проекции; 4 — конус нормалей

Распределение максимумов на дифракционном кольце будет точно повторять собой распределение максимумов на кольце нормалей  $UV$ . Рентгенограмма будет подобна срезу сферы проекций плоскостью, перпендикулярной рентгеновскому лучу.

Для того чтобы получить картину распределения полюсов (пересечений нормалей со сферой проекций) по всей сфере проекций, необходимо иметь картину расположения полюсов не на одном срезе, а на серии срезов, охватывающих всю сферу. Для этого необходимо поворачивать образец вокруг определенной оси, получая при каждом новом положении рентгенограмму.

Угол поворота выбирают в зависимости от требуемой точности определения расположения полюсов на сфере проекций. Обычно объект исследования вращают вокруг вертикальной оси и делают серию снимков через каждые десять градусов, так что угол между направлением рентгеновского луча и нормалью к поверхности образца, с которой проводят съемку, составляет 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 и 90°. При этом удается получить десять срезов сферы проекций с интервалом через 10°.

Зная распределение полюсов на этих десяти срезах и интерполируя промежуточные срезы, получают более или менее точное распределение полюсов плоскостей  $(hkl)$  по всей сфере проекций.

Для построения полюсной фигуры необходимо построить стереографическую проекцию срезов сферы проекций (так называемую координатную сетку) и проекцию распределения нормалей по этим срезам.

Плоскость проекции при этом обычно выбирают так, чтобы она была параллельна плоскости прокатки образца.

## Построение полюсной фигуры

*Построение координатной сетки.* Координатную сетку строят предварительно расчетно-графическим способом для конкретных условий съемки: длины волны излучения  $\lambda$  и угла  $\vartheta$  данного дифракционного кольца с индексами интерференции  $HKL$ .

На рис. 86 показаны плоскость  $P$  проекций, сфера проекций и срез  $AB$  сферы проекций для случая, когда рентгеновский луч, идущий свер-

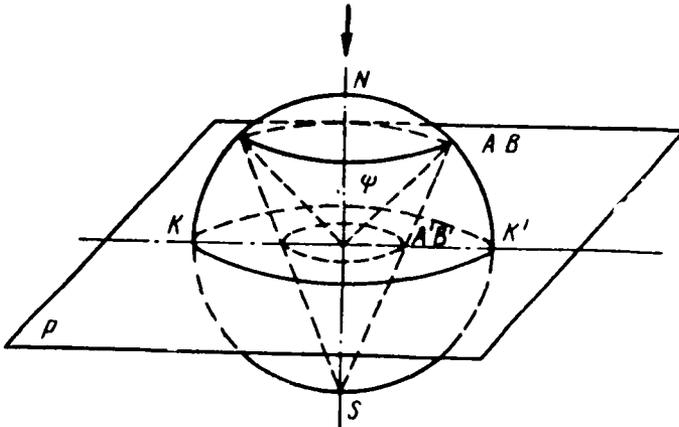


Рис. 86. Построение среза конуса нормалей, коаксального оси проекций

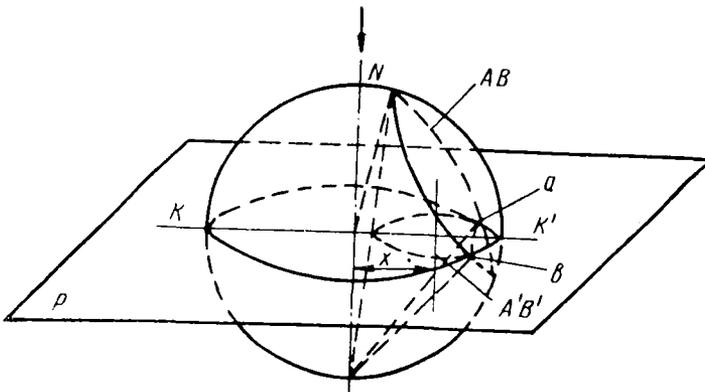


Рис. 87. Построение среза конуса нормалей, наклонного к оси проекций

ху, перпендикулярен плоскости образца. В этом случае срез сферы проекций параллелен плоскости проекций, а стереографическая проекция среза будет представлять собой окружность  $A'B'$ , concentricную кругу проекций и отстоящую от его центра на угол

$$\psi = \frac{\pi}{2} - \vartheta.$$

Чтобы построить такую окружность, следует отложить на кальке с помощью сетки Вульфа (приложение 40) точку на экваторе, отстоящую на угол  $(90 - \vartheta)^\circ$  от центра, и через эту точку провести окружность с центром в центре проекции.

На рис. 87 показан более общий случай, когда образец расположен под некоторым углом  $\alpha$  к рентгеновскому лучу ( $\alpha$  — угол между рентгеновским лучом и нормалью к плоскости прокатки).

Плоскость среза сферы проекций в данном случае будет наклонена к плоскости проекций. Проекция среза даст и в этом случае окружность, центр которой будет расположен на экваторе, но смещен относительно центра круга проекций на расстояние

$$x = \frac{R \sin \alpha}{\cos \alpha + \cos \psi},$$

где  $R$  — радиус сферы проекций (радиус сетки Вульфа), равный 100 мм.  
Радиус окружности

$$r = \frac{R \sin \psi}{\cos \alpha + \cos \psi}.$$

Расчетные данные, необходимые для построения координатной сетки, рекомендуется записать во вспомогательную табл. 1.

Координатную сетку строят по данным табл. 1 следующим образом.

Наложив на сетку Вульфа кальку с нанесенной окружностью диаметром 200 мм, обозначают на кальке выходы диаметров — вертикального и горизонтального. Затем для угла поворота  $\alpha = 0$  проводят соответствующим радиусом  $r$  концентрическую окружность, представляющую собой стереографическую проекцию среза сферы проекций при  $\alpha = 0$ .

Таблица 1

РАСЧЕТНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ КООРДИНАТНОЙ СЕТКИ ПЛОСКОСТИ НКЛ

Материал . . . . .	$\psi$ . . . . .
Излучение . . . . .	$\sin \psi$ . . . . .
$\lambda$ . . . . .	$\cos \psi$ . . . . .
$\vartheta$ . . . . .	

Угол поворота $\alpha$ , град.	sin $\alpha$	cos $\alpha$	cos $\alpha + \cos \psi$	x	r
0					
10					
20					
• . . . . .					

Далее, отмечая по экватору вправо от центра сетки Вульфа расстояния  $x$ , проводят из полученных точек соответствующими радиусами  $r$  остальные окружности.

При больших углах  $\alpha$  часть среза сферы проекций оказывается проходящей в нижней части сферы (рис. 87).

Проекцию этой части среза показывают пунктиром и проводят ее, пользуясь тремя точками: точками пересечения проекций соответствующего среза с кругом проекций (точка  $a$  и  $b$ ) и точкой, лежащей на экваторе  $KK'$  и отстоящей влево от правого его конца на угловое расстояние  $(\alpha - \vartheta)^\circ$ .

Если координатная сетка построена правильно, то угловые расстояния срезов друг от друга на сетке Вульфа составят  $10^\circ$ .

Координатная сетка для плоскости (110) железа на излучении железа приведена на рис. 88.

*Съемка и замеры рентгенограмм.* После нанесения координатной сетки приступают к построению самой полюсной фигуры.



Техника построения полюсных фигур зависит от характера съемки рентгенограмм. В данной работе описывается метод построения полюсных фигур по рентгенограммам, снятым в аксиальной камере (см. работу 2). Такая камера представляет собой цилиндр, по оси которого проходит рентгеновский луч. Пленку располагают на внутренней цилиндрической поверхности камеры. Образец вставляют через отверстие в цилиндре и пленке. При этом держатель образца перпендикулярен оси цилиндра (рис. 20).

При  $\alpha=0$  направление первичного пучка совпадает с направлением  $HN$ . Угол  $\alpha$  изменяют вращением держателя. При этом на величину  $\alpha$  изменяется угол между рентгеновским лучом и направлением  $HN$ .

Дифракционные конусы коаксиальны оси цилиндра. Они пересекают пленку по окружностям, которые при разворачивании пленки дают прямые линии. При наличии текстуры эти прямые не однородны по своему почернению по длине, а состоят из отдельных интерференционных максимумов (см. рис. 22, б), которые тем четче и короче, чем более резко выражена текстура и чем меньше ее рассеяние.

Угловое положение интерференционного максимума на окружности (азимут) определяют замером расстояний от линии начала отсчета до начала и конца максимума. Зная диаметр камеры и цену одного миллиметра длины окружности камеры в градусах, переводят данные замеров из миллиметров в градусы.

За линию начала отсчета удобно принять линию на пленке, параллельную оси цилиндра, например  $d-d$  (см. рис. 22). Часто эту линию проводят через след оси держателя. На круге проекций, перпендикуляр-

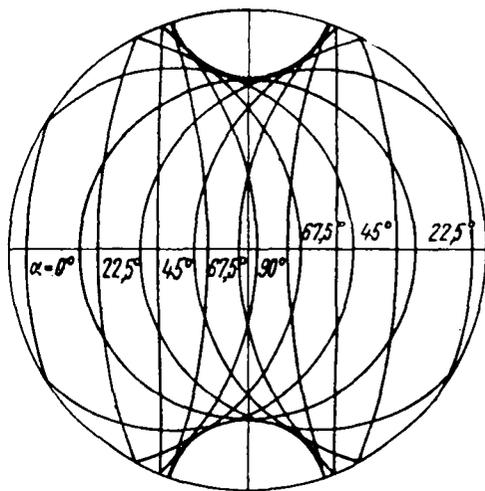


Рис. 88. Координатная сетка для построения полюсной фигуры плоскости (110) железа. Излучение  $K\alpha_{Fe}$

Таблица 2

ПОЛОЖЕНИЕ МАКСИМУМОВ И ИХ ИНТЕНСИВНОСТЬ

Угол поворота $\alpha$ , град.	Номер пятна	Интенсивность	Расстояние до начала пятна		Расстояние до конца пятна	
			мм	град.	мм	град.
0	1					
	2					
	3					
	.....					
10	1					
	2					
	3					
	.....					
.....						

ном первичному лучу, началу отсчета будет соответствовать верхняя точка *НП* (точка пересечения круга с вертикальным диаметром).

Результаты замеров положения максимумов с указанием интенсивности пятна<sup>1</sup> записывают в табл. 2.

По данным табл. 2 строят непосредственно полюсную фигуру.

### Построение проекции нормалей (полюсной фигуры)

Вначале наносят проекцию полюсов со среза сферы проекций при  $\alpha = 0$ , т. е. при совпадении плоскости прокатки с плоскостью проекций. Для этого, совместив кальку с сеткой Вульфа, отсчитывают влево от начала отсчета угловые расстояния до начала ( $a_0$ ) и конца ( $b_0$ ) максимума (точки  $N_1$  и  $M_1$ ) и проводят из этих точек радиусы (рис. 89). Пересечение этих радиусов с проекцией среза для  $\alpha = 0$  (дуга  $N_2M_2$ ) указывает положение полюсов на проекции среза. Дугу  $N_2M_2$  закрашивают жирной линией цвета, принятого для максимумов данной интенсивности.

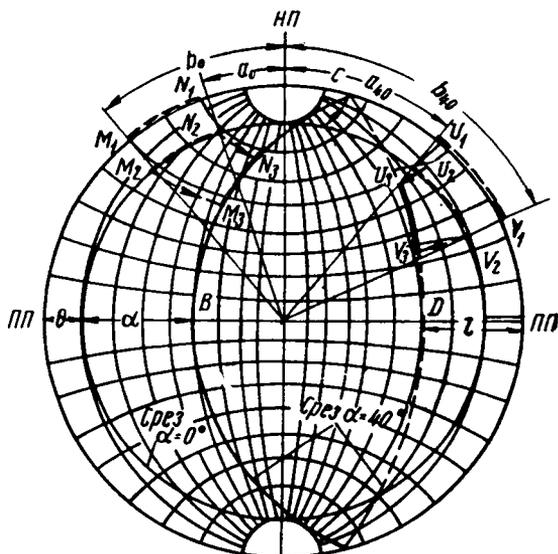


Рис. 89. Построение полюсной фигуры:

*НП* — направление прокатки; *ПП* — направление поперек прокатки;  $l = \alpha - \theta$

ответствующего (для данного угла  $\alpha$ , на рис. 89, для  $\alpha = 40^\circ$ ) среза сферы проекций. Получают дугу  $N_3M_3$  — проекцию максимума на срезе сферы проекций при угле поворота  $\alpha$ .

При повороте может оказаться, что часть максимума, находящегося на правой стороне кольца для  $\alpha = 0$ , окажется в нижней половине сферы проекций. Эту часть максимума проводят по пунктирной части проекции соответствующего среза и также показывают пунктиром (дуга  $U_3V_3$  на рис. 89).

Таким образом, наносят все максимумы, получившиеся на данной линии *НКЛ*, со всех рентгенограмм, снятых с разными углами  $\alpha$ .

Все максимумы одинаковой интенсивности должны быть показаны одним цветом. Полученная полюсная фигура еще не является полной. Срезы сферы проекций были получены при вращении объекта вокруг направления *НП*. При этом осталась неисследованной область на сфере проекций, расположенная около выхода *НП*. Эта область тем боль-

<sup>1</sup> Интенсивности рекомендуется оценивать в трехбалльной шкале: сильная, средняя, слабая.

ше, чем больше угол  $\vartheta$ . Для исследования ее необходимо снять еще несколько рентгенограмм с того же образца (при  $\alpha=0, 10, 20, 30^\circ$ ), повернутого в камере на  $90^\circ$ , так чтобы направления *НП* и *ПП* поменялись местами.

Максимумы, полученные на этих рентгенограммах, следует нанести аналогичным образом на другую кальку (предварительно изменив на ней соответственно выходы *НП* и *ПП*), а затем все перенести на первую кальку.

Разные условия поглощения рентгеновских лучей в разных направлениях и при разных углах поворота резко влияют на интенсивности мак-

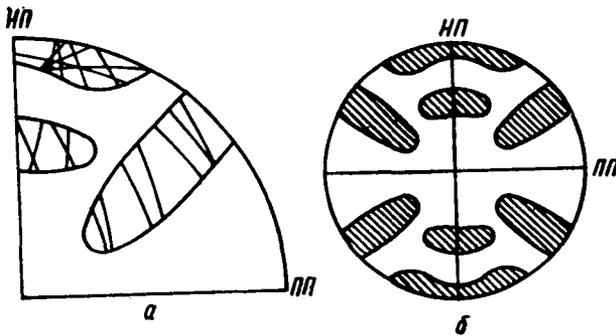


Рис. 90. Интерполяция (а) и симметричное развитие (б) полюсной фигуры

симумов, приводят к ослаблению и даже к полному исчезновению некоторых из них. Направления *НП* и *ПП* являются следами плоскостей симметрии, а плоскость прокатки — плоскостью симметрии, поэтому следует перенести (рис. 89) все максимумы левой стороны направо, а все максимумы нижней половины — на верхнюю, и наоборот<sup>1</sup>.

После этого области, заполненные максимумами одной интенсивности, необходимо обвести и закрасить (заштриховать) цветами, соответствующими разным интенсивностям (рис. 90).

Распределение интерференционных максимумов в участках полюсной фигуры между непосредственно полученными из рентгенограмм определяется интерполяцией.

### Анализ полюсных фигур

Ориентировки определяют по готовым полюсным фигурам с помощью стандартных проекций (сеток Закса) (приложения 42 и 43). Для этого накладывают полюсную фигуру на разные стандартные проекции и вращением добиваются того, чтобы максимумы полюсной фигуры совпадали с выходами нормалей на стандартной проекции от плоскостей с теми индексами ( $hkl$ ), для которых построена данная полюсная фигура

В случае совпадения индексы центрального пятна данной стандартной проекции будут представлять собой индексы атомной плоскости, параллельной плоскости прокатки. Индексы нормали на круге проек-

<sup>1</sup> Характер текстуры зависит от характера скольжения и двойникования материала, определяемого его кристаллической структурой, схемой и степенью деформации. Иногда, например при малых степенях деформации, пространственное распределение ориентировок зерен может быть не вполне симметричным. В таком случае каждый квадрант полюсной фигуры должен быть построен отдельно.

ций, совпадающие с выходами осей *НП* и *ПП*, являются индексами направлений в решетке, совпадающих соответственно с направлением вдоль и поперек прокатки.

В случае сложной текстуры может оказаться, что параллельно плоскости прокатки установились не одна, а две и даже больше систем плоскостей (в различных кристаллитах располагаются плоскости с различными индексами).

Тогда не все максимумы полюсной фигуры будут покрыты полюсами плоскостей (*hkl*) одной стандартной проекции. Часть максимумов может оказаться свободной. В таком случае следует подобрать другую стандартную сетку, в которой те же полюсы (*hkl*) совпали бы со свободными максимумами. Эта стандартная сетка даст новые значения индексов плоскости и направлений, параллельных плоскости прокатки и направлениям *НП* и *ПП*.

В качестве примера на рис. 91 приведена полюсная фигура плоскости (110) холоднокатаного железа, построенная Курдюмовым и Заксом.

Из этой полюсной фигуры следует, что в холоднокатаном железе создается сложная текстура, содержащая три ориентировки, которые записываются кратко следующим образом:

$$\blacksquare - (100) [011]; \times - (112) [1\bar{1}0]; \blacktriangledown - (111) [11\bar{2}].$$

Индекс в круглых скобках соответствует плоскости прокатки, а индекс в прямых скобках — направлению вдоль прокатки.

Одна (большая) группа кристаллов ориентирована плоскостью (100) параллельно плоскости прокатки и направлением [011] параллельно направлению прокатки. Проекции нормалей к плоскостям {110} этих кристаллитов располагаются на полюсной фигуре в местах, помеченных квадратами — символами сетки (100). Две другие (меньшие, судя по интенсивностям) группы кристаллитов расположены в пространстве так, что параллельно плоскости прокатки располагаются соответственно плоскости (112) и (111), а в направлении прокатки лежат направления  $[1\bar{1}0]$  и  $[11\bar{2}]$ . Проекции нормалей к плоскостям {110} этих кристаллитов находятся соответственно в местах, отмеченных крестиками и треугольниками.

Примерное задание. Построить полюсную фигуру (111) и (100) и установить текстуру рекристаллизации прокатанного никеля или алюминия при съемке в аксиальной камере.

#### АКСИАЛЬНЫЕ ТЕКСТУРЫ

В отличие от текстуры прокатки текстуры волочения не фиксируют плоскости кристалла. Фиксированным относительно направления воло-

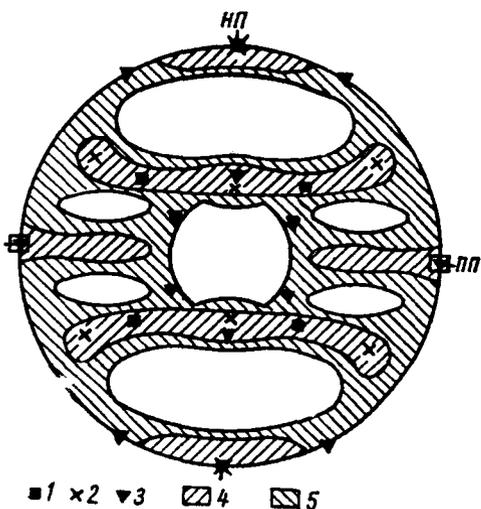


Рис. 91. Полюсная фигура (110) холоднокатаного железа:

1 — (100) [011]; 2 — (112)  $[1\bar{1}0]$ ; 3 — (111)  $[11\bar{2}]$ ; 4 — интенсивные максимумы; 5 — менее интенсивные максимумы

чения оказывается только направление определенных атомных рядов, что значительно облегчает построение полюсных фигур. Кристалл, одно направление которого зафиксировано, сохраняет возможность вращаться вокруг этого направления, как около неподвижной оси. Поэтому данные о распределении нормалей на сфере проекций, полученные из одной рентгенограммы, т. е. из одного среза, могут быть распространены на всю сферу проекций вращением около оси текстуры (см. рис. 84). Поэтому практически ограничиваются нанесением «нулевого» среза [отсчитывая от центра сетки Вульфа угол  $(90-\theta)$ ] и переноса на него углов начала  $\delta_n$  и конца  $\delta_k$  текстурных максимумов. Точки начала и конца максимума распространяются согласно вращению около оси текстуры на всю сферу проекций по широтам сетки Вульфа. Область, заключающаяся между траекториями движения начала и конца текстурных максимумов, и есть область дозволённого выхода нормалей на сферу проекций (рис. 92).

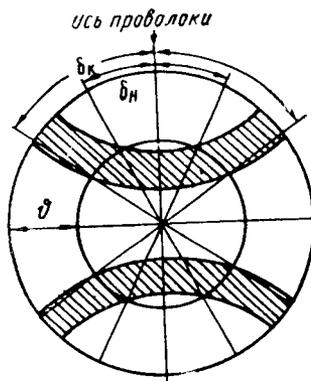


Рис. 92. Построение полюсной фигуры аксиальной текстуры (ось проволоки лежит в плоскости проекций)

Индексы оси аксиальной текстуры могут быть вычислены из кристаллографических соображений (см. работу № 23) или непосредственно из полюсной фигуры с помощью стандартных сеток. Как видно из рис. 93, угол  $\rho$  между осью текстуры и нормалью к отражающей поверхности легко определяется из сферического треугольника  $QPS$  по сетке Вульфа. Ввиду линейной однородности сетки Вульфа в области, прилежащей к центру, достаточно располагать тремя независимыми значениями  $\rho$  для трех отражающих плоскостей, чтобы найти индексы оси текстуры. Для этого в сферическом треугольнике  $(001)$ ,

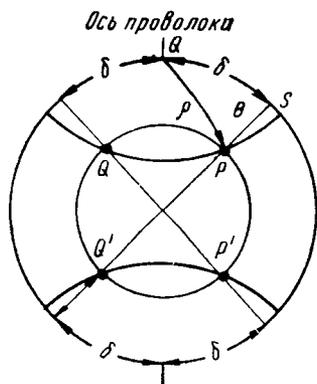


Рис. 93. Определение  $\rho$  из сферического треугольника

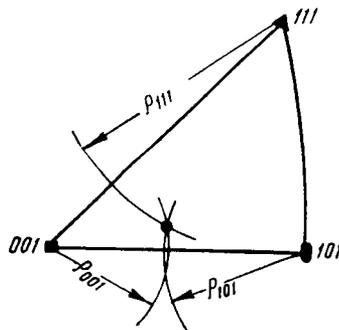


Рис. 94. Определение индексов оси текстуры на стандартной сетке  $(100)$

$(111)$ ,  $(011)$  сетки  $(001)$  засекают дуги радиусами  $\rho_{001}$ ,  $\rho_{111}$ ,  $\rho_{101}$  и на их пересечении читают на стандартной сетке индексы оси текстуры (рис. 94). При большом рассеянии текстуры пересечение может осуществляться в рассеянной области (вместо точки).

Примерное задание. Построить полюсную фигуру и определить индексы оси текстуры проволоки вольфрама и алюминия.

#### ЛИТЕРАТУРА

Жданов Г. С. Исследование кристаллических ориентировок в металлах и сплавах по методу полюсных фигур. Цветметиздат, 1934.

Тейлор А. Рентгеновская металлография. Изд-во «Металлургия», 1965, гл. IX.

#### РАБОТА 25

### ПОСТРОЕНИЕ ПОЛЮСНЫХ ФИГУР ПРОКАТАННОГО МЕТАЛЛА С ПОМОЩЬЮ ТЕКСТУРДИФРАКТОМЕТРА

Количественная оценка преимущественных ориентировок при фотографическом методе затруднительна. Фотометрирование текстурных максимумов проводят редко, так как различные рентгеновские снимки для построения одной и той же полюсной фигуры, как правило, отличаются друг от друга по почернению ввиду различных условий съемки и фотообработки.

Метод построения полюсных фигур с помощью текстурдифрактометра дает количественную оценку преимущественных ориентировок и отличается высокой производительностью. Получение дифрактометрических кривых, необходимых для построения полюсной фигуры, одним из указанных далее способов занимает приблизительно 3—3,5 ч., а построение ее — около часа.

Существуют два основных метода получения полюсных фигур прокатанного металла с помощью текстурдифрактометра: 1) на просвет; 2) на отражение.

Когда регистрируются рентгеновские лучи, прошедшие через тонкий (толщиной порядка сотых долей миллиметра) образец, то используют метод на просвет.

Метод на отражение используют в том случае, когда регистрируются лучи, отраженные от поверхностных слоев образца. Метод в равной мере пригоден для тонких и толстых образцов.

Недостатком ионизационного метода построения полюсных фигур прокатки является то, что для получения полной полюсной фигуры необходимо использовать оба указанных способа, так как методом на просвет можно построить только периферийную часть полюсной фигуры,

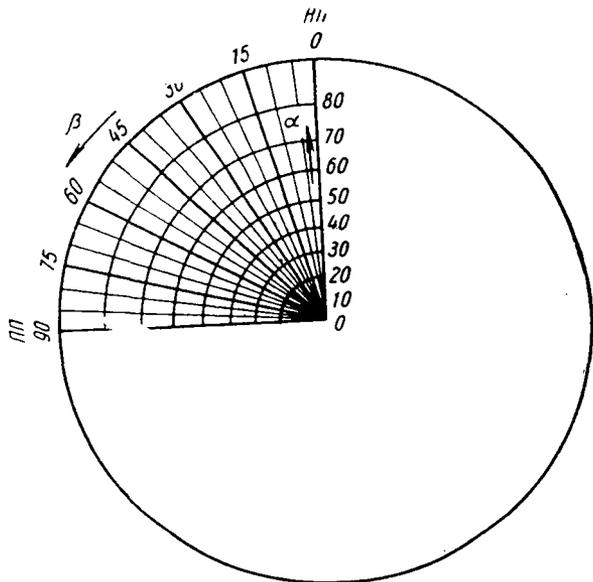


Рис. 95. Полярная сетка для построения полюсной фигуры (один квадрант)

соответствующую радиальному углу  $\alpha$  сетки Болдырева от 30 до 90° (рис. 95), а методом на отражение — только центральную ее часть для углов  $\alpha$  от 0 до 70—75°.

Получение очень тонких фольг (толщиной 0,01 мм и меньше) для метода на просвет, особенно при исследовании металлов и сплавов с большим порядковым номером, не всегда является возможным. Опыт изучения текстур прокатки показывает, что для определения преимущественных ориентировок, а также характера изменения текстуры прокатки в зависимости от режимов деформации, термической обработки и т. д. удобнее пользоваться центральной частью полюсной фигуры, построенной методом на отражение. Поэтому если невозможно провести исследование текстуры прокатки обоими методами, то ограничиваются методом на отражение.

### Метод «на отражение»

Для получения полюсной фигуры (HKL) плоскую поверхность прокатанного образца устанавливают под углом  $\theta$  к падающему пучку рентгеновских лучей (рис. 96).

При использовании дифрактометра нормаль к отражающей системе плоскостей  $N_{hkl}$  оказывается параллельной  $NN$ . За нулевое положение образца ( $\alpha=0$ ) принимают такое, при котором нормаль к его поверхности находится в плоскости гониометра — плоскости, в которой расположен падающий пучок рентгеновских лучей и счетчик. Полюсную фигуру обычно строят так, чтобы направление нормали к поверхности образца ( $NN$ ) совпадало с центром проекции. Следовательно, при  $\alpha=0$  нормаль к отражающей системе плоскостей  $N_{hkl}$  попадает в центр полюсной фигуры.

Если повернуть образец на угол  $\alpha$  относительно нормали к плоскости гониометра, то в отражающем положении окажутся уже не кристаллографические плоскости, параллельные плоскости прокатки, а плоскости, расположенные под уг-

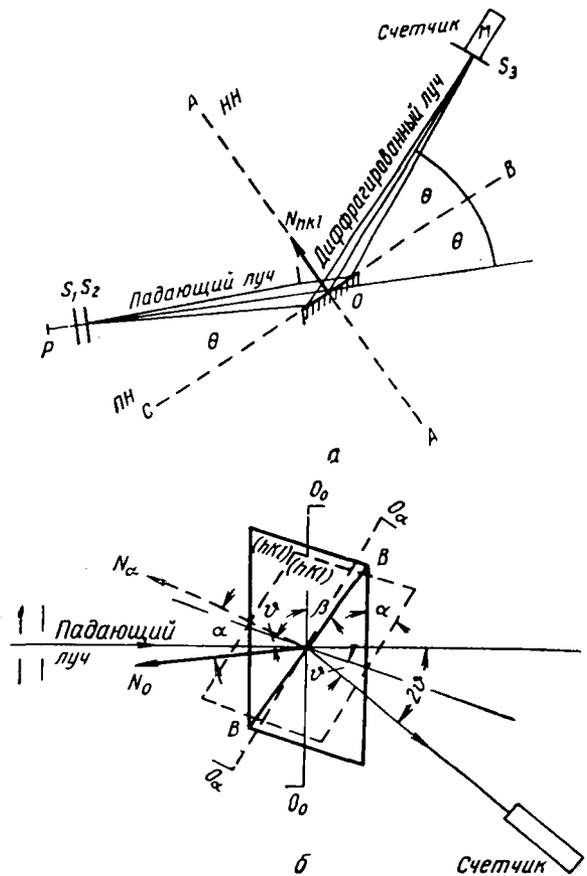


Рис. 96. Ход лучей при съемке на отражение:  
 а — схема съемки; б — положение нормалей к отражающим плоскостям при расположении образца под углом  $\alpha=0$  ( $0_0-0_0$ ) и  $\alpha \neq 0$  ( $0_\alpha-0_\alpha$ ):  
 0—0 — нулевое положение; N — нормаль к отражающей системе плоскостей (hkl)

лом  $\alpha$  к поверхности образца. Нормали этих плоскостей отклоняются от центра полюсной фигуры в радиальном направлении на угол  $\alpha$ .

При повороте образца в своей плоскости относительно  $HN$  [изменении угла  $\beta$  от 0 до  $360^\circ$  (см. рис. 95, 96, б)] концы нормалей опишут круг около центра проекции с радиусом  $\alpha$ . Очевидно, что совокупность таких поворотов по углу  $\beta$  для ряда значений угла  $\alpha$  в области от 0 до  $70$ — $75^\circ$  приведет к тому, что нормали  $N_{hkl}$  опишут ряд концентрических окружностей около центра полюсной фигуры, т. е. получится внутренняя (центральная) часть полюсной фигуры.

Большое удобство этого метода заключается в том, что любые полюсные фигуры для различных материалов и излучений можно строить с помощью одной и той же полярной сетки (приложение 41). При пе-

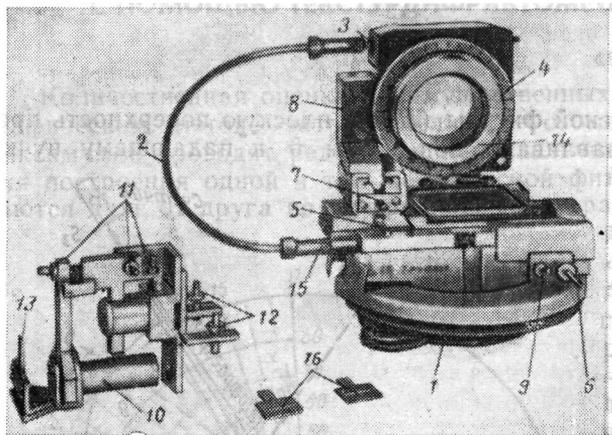


Рис. 97. Приставка ГП-2 к гониометру ГУР-5 для исследования текстурованных и крупнозернистых образцов методом отражения и прохождения рентгеновских лучей:

- 1 — лимб;
- 2 — гибкий валик;
- 3, 15 — оси, обеспечивающие вращение образца в своей плоскости с постоянной скоростью 66 об/мин;
- 4 — шкала для точной установки образца в заданном положении;
- 5 — микрометрический винт для установки плоскости образца относительно главной оси гониометра;
- 6 — шток, обеспечивающий вращение образца в своей плоскости со скоростью 36 об/мин;
- 7 — червяк для поворота образца на угол до  $70^\circ$ ;
- 8 — шкала для отсчета углов поворота;
- 9 — винт для отключения возвратно-поступательного движения;
- 10 — коллиматор;
- 11 — винты для юстировки;
- 12 — винты для юстировки;

для крепления коллиматора; 13 — горизонтальная щель; 14 — шайба для крепления образца; 16 — сменные горизонтальные щели

реходе от одного материала к другому или при смене излучения изменяется только положение счетчика и образца в зависимости от угла  $\phi$ . При съемке относительно крупнозернистых образцов им сообщается возвратно-поступательное движение со скоростью до  $\pm 5$  мм/сек. Время полного оборота образца в своей плоскости под углом  $\beta$  в используемых текстурных приставках соответствует 10—15 мин.

На рис. 97 показана текстурная приставка к гониометру ГУР-5.

Полюсную фигуру прокатки строят следующим образом. Для каждого исследуемого образца проводят съемку серии дифрактометрических кривых при вращении образца в своей плоскости (изменении угла  $\beta$  от 0 до  $360^\circ$ ) для различных углов  $\alpha$  — чаще всего через  $5^\circ$  в интервале от 0 до  $70$ — $75^\circ$ . В случае очень четкой текстуры иногда целесообразно в области текстурных максимумов брать промежуточные значения углов  $\alpha$  через  $2,5^\circ$ . За нулевое положение по углу  $\beta$  (т. е. за направление, соответствующее направлению прокатки  $NP$ ) принимают такое положение образца, при котором направление  $NP$  для любых значений угла  $\alpha$  находится в плоскости, перпендикулярной плоскости гониометра (см. рис. 96, б). Положения  $\beta$ , равные 0, 90, 180 и  $270^\circ$ , т. е. направления, соответствующие направлению прокатки и перпендикулярные направлению прокатки, отмечаются на ленте самописца.

Очевидно, что для нетекстурованного образца, для которого нормали  $N_{hkl}$  расположены в пространстве равномерно, дифракционная



картина при изменении угла  $\beta$  при  $\alpha = \text{const}$  представляет собой горизонтальную линию<sup>1</sup>. Интенсивность отраженных рентгеновских лучей при повороте образца в плоскости прокатки не должна изменяться. В случае текстуры прокатки за счет неравномерного распределения нормалей к отражающей системе плоскостей в плоскости прокатки на дифракционных кривых получают текстурные максимумы (рис. 98). При изменении угла  $\alpha$  в отражении начинает участвовать другая система плоскостей по отношению к плоскости прокатки, поэтому характер дифракционных кривых будет меняться (меняется положение текстурных максимумов по углу  $\beta$ , а также их число и интенсивность<sup>2</sup>).

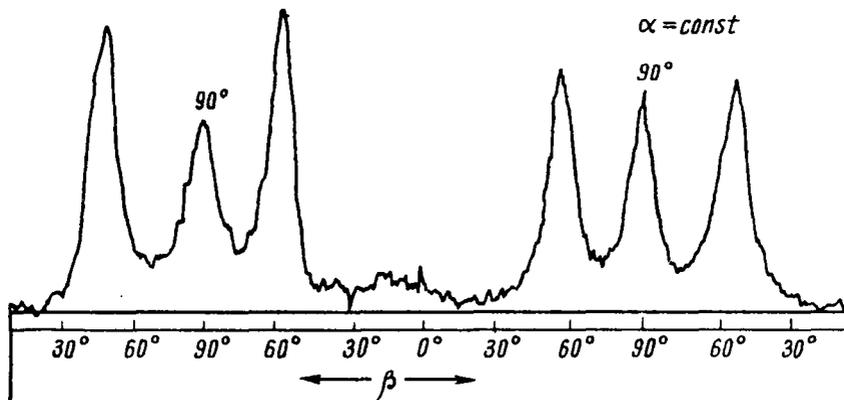


Рис. 98. Текстурные максимумы на кривой распределения интенсивности для  $\alpha = \text{const}$ . Показана масштабная линейка для определения углов  $\beta$ , наложенная на дифракционную кривую

Пики дифракционных кривых, соответствующие текстурным максимумам, в случае хорошей юстировки образца и строгих условий прокатки должны быть симметричными относительно направления прокатки и направления, перпендикулярного направлению прокатки, т. е. интенсивности на данной кривой при  $\alpha = \text{const}$  для углов  $\beta$ , равных 0 и 180, 90 и 270°, а также в других, симметричных относительно этих направлений точках (например  $0 + \beta_k$ ,  $0 - \beta_k$ ,  $180 + \beta_k$ ,  $180 - \beta_k$ ) должны быть равны. Это обусловлено тем, что *НП* и *ПП* являются следами плоскостей симметрии, а плоскость прокатки — плоскостью симметрии. Учитывая это, построение полюсной фигуры может быть проведено в одном квадранте кальки, наложенной на радиальную сетку. Однако, иногда из-за локальной неоднородности текстуры, вызванной, например, крупнозернистостью или разнотекстурностью структуры, неравномерным распределением дисперсных фаз и др., это равенство может и не соблюдаться (см. рис. 98).

Для построения полюсной фигуры на кольцо полярной сетки радиуса  $\alpha$  (приложение 41) через 15° от *НП* по углам  $\beta$  наносим усредненные интенсивности, соответствующие данному углу  $\beta$  (рис. 99). Для

<sup>1</sup> Аналогичная картина должна наблюдаться и для аксиально текстурованных образцов, если ось текстуры совпадает с нормалью к поверхности плоского образца. Однако в отличие от полностью нетекстурованного образца изменение угла  $\alpha$  для образцов с аксиальной текстурой должно приводить к изменению уровня интенсивности.

<sup>2</sup> Изменение угла  $\alpha$  должно изменять интенсивность отраженных лучей в случае аксиальной текстуры и оставлять постоянной дифракционную картину для нетекстурованного образца. Некоторое падение интенсивности наблюдается в последнем случае лишь для больших углов.

положения  $\beta$ , равного 0 и  $90^\circ$ , усреднение интенсивности проводят по двум точкам (0 и  $180, 90$  и  $270^\circ$ ). Для положения  $\beta$ , не равного 0 и  $90^\circ$ , — по четырем точкам:  $0^\circ \pm \beta_k$  и  $180^\circ \pm \beta_k$  (или  $90^\circ \pm \beta_k$  и  $270^\circ \pm \beta_k$ ) рис. 98.

Определение углов  $\beta$  через  $15^\circ$  проводят с помощью заранее построенной прозрачной линейки с нанесенным угловым масштабом по углам  $\beta^*$ . Ее строят, учитывая скорости перемещения ленты самописца и вращения образца в своей плоскости. Интенсивность, соответствующая данной точке  $\beta$ , может быть определена по цифрам, нанесенным на ленте самописца<sup>1</sup>.

Для сравнительного анализа серии образцов по дифракционным картинам, снятым при одном и том же режиме работы рентгеновского аппарата, пересчета интенсивности на эталонный (нетекстурованный) образец можно не делать.

Для учета возможного изменения интенсивности рентгеновских интерференций при наклоне образца на относительно большой угол (бо-

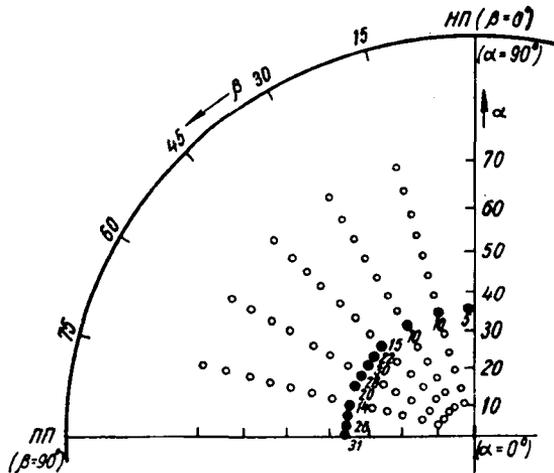


Рис. 99. Пример построения полюсной фигуры с помощью полярной сетки, изображенной на рис. 95, по дифрактометрической кривой с текстурными максимумами

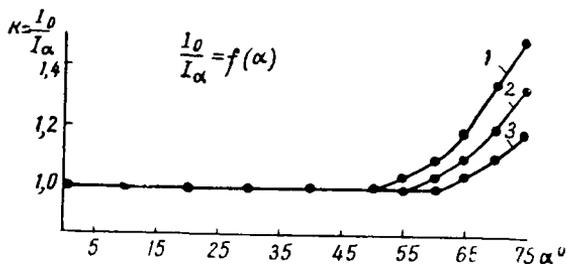


Рис. 100. Кривая поправочного коэффициента  $K = \frac{I_0}{I_\alpha}$  для эталонного порошкового образца:  
1 — вольфрам; 2 — ниобий, молибден; 3 — железо, никель, медь

лее  $55-60^\circ$  при хорошей юстировке текстурной приставки) записывают интенсивность отражения от эталонного (нетекстурованного) образца при различных углах  $\alpha$ . Нетекстурованный образец может быть изготовлен из мелкого отожженного порошка исследуемого материала, наклеенного на картон. Учитывая зависимости для эталона, строят кривую поправочного коэффициента  $K$ , равного отношению  $I_0/I_\alpha$ , в

\* В некоторых случаях при отчетливой текстуре в области пиков дифракционных кривых целесообразно определять интенсивность через  $5^\circ$  по углам  $\beta$  (для данного  $\alpha$ ).

<sup>1</sup> В последнее время получил распространение также метод непрерывного увеличения углов  $\alpha$  в изучаемом интервале. В этом случае полюсную фигуру строят на всей радиальной сетке, а не в одном квадранте. Точки, соответствующие определенным координатам  $\alpha$  и  $\beta$  с указанием их интенсивности, наносят на заранее построенную масштабную сетку, представляющую собой спираль. Спираль строят при учете скорости вращения образца в своей плоскости (изменения угла  $\beta$ ) и скорости наклона образца относительно плоскости гониометра (изменения угла  $\alpha$ ).

зависимости от угла  $\alpha$ , где  $I_0$  — интенсивность при  $\alpha = 0$ ,  $I_\alpha$  — интенсивность при данном  $\alpha$  (рис. 100). Для углов  $\alpha$  более  $55-60^\circ$ , при которых наблюдается отклонение  $I_0/I_\alpha$  для эталона от единицы, найденные усредненные значения интенсивности в каждой точке дифракционной кривой для исследуемого образца должны быть помножены на соответствующий данному углу  $\alpha$  коэффициент  $K$ .

После нанесения на кальку значений интенсивности всех отмеченных точек по углам  $\alpha$  и  $\beta$  соединяем точки с одинаковой интенсивностью и отмечаем ее значение (рис. 101). Указанное построение аналогично построению топографической карты высот над уровнем моря. Обычно выбирают не более шести-десяти уровней интенсивностей. Например, если для всех дифракционных кривых данного образца минимальной интенсивностью является  $5 \text{ имп/сек}$ , а максимальной  $70 \text{ имп/сек}$ , то такими уровнями могут быть:  $5, 10, 20, 30, 40, 50, 60$  и  $70 \text{ имп/сек}$ . Интенсивность, соответствующую текстурному максимуму, наносят на кальку без изменения.

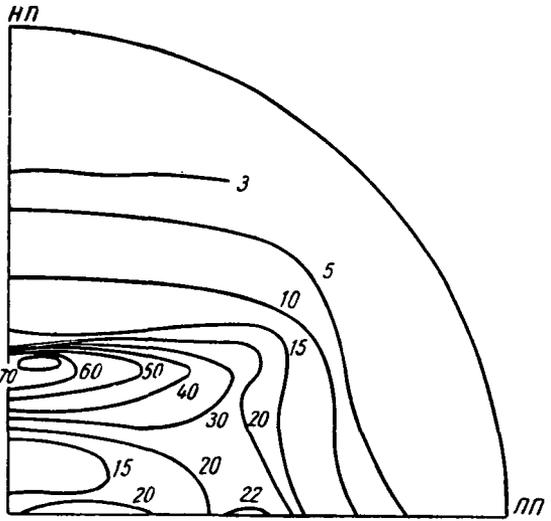


Рис. 101. Типичная полюсная фигура прокатки вольфрама (110), построенная ионизационным методом на «отражение»

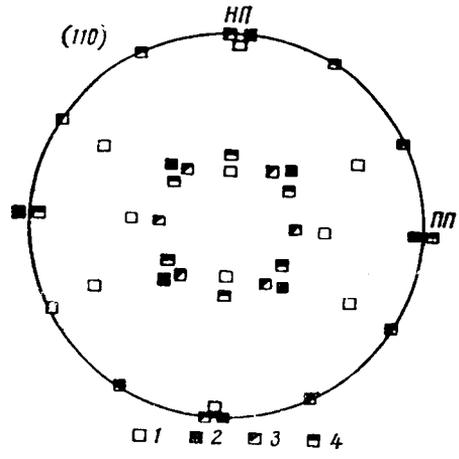


Рис. 102. Основные ориентировки текстуры прокатки (110) для материалов с решеткой  $Fm3m$ :  
 1 —  $(211) [01\bar{1}]$ ; 2 —  $(100) [011]$ ; 3 —  $(111) [01\bar{1}]$ ;  
 4 —  $(111) [112]$

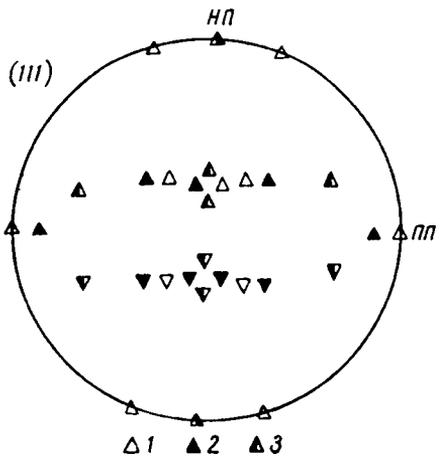


Рис. 103. Основные ориентировки текстуры прокатки (111) для материалов с решеткой  $Fm3m$ :  
 1 —  $(110) [1\bar{1}2]$ ; 2 —  $(351) [11\bar{2}]$ ; 3 —  $(112) [11\bar{1}]$

Сложив последовательно кальку по сгибам, соответствующим направлениям  $НП$  и  $ПП$ , и, переведя в остальные квадранты кальки уров-

ни интенсивностей с квадранта, на котором проводили построение, получим центральную часть полюсной фигуры. Положение текстурных максимумов на полюсной фигуре соответствует положению уровней с максимальной интенсивностью.

Преимущественные ориентировки текстуры прокатки определяют с помощью стандартных сеток так же, как и при анализе полюсных фигур, полученных фотометодом. На рис. 102—104 приведены полюсные фигуры (110) и (100) для о. ц. к. решетки и (111) и (100) для г. ц. к. решетки, на которых указаны идеальные ориентировки текстур прокатки.

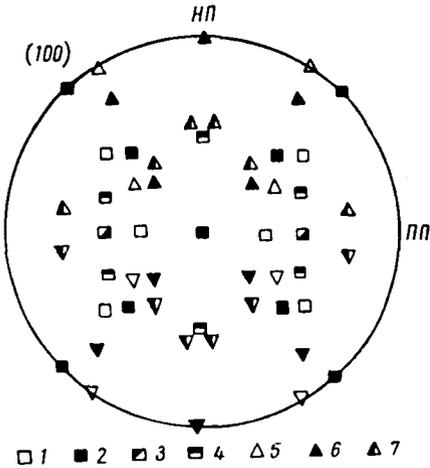


Рис. 104. Основные ориентировки текстуры прокатки (100) для материалов с решетками  $1m\bar{3}m$ :  
 1 — (211)  $[01\bar{1}]$ ; 2 — (100)  $[01\bar{1}]$ ; 3 — (111)  $[01\bar{1}]$ ;  
 4 — (111)  $[11\bar{2}]$ ; 5 — (110)  $[11\bar{2}]$ ; 6 — (351)  $[11\bar{2}]$ ;  
 7 — (112)  $[11\bar{1}]$

### Практическая часть

1. Наложить прозрачную масштабную линейку на дифрактометрическую кривую так, чтобы значения  $\beta$ , равные 0 и 90°, совпали на линейке с соответствующими значениями на кривых.
2. Найти значения интенсивности для точек дифрактометрической

### ИНТЕНСИВНОСТИ ОТРАЖЕНИЙ (HKL)

Образец . . . ; излучение . . . ;  $\theta =$  . . . (град)

$\beta^\circ$	Интенсивности отражения (HKL) при фиксированных значениях $\alpha^\circ$															
	0*2	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55*3	60	65	70	75
0 180 0 (средн.)																
90 270 90 (средн.)																
0+15 0-15 180+15 180-15 15 (средн.)																
0+30 0-30 180+30 180-30 30 (средн.)*1																

\*1 Таблицу следует продолжить до значений  $\beta$ , равных 75°.

\*2 Для угла  $\alpha$ , равного нулю, в случае хорошей юстировки текстурдифрактометра уровень интенсивности изменяться не должен.

\*3 Для углов  $\alpha$  более 55—60° в таблицу записывают значения интенсивностей, умноженные на соответствующий коэффициент  $K$ , полученный из кривой  $K=I_0/I\alpha$  для эталонного образца.

кривой, соответствующих углам  $\beta$  через  $15^\circ$  при  $\alpha = \text{const}$ , и занести их в соответствующие графы таблицы. В области пиков дифракционных кривых лучше брать интервал углов  $\beta$  через  $5^\circ$ . Аналогичную операцию провести для всех кривых, соответствующих различным углам  $\alpha$  (от  $0$  до  $70-75^\circ$ ).

3. Наложить кальку на сетку Болдырева. Отметить левый верхний квадрант, направления *НП* и *ПП* (обычно *НП* выбирают в вертикальном направлении, а *ПП* — в горизонтальном).

4. Найти усредненные значения интенсивностей для данных углов  $\alpha$  и  $\beta$ , записать их в таблицы. При этом интенсивности оказываются записанными по внутренним концентрическим дугам полярной сетки.

5. Выбрать значения шести-восьми уровней одинаковой интенсивности. Провести линии выбранных уровней на новой, чистой кальке, наложенной на первоначальную (при совмещении центров кругов). Обозначить направления *НП* и *ПП*. Если интенсивность отмеченных на первой кальке точек не соответствует выбранным уровням интенсивности, то уровень интенсивности проводят между точками.

6. Последовательно сгибая кальку по *НП* и *ПП*, перенести построенную полюсную фигуру с одного квадранта кальки на остальные.

7. Найти ориентировки текстуры прокатки по стандартным сеткам (приложения 42 и 43).

**Примерное задание.** Определить текстуру прокатанного железа (вольфрама, кремнистого железа, алюминия, меди) и ее изменение после рекристаллизации.

## ЛИТЕРАТУРА

- Рентгенография в физическом металловедении. Металлургиздат, 1961, с. 251.  
А. Тейлор. Рентгеновская металлография. Изд-во «Металлургия», 1965, гл. IX.  
Д. М. Хейкер, Л. С. Зевин. Рентгеновская дифрактометрия, Физматгиз, 1962.

## РАБОТА 26

### **АНАЛИЗ ТЕКСТУРЫ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ ОБРАТНЫХ ПОЛЮСНЫХ ФИГУР**

Для анализа текстур материалов с некубическими решетками удобно пользоваться методом обратных полюсных фигур. При этом не требуется применения большого числа стандартных гномостереографических проекций. Этот метод применяют и тогда, когда необходим анализ вероятности совпадения определенных кристаллографических и внешних направлений.

Обратная полюсная фигура представляет собой стандартную гномостереографическую проекцию кристаллитов данного вещества, на которой нормалям к кристаллографическим плоскостям приписывается вес. Вес определяется степенью совпадения этих нормалей с некоторым интересующим нас направлением в образце, например направлением деформации. Наиболее рациональным способом съемки для построения обратных полюсных фигур является съемка на дифрактометре с фокусировкой по Брэггу—Брентано и оценка текстуры относительно нормали к плоскости среза образца.

При фокусировке по Брэггу — Брентано в отражении участвуют только те кристаллиты, у которых отражающая плоскость параллельна плоскости среза или отклонена от нее на небольшие углы в пределах

телесного угла  $d\Omega$ , определяемого вертикальной и горизонтальной расходимостью первичного пучка. Тогда часть объема образца, которую занимают кристаллиты, имеющие нормали к плоскостям  $(hkl)$ , заключенную в пределах угла  $d\Omega$  вблизи нормали к плоскости среза образца, будет равна  $P \cdot \frac{d\Omega}{4\pi}$ , где  $P$  — вес нормали. Нормировку  $P$  определяют следующим образом:

$$\frac{1}{4\pi} \int P d\Omega = 1;$$

для бестекстурного образца  $P = \text{const}$

$$\frac{P}{4\pi} d\Omega = 1; P = 1.$$

В текстурованном образце при  $P > 1$  нормали преимущественно перпендикулярны к поверхности (или плоскости среза) образца, при  $P < 1$  — параллельны поверхности (плоскости среза).

Представим интенсивность отражения от плоскости  $(HKL)$  в виде трех множителей:  $P$  — вес нормали;  $c$  — постоянная для всех отражений данного образца величина, зависящая от интенсивности первичного пучка и степени совершенства кристаллов;  $Q_{(HKL)}$  — постоянная величина для данной линии  $(HKL)$  всех образцов, включающая структурный фактор, угловые множители интенсивности и т. д. Тогда интенсивности линии текстурованного образца  $I_{(HKL)}$  и нетекстурованного образца  $I'_{(HKL)}$  можно представить в следующем виде (с учетом нормировки  $P$ ):

$$I_{(HKL)} = cPQ; I'_{(HKL)} = c'Q;$$

$$P = \frac{I_{(HKL)}}{I'_{(HKL)}} \cdot \frac{c'}{c}.$$

Для нахождения  $c$  и  $c'$  проведем суммирование по всем отражениям:

$$\sum_{(HKL)} I_{(HKL)} = c \sum_{(HKL)} P_{(HKL)} Q_{(HKL)}; \sum_{(HKL)} I'_{(HKL)} = c' \sum_{(HKL)} Q_{(HKL)}.$$

Нормировки  $P$  для разных отражений различаются не больше, чем в несколько раз, поэтому можно принять, что

$$\sum_{(HKL)} P_{(HKL)} Q_{(HKL)} \approx \bar{P}_{(HKL)} \sum_{(HKL)} Q_{(HKL)},$$

где  $\bar{P}_{(HKL)} = 1$  по условиям нормировки. Поэтому

$$\frac{c'}{c} = \frac{\sum I_{(HKL)}}{\sum I'_{(HKL)}}.$$

Для определения статистического веса  $P_{(HKL)}$  следует измерить интенсивность отражений  $(HKL)$  и суммарную интенсивность всех отражений дифрактограмм, снятых с текстурованного и нетекстурованного образцов.

## Практическая часть

1. Выбрать условия съемки (плоскость среза текстурованного образца, режим работы дифрактометра для анализа интенсивностей, излучение).

2. Снять дифрактограмму нетекстурованного образца, проиндицировать отражения, определить интегральную интенсивность каждого отражения и суммарную интенсивность дифрагированного излучения по всем отражениям<sup>1</sup>. Результаты записать в столбцы 1—8 таблицы.

### РАСЧЕТ ДИФРАКТОГРАММ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ОБРАТНОЙ ПОЛЮСНОЙ ФИГУРЫ

Условия съемки . . . . .	Образец . . . . .
Эталон . . . . .	
Плоскость среза образца . . . . .	
Излучение . . . . .	
Нуль счетчика . . . . .	
Размер щелей, мм . . . . .	I . . . . ., II . . . . ., III . . . . .
Высота освещенной поверхности образца, мм . . . . .	
Скорость вращения счетчика . . . . .	
Режим съемки: напряжение, кв . . . . ., сила тока, ма . . . . .	
Постоянная интегрирования . . . . .	Масштаб дифрактограммы . . . . .

Эталонный образец					Табличные значения			Текстурованный образец	
№	$I'_{(HKL)}$	$2\theta_{\text{изм}}$	$2\theta_{\text{испр}}^*$	$\theta$	$d, \text{Å}$	$d, \text{Å}$	$HKL$	$I_{(HKL)}$	$P_{(HKL)}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

\* Исправлено на нуль счетчика.

3. Рассчитать дифрактограмму текстурованного образца. Для этого наложить дифрактограммы текстурованного и нетекстурованного образцов так, чтобы совпали точки, соответствующие нулевым значениям угла счетчика. Проверить совпадение всех линий на дифрактограммах и проиндицировать линии на дифрактограмме текстурованного образца. Замерить интенсивность всех линий, записать результаты в столбец 9 таблицы и подсчитать суммарную интенсивность всех отражений.

4. Рассчитать статистический вес  $P$  всех плоскостей, давших отражения на дифрактограмме; занести результаты расчета в столбец 10 таблицы.

<sup>1</sup> Если нетекстурованный образец получить трудно, можно снять текстурованный образец по трем взаимно перпендикулярным плоскостям среза и считать, что среднее значение интенсивности близко к интенсивности нетекстурованного образца.

5. Построить на кальке с помощью стандартной сетки гномостереографических проекций обратную полюсную фигуру, придавая нормальям вычисленный вес (0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; >3,0), обозначить области постоянного веса и определить характер текстуры.

Примерное задание. Проанализировать обратные полюсные фигуры образцов соединения  $\text{V}_2\text{Te}_3$ , полученные методом порошковой металлургии, после спекания, деформации экструзией и рекристаллизации.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Кудрявцев И. П. Текстуры в металлах и сплавах. Изд-во «Металлургия», 1965, с. 51—55.
- Хейкер Д. М., Зевин А. С. Рентгеновская дифрактометрия. Физматгиз, 1963.



# РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ

## РАЗДЕЛ I

### СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ ХОД РАСЧЕТА РЕНТГЕНОГРАММ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Как известно, уравнение Вульфа — Брэгга  $2d_{HKL} \sin \vartheta = n\lambda$  связывает три величины: межплоскостное расстояние  $d_{HKL}$ ; угол  $\vartheta$ , определяющий положение этих плоскостей относительно рентгеновских лучей, и  $\lambda$  — длину волны. Поскольку каждый кристалл характеризуется определенным дискретным рядом значений  $d_{HKL}$ , необходимым условием для получения ряда отражений на рентгенограмме является либо наличие непрерывного ряда длин волн, т. е. применение сплошного спектра рентгеновских лучей, либо непрерывное изменение ориентации кристалла относительно направления рентгеновских лучей определенной длины волны. В соответствии с этим основными методами рентгеновского анализа монокристалла являются метод Лауэ и метод вращающегося кристалла.

*Метод Лауэ, или метод неподвижного кристалла*, используют для определения ориентировки кристаллов, симметрии кристалла, а также для выявления некоторых дефектов кристаллической структуры.

*Метод вращающегося кристалла* и его видоизменения являются наиболее точными и универсальными при определении кристаллических структур.

Оптимальный размер образцов в направлении первичного пучка  $t = \frac{2}{\mu}$ , где  $\mu$  — коэффициент ослабления, при этом наилучшими являются условия регистрации тех отражений, которые наиболее сильно ослабляются при съемке «на просвет». Обычно поперечный размер кристалла при съемке рентгенограммы вращения, а также при прямой съемке лауэграммы составляет 0,1—0,5 мм.

#### РАБОТА 27

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРИЕНТИРОВКИ КРИСТАЛЛА ПО МЕТОДУ ЛАУЭ

[АТЛАС, 14—16]

Под определением ориентировки кристалла понимают определение положения его кристаллографических плоскостей и направлений

относительно внешних плоскостей и направлений (поверхность, плоскость разреза, ось роста и т. д.). Метод Лауэ — наиболее универсальный способ определения ориентировки кристаллов.

Ориентировку кубического кристалла всегда можно определить с помощью одной рентгенограммы; для определения ориентировки кристаллов средних и низших сингоний иногда приходится снимать несколько рентгенограмм при разных положениях кристалла относительно первичного пучка<sup>1</sup>.

## ПОЛУЧЕНИЕ РЕНТГЕНОГРАММ

Рентгенограммы, снятые по методу Лауэ — с неподвижного монокрystalла на неподвижную пленку в полихроматическом излучении, называют лауэграммами. Чаще всего лауэграммы снимают на плос-

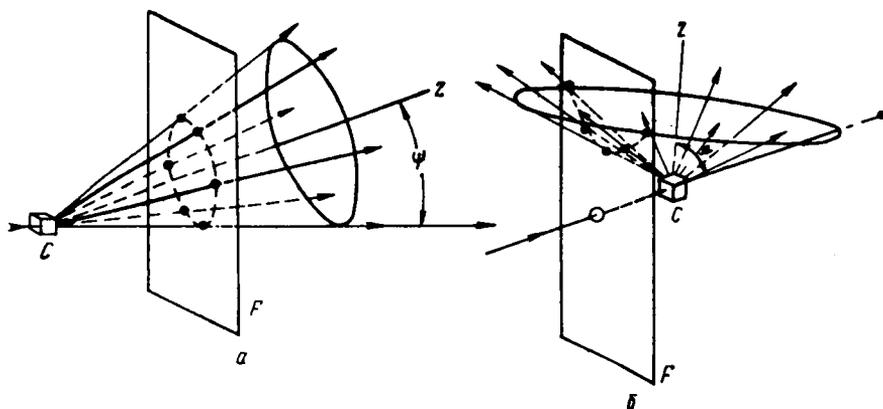


Рис. 105. Схемы съемки лауэграммы (а) и эпиграммы (б):

C — кристалл; F — пленка; z — ось зоны;  $\psi$  — угол наклона оси зоны к падающему пучку

кую пленку при прямом или обратном ее расположении (рис. 105); в последнем случае рентгенограммы называют эпиграммами. Как правило, эпиграммы<sup>2</sup> снимают при работе с крупными и сильно поглощающими кристаллами.

Пленку помещают в кассету и устанавливают перпендикулярно первичному пучку — оси диафрагмы. Размер диафрагмы составляет 0,5—1 мм. Образец крепят на гониометрической головке. Расстояние от образца до пленки 30—50 мм, размер пленки 100×100 мм. Если образец имеет плоский срез, то его устанавливают в камере таким образом, чтобы его плоская поверхность была перпендикулярна лучу (и параллельна пленке). Это делают с помощью осветителя, имеющегося в комплекте камеры РКСО: узкий пучок белого света направляют на плоскую поверхность кристалла, который поворачивается так, чтобы направление луча падающего совпадало с направлением луча отраженного. Для однозначного определения ориентировки кристалла относительно пленки необходимо нанести на нее прямую линию, па-

<sup>1</sup> См. подробнее в книге М. М. Уманского «Аппаратура для рентгеноструктурных исследований». Физматгиз, 1960.

<sup>2</sup> Для получения лауэвской картины в максимально возможном интервале углов от малых образцов, омываемых пучком рентгеновских лучей, или от прозрачных образцов иногда применяют съемку на пленку, изогнутую по цилиндрической поверхности, ось которой совпадает с вертикальной осью вращения гониометрической головки.

раллельную вертикальной или горизонтальной оси гониометрической головки (на кассете имеется аналогичный репер в виде тонкой поглощающей проволоки, оставляющей след на рентгенограмме).

При съемке лауэграмм используется сплошное рентгеновское излучение, например излучение от трубки с вольфрамовым анодом при напряжении 40—60 кВ<sup>1</sup>. Можно применять усиливающие экраны. Для уменьшения вуали от вторичного характеристического излучения целесообразно использование фильтра — алюминиевой фольги толщиной 0,1 мм. Первичный луч, прошедший сквозь образец, гасится свинцовой ловушкой с тонким дном, пропускающим ослабленный пучок, который дает пятно в центре лауэграммы, являющееся началом отсчета и соответствующим  $\vartheta = 0^\circ$ .

При съемке эпиграммы регистрируются отражения под углами  $\vartheta > 45^\circ$ , связанные в большинстве с волнами длиной 0,8—1,2 Å. Для уменьшения флюоресцентного рассеяния следует использовать трубки со сравнительно легкими анодами (медь, железо и т. д.) и рекомендуется работать, применяя относительно невысокие напряжения — 15—30 кВ в зависимости от объекта и анода трубки.

Ориентировки крупных кристаллов или отдельных зерен крупнозернистых образцов (шлифов) определяют с помощью эпиграмм.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРИЕНТРОВКИ КРИСТАЛЛА ПО ЛАУЭГРАММЕ

При съемке на просвет симметрия расположения пятен относительно центра рентгенограммы соответствует симметрии кристалла относительно оси или плоскости, совпадающей с направлением рентгеновского луча. Если, например, при съемке кристалла кубической сингонии рентгенограмма имеет симметрию оси четвертого порядка, то, очевидно, рентгеновский луч был параллелен оси куба [100]: симметрия оси третьего порядка указывает на параллельность луча оси октаэдра [111]. В общем случае ориентировка кристалла может быть случайной и пятна не будут давать симметричной картины. Но во всех случаях при прямой съемке они располагаются по эллипсам, проходящим через центр лауэграммы (рис. 105, а). Все пятна одного и того же эллипса возникают при отражении лучей от семейств плоскостей, принадлежащих к одной и той же зоне. Если ось зоны составит с направлением первичного луча угол в  $45^\circ$ , то максимумы будут расположены на параболе. Если этот угол будет больше  $45^\circ$  — то на гиперболе. При угле  $90^\circ$  максимумы будут расположены на прямой. Наиболее ясно выраженные эллипсы соответствуют зонам, оси которых имеют наименьшие индексы:  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 211 \rangle$  и т. д.

Для определения ориентировки кристалла следует построить гномостереографические проекции плоскостей, дающих отражения. Далее

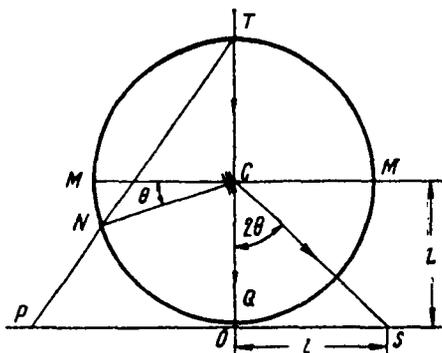


Рис. 106. Связь между положением интерференционных максимумов лауэграммы и гномостереографическими проекциями плоскостей, вызвавших интерференцию

<sup>1</sup> Можно пользоваться трубками с другими анодами, подобрав такой режим, чтобы интенсивность характеристического излучения была мала по отношению к интенсивности сплошного спектра.

необходимо выяснить принадлежность их к определенным зонам и провести индцирование. В результате можно определить углы между заданными (внешними) координатными осями и главными кристаллографическими направлениями в образце.

Существует связь между положением пятен лауэграммы и гномостереографическими проекциями соответствующих плоскостей.

Как видно из рис. 106, гномостереографическая проекция отражающей плоскости находится на диаметре круга проекции, проходящем через след соответствующего отраженного луча (по другую сторону от центрального пятна), и отстоит от основного круга проекции на угол  $\theta$ .

Из этой же схемы ясно, что  $\operatorname{tg} 2\theta = \frac{l}{L}$ , где  $l$  — расстояние от пятна лауэграммы до центра;  $L$  — расстояние от образца до пленки.

Индцирование пятен лауэграммы, а также нахождение стереографических проекций интересующих нас направлений проводят по стандартным сеткам.

## Практическая часть

### Съемка и замер рентгенограмм

1. Установить образец в желаемом положении по отношению к направлению луча и к кассете. Получив рентгенограмму, нанести на ней координатные отметки, согласованные с положением образца (ось  $z$  — направление первичного пучка лучей, оси  $x$  и  $y$  находятся в плоскости рентгенограммы параллельно ее краям).

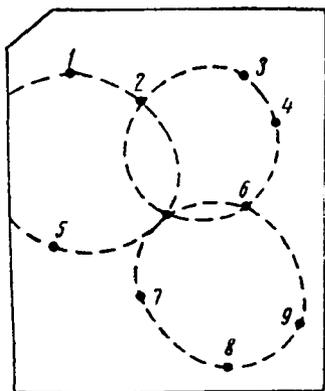


Рис. 107. Схема лауэграммы с девятью интерференционными максимумами, расположенными на трех эллипсах

Полезно срезать верхний правый (от образца) угол пленки, чтобы в случае необходимости опознать лицевую и обратную сторону пленки.

2. Пронумеровать пятна лауэграммы, выясняя их принадлежность к тем или иным эллипсам (рис. 107); измерить расстояния от пятен до центра  $l$  и рассчитать углы  $\theta$ .

Все данные вместе с оценкой интенсивности (сл., ср., С.) занести в таблицу (табл. 1).

Таблица 1

### РАСЧЕТ ЛАУЭГРАММЫ

Расстояние от образца до пленки  $L = \dots$  мм

Номер зоны	Номер пятна	Интенсивность $I$	$l$ , мм	$\operatorname{tg} 2\theta$	$\theta$	$(hkl)$	$[uvw]$
1	1 2						

Примечание.  $(hkl)$  — индексы отражающих плоскостей;  
 $[uvw]$  — индексы осей зон.

Построение гномостереографической проекции

3. Скопировать лауэграмму на кальку (основной круг проекций диаметром 200 мм) так, чтобы центральное пятно — след первичного пучка лучей, совпадало с центром круга проекций, пронумеровать ско-

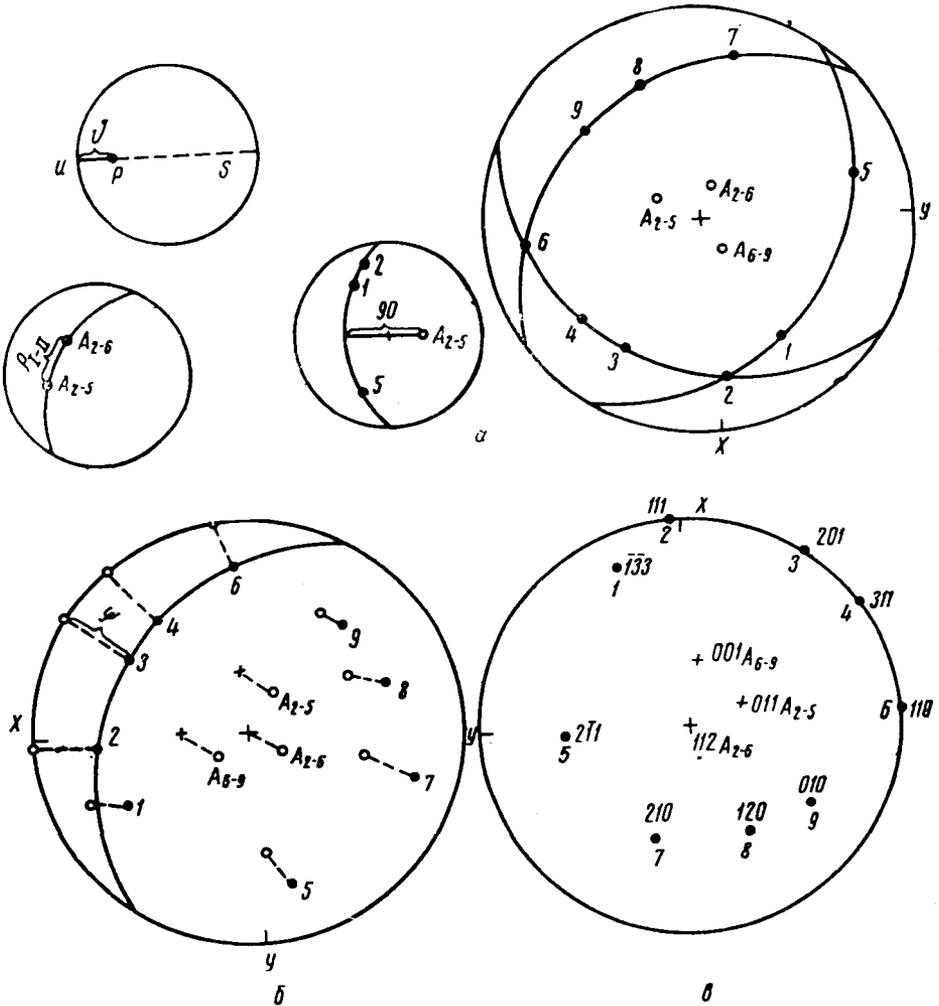


Рис. 108. Проекция, построенные по лауэграмме, изображенной на рис. 107:

а — гномостереографическая; б — после поворота одной из осей зон в вертикальное положение; в — проинцидированная после поворота по стандартной сетке

пированные пятна лауэграммы и отметить на кальке стереографические проекции внешних осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Следует копировать, по крайней мере, три четко выраженных эллипса.

4. Построить гномостереографические проекции плоскостей, давших отражение на лауэграмме. Для этого необходимо поочередно выводить каждое пятно лауэграммы на горизонтальный диаметр сетки Вульфа, вращая кальку так, чтобы центр сетки совпадал с центром круга проекций на кальке, и отсчитывать по этому диаметру соответствующий данному пятну угол  $\vartheta$  от основного круга со стороны, противоположной пятну  $S$  (рис. 108, а); полученные точки  $P$  (гномостерео-

графические проекции) следует пронумеровать по пятнам лауэграммы. Точки гномостереографической проекции, соответствующие пятнам одного эллипса (плоскостям одной зоны), должны находиться на одном меридиане. Меридианы необходимо провести с помощью сетки Вульфа.

### Индексирование пятен лауэграммы<sup>1</sup>

Индексы плоскостей, дающие отражения, и проекции важных кристаллографических направлений находят при помощи стандартных проекций (приложения 42 и 43). Выбор стандартных проекций определяется индексами осей зон, которые образуют эллипс на лауэграмме.

5. Найти оси зон, углы между осями зон, определить вероятные индексы осей зон. Для нахождения проекций оси зоны следует совместить меридиан зоны (2, 1, 5) на кальке с меридианом сетки Вульфа и отметить точку, отстоящую на него на  $90^\circ$  по горизонтальному диаметру к центру ( $A_{2-5}$ ). Для измерения угла между осями зон  $A_{2-5} - A_{2-5}$  (I—II);  $A_{2-5} - A_{6-9}$  (II—III);  $A_{2-5} - A_{6-9}$  (I—III)... следует попарно совместить их проекции с меридианом сетки Вульфа (рис. 108, а) и отчитать угол между проекциями осей зон по меридиану.

Вероятные индексы осей зон легко подобрать, зная углы между этими осями  $\rho_{I-II}$ ,  $\rho_{II-III}$  и т. д. и используя уравнения в приложении 2 (для кристаллов кубической сингонии можно использовать данные, приведенные в приложении 3).

6. Зная вероятные индексы осей зон, выбрать пару зон с наименьшими индексами  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  или  $\langle 112 \rangle$  осей и изменить плоскость проекции так, чтобы ось зоны, представленной наибольшим количеством плоскостей, вышла в центр круга проекций, а соответствующий зональный меридиан совпал с основным кругом проекций. При этом плоскостью проекции будет плоскость, перпендикулярная направлению оси зоны, т. е. одна из плоскостей (100), (110), (111) или (112), для которых обычно имеются стандартные проекции. Осью поворота должен быть диаметр, на который опирается соответствующий зоне меридиан, а угол поворота ( $\psi$ ) определится угловым расстоянием этого меридиана от большого круга. Если ось поворота совместить с вертикальным диаметром сетки Вульфа, то все точки проекции при повороте должны двигаться по широтам этой сетки на угол  $\psi$ .

В новую плоскость проекции переносят проекции всех отражающих плоскостей и осей зон и соответственно нумеруют (рис. 108, б).

7. Отобрать стандартные проекции, для которых индексы направления, перпендикулярного плоскости проекции (индексы точки в центре сетки), совпадают с вероятными индексами осей зон. Наложить кальку на одну из отобранных стандартных проекций так, чтобы проекции осей зон после поворота совместились с точками стандартной проекции, имеющими те индексы, которые предполагаются для осей зон. Поворотом кальки в пределах  $2-3^\circ$  попытаться совместить проекции отражающих плоскостей с точками стандартной сетки. При неудаче воспользоваться второй отобранной стандартной проекцией. После успешного совмещения проекций всех отражающих плоскостей с точками стандартной проекции их индексы и индексы осей зон списать со стандартной проекции в табл. 1 и на кальку (рис. 108). На кальке от-

<sup>1</sup> Описано для кубической сингонии. Если кристалл имеет иную симметрию, то соответственно изменяются стандартные сетки и уравнение для определения угла между осями зон.

метить также проекции важнейших кристаллографических направлений (куба, октаэдра, додекаэдра).

### Определение ориентировки

Последний этап работы — выяснение ориентировки кристалла — можно выполнять:

а) определением углов между внешними координатными осями ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) и кристаллографическими координатными направлениями  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$ ;

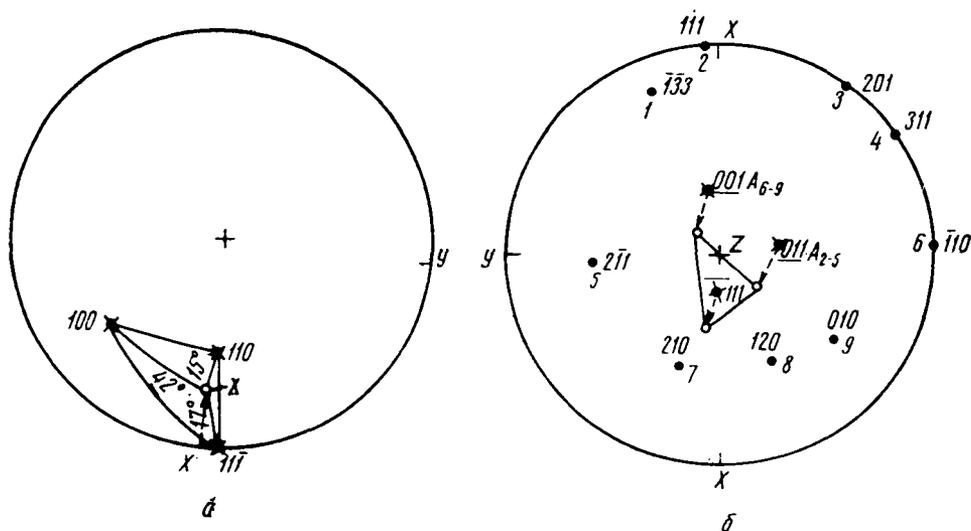


Рис. 109. Сферический треугольник ориентировки монокристалла, лауэграмма которого приведена на рис. 107:

а — ось  $x$  перенесена в новую проекцию; б — ось  $z$  осталась в первоначальной проекции

б) определением углов между направлением какой-либо оси образца (например, оси  $x$ ) и главными кристаллографическими направлениями  $[100]$ ,  $[110]$ ,  $[111]$ ;

в) определением кристаллографических индексов направлений, совпадающих (или близких) с заранее назначенным направлением в образце (например, с осью  $x$  образца).

При определении ориентировки следует иметь в виду, что проекции интересующих направлений находят по стандартной проекции, т.е. после поворота кристалла (новая плоскость проекций), а проекции координатных осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  остаются в первоначальной плоскости проекции. Поэтому при использовании первых двух способов необходимо с помощью сетки Вульфа совершить обратный поворот на угол  $\psi$ , т.е. перенести проекции интересующих кристаллографических направлений в первоначальную плоскость проекции.

Проекции направлений куба, додекаэдра и октаэдра переносят на кальку безотносительно к последовательности и знакам индексов так, чтобы направление внешней координатной оси оказалось внутри сферического треугольника, образованного дугами больших кругов, которые проходят через точки проекций кристаллографических направлений. Это дает наименьшие значения осевых углов (рис. 109). Углы между внешними осями и интересующими кристаллографическими на-

правлениями отсчитывают поочередно по их общим меридианам на сетке Вульфа; результаты записывают в таблице (табл. 2 или 3).

Таблица 2

УГЛЫ МЕЖДУ ОСЯМИ ОБРАЗЦА И КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИМИ ОСЯМИ

Оси	100	010	001
$x$			
$y$			
$z$			

Таблица 3

УГЛЫ ГЛАВНЫХ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ НАПРАВЛЕНИЙ С ОСЬЮ ОБРАЗЦА

Оси	100	110	111
$x$ ...			

Для определения ориентировки по третьему способу следует найти новую проекцию заданного направления (например, если  $x$ ) после поворота плоскости проекции (т.е. необходимо совершить поворот этого направления на угол  $\psi$ ). Кристаллографические индексы его определяются при совмещении проекции кристалла со стандартной проекцией.

*Установка кристалла в заданной ориентировке*

Если требуется установить кристалл так, чтобы заданное направление  $[uvw]$  совпало с направлением первичного пучка рентгеновских лучей, то с помощью стандартной сетки находят проекции направления  $[uvw]$  и поворачивают кристалл в два приема. Сначала поворотом кристалла вокруг оси  $z$  выводят направление  $[uvw]$  на плоскость  $xoz$ , а затем поворотом вокруг оси  $y$  устанавливают заданное направление вдоль оси  $z$ . Угол поворота вокруг оси  $z$  определяется по полярной сетке, а вокруг оси  $y$  — по сетке Вульфа (см. табл. 40 и 41 приложений).

Таблица 4

ДАнные для УСТАНОВКИ КРИСТАЛЛА в ЗАданном ПОЛОЖЕНИИ

$[uvw]$	ось $z$	ось $y$	Направление поворота <sup>1</sup>

<sup>1</sup> По часовой стрелке или против часовой стрелки.

Данные об углах заносят в табл. 4.

Данные об углах заносят в табл. 4.

Примерное задание.

1. Получить лауэграмму и определить кристаллографические индексы

направления, параллельного оси  $x$  монокристалльной проволоки алюминия.

2. По результатам расчета повернуть монокристалл для получения лауэграммы, ориентированной по заданной оси.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРИЕНТИРОВКИ КРИСТАЛЛА ПО ЭПИГРАММЕ**

Расположение пятен на рентгенограмме, снятой на отражение (эпиграмме), также связано с ориентировкой кристалла. На эпиграмме пятна от плоскостей, принадлежащих одной зоне, группируются не по эллипсам, а по гиперболам (см. рис. 105, б). В частном случае гиперболы вырождаются в прямые линии, проходящие через центр эпиграммы.



На рентгенограмме кубического кристалла четко выраженные гиперболы относятся к отражениям от плоскостей, которые принадлежат зонам  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 112 \rangle$ . Пересечениям гипербол соответствуют наиболее яркие пятна — отражения от плоскостей с малыми индексами. Для определения ориентировки необходимо построить гномостереографическую проекцию кристалла и совместить ее со стандартной сеткой. Связь между расположением пятен на эпиграмме и стереографическими проекциями нормалей к отражающим плоскостям

показана на рис. 110. Из этой схемы следует, что проекция нормали к отражающей плоскости расположена на линии, проходящей через центр

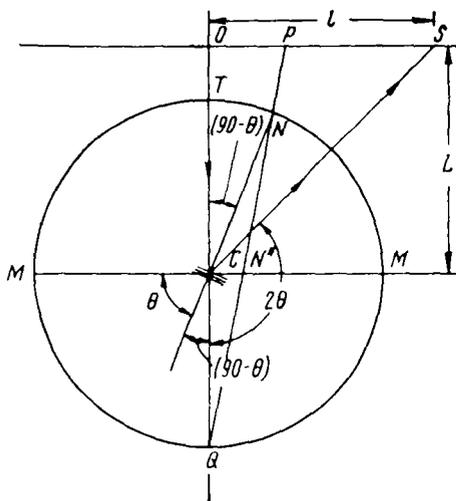


Рис. 110. Связь между положением интерференционных максимумов эпиграммы и гномостереографическими проекциями плоскостей, вызвавших интерференцию

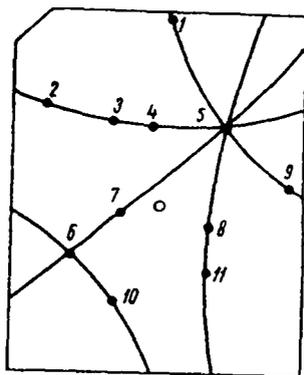


Рис. 111. Схема эпиграммы с 11 интерференционными максимумами, расположенными на пяти гиперболах

проекции (с которым совпадает след первичного луча) и через след отраженного луча, но в отличие от предыдущего случая находится по ту же сторону от центра, что и след отраженного луча. Поскольку нормаль по отношению к направлению первичного луча наклонена на угол  $90-\theta$ , ее проекцию легко найти, отложив угол  $90-\theta$  от центра проекции. Угол  $90-\theta$  определяется из соотношения  $\text{tg}(180-2\theta) = \frac{l}{L}$ , где  $l$  — расстояние от пятна лауэграммы до центра;  $L$  — расстояние от образца до пленки.

## Практическая часть

### Съемка и замер рентгенограмм

1. Укрепить кристалл или шлиф в гониометрической головке в желаемом положении. Срезать верхний правый от образца угол пленки, чтобы знать, какая сторона пленки обращена к образцу. Снять рентгенограмму.

2. Пронумеровать пятна эпиграммы, выявляя их принадлежность к зональным гиперболам (см. рис. 111). Измерить расстояния от пятен до центра и рассчитать углы  $90-\theta$  (табл. 5).

РАСЧЕТ ЭПИГРАММЫ  
 Расстояние от оси образца до пленки  $L = \dots \dots \dots$  мм

№ зоны	№ пятна	Интенсивность	$L$ , мм	$\text{tg}(180-2\theta)$	$90-\theta$	$(hkl)$	$[uvw]$
1	1 2						

$(hkl)$  — индексы отражающих плоскостей;  
 $[uvw]$  — индексы осей зон.

Построение гномостереографической проекции

3. Скопировать эпиграмму на кальку (круг проекции диаметром 200 мм) так, чтобы центр эпиграммы совпадал с центром круга про-

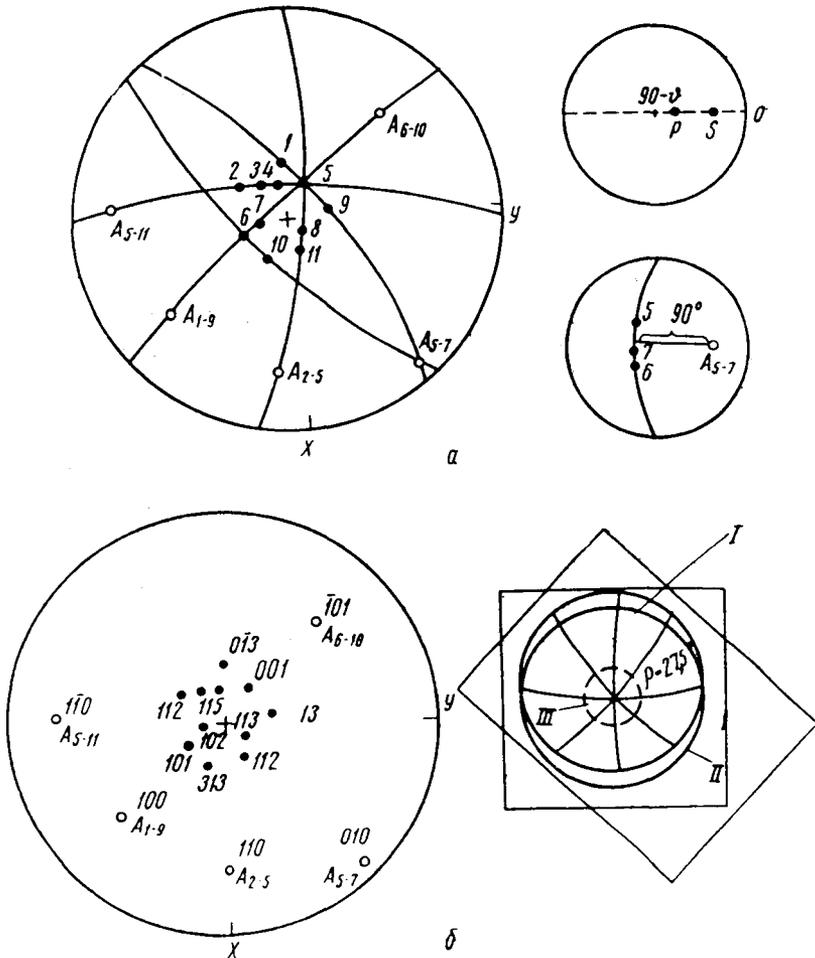


Рис. 112. Гномостереографическая проекция, построенная по эпиграмме, изображенной на рис. 111:

$a$  — построение проекций отражающих плоскостей и осей зон;  $b$  — индцирование по стандартной сетке методом смещения центров;  $I$  — проекция эпиграммы;  $II$  — стандартная сетка;  $III$  — область дозволленного смещения проекций

екции; пронумеровать пятна, отметить на кальке проекции внешних осей  $x$  и  $y$ .

Копировать следует, по крайней мере, три четко выраженные гиперболы. Желательно копировать гиперболы, пересекающиеся в интенсивном максимуме.

4. Построить гномостереографические проекции плоскостей, дающих отражение на эпиграмме. Для этого вывести поочередно каждое пятно на горизонтальный диаметр сетки Вульфа (вращая кальку центрально сетке) и, отсчитав по этому диаметру от центра проекции в сторону пятна угол  $90-\phi$ , нанести и пронумеровать соответственно пятну гномостереографическую проекцию отражающей плоскости. Гномостереографические проекции отражающих плоскостей одной зоны расположатся на одном меридиане (рис. 112, а).

#### *Индексирование пятен эпиграммы<sup>1</sup>*

Индексы плоскостей, дающие интерференционные максимумы на эпиграмме, и проекции важных кристаллографических направлений находят по стандартным проекциям. Выбор стандартных проекций определяется индексами осей зон, которые образуют гиперболы на эпиграмме, а само индексирование зон и максимумов можно проводить аналогично индексированию лауэграммы. Однако ввиду ограничения, накладываемого условиями съемки эпиграмм на значения угла  $\phi$  (угол  $\phi > 45^\circ$ ), гномостереографические проекции отражающих плоскостей находятся в центральной части круга проекций. Координатная сетка в этом районе линейно однородна, а поэтому двукратный поворот проекции, необходимый для приведения ее в стандартное положение, может быть заменен поворотом и смещением кальки с центра стандартной проекции до совмещения проекций отражающих плоскостей с точками стандартной сетки. Точность подобного «изменения плоскости проекций» остается удовлетворительной при смещениях, не превосходящих  $27,5^\circ$ . (Эта величина составляет максимальное угловое удаление направления с любыми рациональными индексами от одного из направлений, считающихся в кубическом кристалле главными: [100]; [110]; [111].) Поэтому индексирование отражающих плоскостей эпиграммы можно заведомо провести по одной из трех стандартных проекций: 100; 110; 111, на которые полезно нанести ограничивающий круг  $\rho = 27,5^\circ$ , а также проекции большого числа нормалей (до  $H^2 + K^2 + L^2 = 100$ ). Такие сетки приведены в приложениях 44 и 45.

5. Выявить на кальке ближайшую к центру эпиграммы гномостереографическую проекцию отражающей плоскости, которая принадлежит одновременно нескольким зонам (т.е. соответствует интенсивному максимуму эпиграммы, лежащему на пересечении нескольких гипербол). Совмещая эту проекцию с центром одной из стандартных сеток (соответствующей объемноцентрированной или гранцентрированной решетке), вращать кальку до совмещения всех гномостереографических проекций отражающих плоскостей с точками стандартной сетки. Если совмещения добиться невозможно, то следует повторить те же операции с другими сетками. После успешного совмещения индексы стандартной сетки, соответствующие проекциям отражающих плоскостей, записать в табл. 5. Отметить на кальке выходы главных направлений (рис. 112, б).

<sup>1</sup> См. примечание на стр. 198.

Определение ориентировки производят так же, как и в случае лауэграммы, полученной прямой съемкой.

Кристалл в заданной ориентировке устанавливают так же, как и при съемке на просвет.

Примерное задание.

1. Найти расположение главных осей в монокристалле алюминия (кремния или германия).
2. Определить взаимную разориентировку зерен в двухкристальном образце алюминия.
3. Определить текстуру в крупнокристаллическом образце литого сплава (ферросилиций, магнито и т. д.).

### ГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЭПИГРАММ И ЛАУЭГРАММ

Методики расчета эпиграмм обычно включают аналитический расчет брэгговских углов. Этот расчет может быть заменен графическим определением полярных координат нормалей к отражающим плоско-

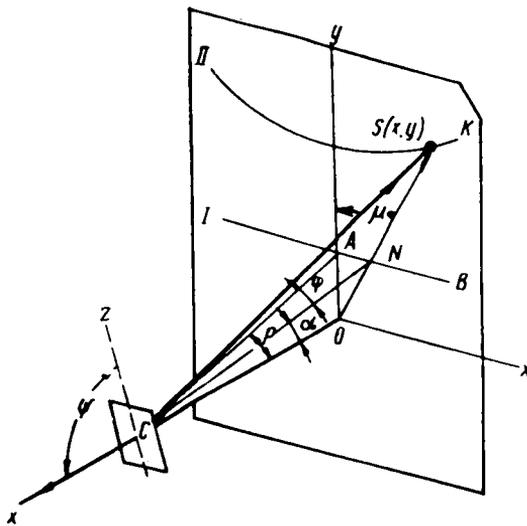


Рис. 113. Связь полярных координат нормали к отражающей плоскости с линейными координатами интерференционного максимума:

$$x = OK \sin \mu; \quad y = OK \cos \mu; \quad OK = OC \operatorname{tg} 2\theta;$$

$$\operatorname{tg} \mu = \frac{AN}{AO} = \frac{CA \operatorname{tg} \varphi}{CA \sin \rho} = \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\sin \rho};$$

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{NO}{OC} = \frac{AN}{\sin \mu} \frac{1}{CA \cos \rho} =$$

$$= \frac{CA \operatorname{tg} \varphi}{\sin \mu} \cdot \frac{1}{CA \cos \rho} = \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\sin \mu \cos \rho}.$$

стям  $\varphi$  и  $\rho$  из положения дифракционного максимума (т. е. его линейных координат  $x$  и  $y$ ). Полярные координаты  $\varphi$  и  $\rho$  нормали  $CA$  к отражающей плоскости ( $hkl$ ) могут быть вычислены из линейных координат  $x$  и  $y$  интерференционного максимума  $S$  эпиграммы (рис. 113), если известно расстояние от образца до пленки  $OC = L$ .

Заранее подсчитав для любых  $x$  и  $y$  соответствующие углы  $\varphi$  и  $\rho$  и построив их для определенного значения  $L$ , получим сетку Грейнингера, которая градуируется обычно, как и сетка Вульфа, через  $2^\circ$  (приложение 46а). Гиперболам, расположенным справа налево, соответствует определенное значение  $\rho$ , и каждая из них является геометрическим местом точек дифракционных максимумов от плоскостей тех зон, чьи оси наклонены к плоскости пленки под углом  $\rho$ ; гиперболы, идущие сверху вниз, соответствуют определенным значениям  $\varphi$ .

Для того чтобы установить положение оси зоны, не строя зоны, следует, совместив центр сетки Грейнингера с центром пленки, вра-

шать пленку до тех пор, пока интересующая зона не совместится с какой-нибудь из  $\rho$ -гипербол сетки Грейнингера. Система координат сетки составит при этом с системой координат пленки угол  $\epsilon$ , который можно будет отсчитать на лимбе транспорта. Значение  $\rho$  определится по сетке Грейнингера. Повернув кальку на сетке Вульфа на угол  $\epsilon$  в том же направлении и отложив  $\rho$  от центра, можно найти меридиан и ось зоны как точку, отстоящую от него на  $90^\circ$ . Ось зоны может

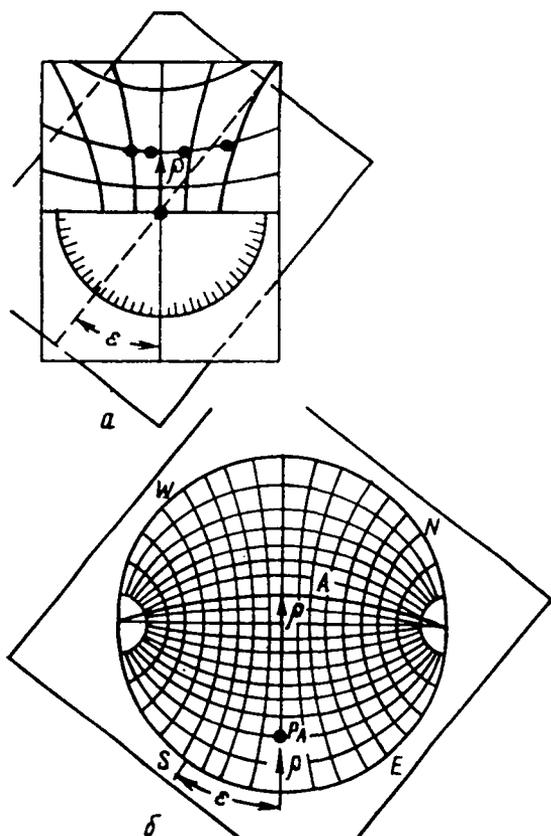


Рис. 114. Построение оси зоны по эпиграмме с помощью сетки Грейнингера:  
 а — отсчет по сетке Грейнингера; б — перенос проекции оси зоны на сетку Вульфа

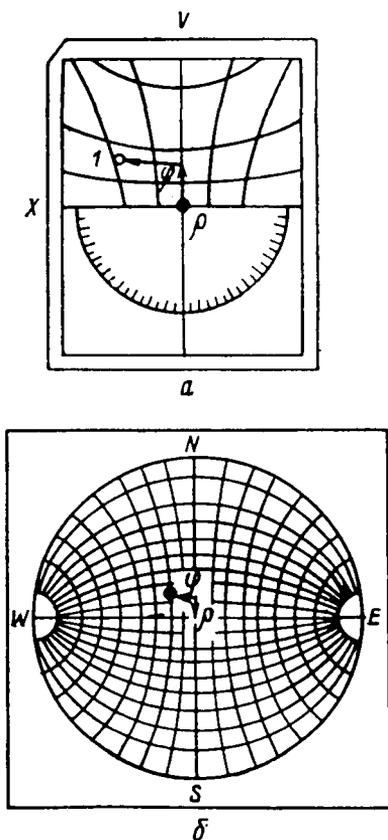


Рис. 115. Построение гномостереографических проекций отражающих плоскостей по эпиграмме с помощью сетки Грейнингера:

а — отсчет по сетке Грейнингера;  
 б — перенос проекции плоскости на сетку Вульфа

быть построена и непосредственно, если широту  $\rho$  зоны отложить от большого круга по диаметру (рис. 114).

Совмещая центр сетки Грейнингера с центром пленки и располагая сетку так, чтобы координатные оси сетки и пленки совпали, можно прочесть для каждого пятна эпиграммы соответствующие значения  $\phi$  и  $\rho$  и нанести гномостереографическую проекцию плоскости, дающей отражение на кальку, пользуясь сеткой Вульфа (рис. 115).

Отсчеты полярных координат проводят с внешней стороны сферы проекций, поэтому совмещать с сеткой Грейнингера следует обратную сторону пленки. Пленка должна укладываться на негатоскоп так, чтобы срезанный правый верхний угол пленки расположился слева ввер-

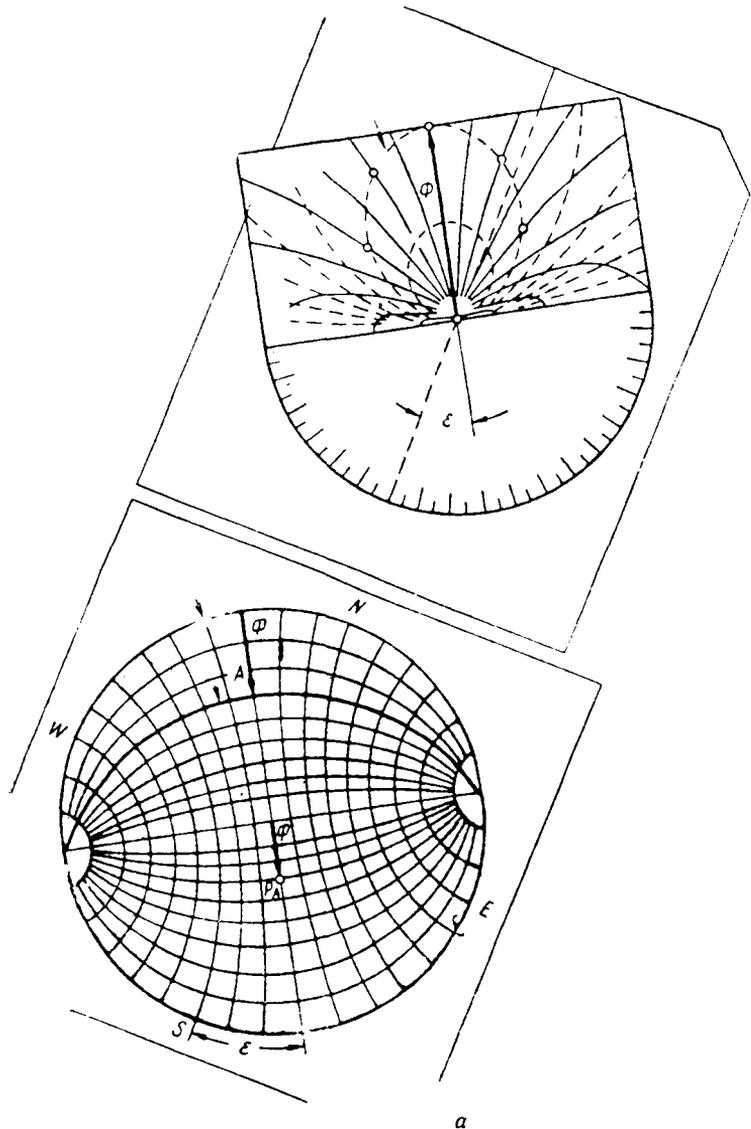
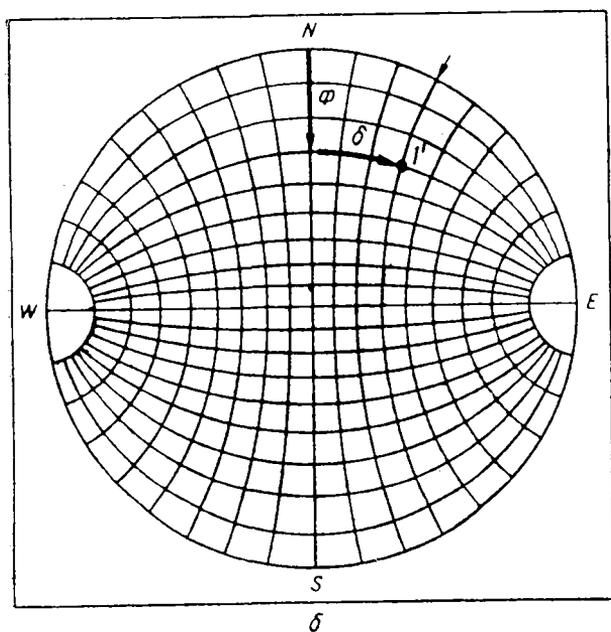
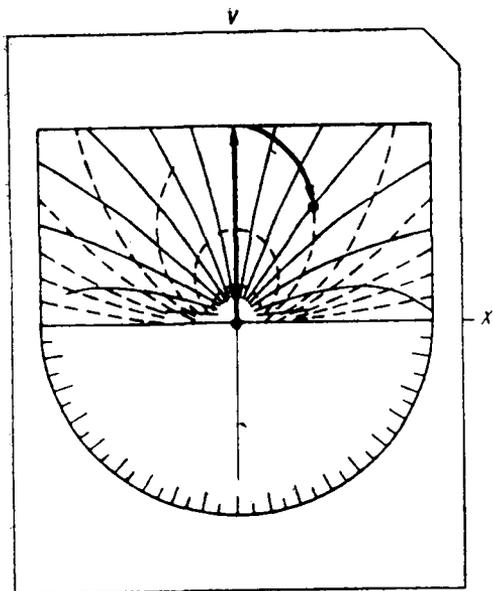


Рис. 116. Построение оси зоны (а) и гномостереографической проекции отражающей плоскости (б) с помощью сетки Леонгардта

ху. Поскольку гипербола  $\varphi=0$  занимает на сетке Грейнингера вертикальное положение, целесообразно располагать сетку Вульфа так, чтобы полюсы ее находились по горизонтали.

Аналогично сетке Грейнингера может быть построена сетка Леонгардта, пригодная для графического определения полярных координат нормалей к отражающим плоскостям  $\varphi$  и  $\rho$  из положения дифракционных максимумов с теми же индексами.

Сетка Леонгардта (приложение 466) представляет серию эллипсов постоянного азимута, проведенных через  $10^\circ$  (пунктирные линии сет-



ки), наложенную на серию кривых постоянной широты, проведенных так же через  $10^\circ$  (сплошные линии сетки). Транспортир нижней части сетки измеряет, так же как и в сетке Грейнингера, поворот плоскости проекций.

Для определения оси зоны достаточно наложить сетку Леонгардта на эллипс зоны, отметить угол поворота от оси пленки, повернуть кальку на соответствующий угол, нанести зону согласно с азимутом эллипса и по общему правилу нанести ось зоны (рис. 116, а). При необходимости можно переносить каждый интерференционный максимум на





когда нужная плоскость выйдет в отражающее положение, счетчик зафиксирует дифрагированный луч максимальной интенсивности. Нормаль к плоскости ( $hkl$ ) при этом будет лежать в одной плоскости с лучами падающим и отраженным (в горизонтальной плоскости), а угол отклонения  $\beta$  будет равен разности теоретического угла  $\vartheta$  и фактического угла  $\vartheta'$  в отражающем положении  $HKL$ , определяемого как половина угла между направлением падающего луча и плоскостью среза. Обычно измерения проводят при движении образца в двух направлениях — от меньших углов к большим и от больших к меньшим, а в качестве угла отклонения берут среднее значение  $\bar{\beta}$ . Точность определения ориентировки может быть доведена до 2—5'.

## РАБОТА 28

### РАСЧЕТ РЕНТГЕНОГРАММ ВРАЩЕНИЯ (ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРИОДОВ ИДЕНТИЧНОСТИ И ТИПА РЕШЕТКИ БРАВЭ)

(АТЛАС, 17)

#### УСЛОВИЯ СЪЕМКИ РЕНТГЕНОГРАММЫ ВРАЩЕНИЯ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ В РАСПОЛОЖЕНИИ ОТРАЖЕНИЙ

Для получения рентгенограммы вращения используют характеристическое излучение. Образец (монокристалл) устанавливают обычно в цилиндрической камере так, чтобы определенное кристаллографическое направление  $[uvw]$  было параллельно оси вращения образца (рис. 118). В случае, когда образец совершает неполное вращение или колебание в пределах некоторого угла (5—15°), получают так называемые рентгенограммы колебания или качания. Непрерывное изменение угла между первичным лучом и разными кристаллографическими плоскостями приводит к возникновению большого числа интерференционных пятен.

Характерное расположение пятен на пленке возникает тогда, когда ось вращения совпадает с кристаллографическим направлением, имеющим малые индексы, т. е. направлением с малым периодом идентичности. При этом на развернутой рентгенограмме легко выделить группы пятен, расположенные вдоль параллельных между собой прямых линий. Эти линии называются слоевыми. Их расположение определяют из условия Лауэ:

$$I(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = n\lambda. \quad (1)$$

Если первичный луч перпендикулярен оси вращения ( $\alpha_0 = 90^\circ$ ), то

$$\cos \alpha = \frac{n\lambda}{I}, \quad (2)$$

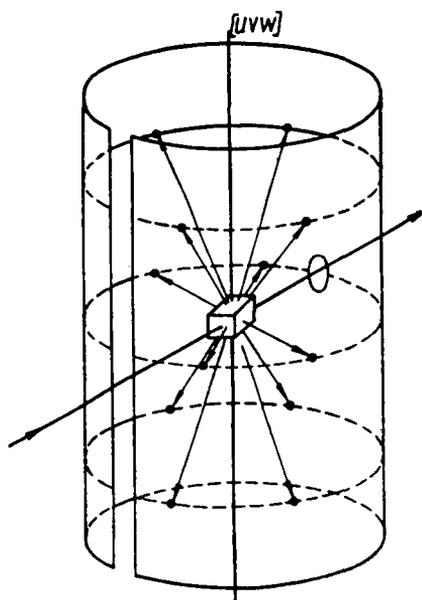


Рис. 118. Схема съемки вращающегося кристалла на цилиндрическую пленку, коаксиальную оси вращения

где  $I$  — период идентичности вдоль оси вращения  $[uvw]$ ;  
 $\alpha$  — угол между осью  $[uvw]$  и интерференционным лучом;  
 $\lambda$  — длина волны;  
 $n$  — порядок интерференции.

Слоевые линии образуются интерференционными лучами, идущими по образующим конуса с углом при вершине  $2\alpha$ . Заменяв угол  $\alpha$  дополнительным углом  $\mu = 90^\circ - \alpha$ , вместо уравнения (2) получим

$$I = \frac{n\lambda}{\sin \mu_n}. \quad (3)$$

Если расстояние между  $n$ -й слоевой линией и нулевой (экваториальной) слоевой линией равно  $l_n$ , то

$$\operatorname{tg} \mu_n = \frac{l_n}{R},$$

где  $R$  — радиус камеры.

Индексы отражений, располагающихся вдоль одной слоевой линии, связаны с индексами оси вращения уравнением

$$Hu + Kv + Lw = n. \quad (4)$$

Если, например, ось вращения совпадает с направлением  $[001]$ , все отражения данной слоевой линии имеют один общий индекс  $L$ , равный номеру слоевой линии  $L = n$ .

В случае ортогональной обратной решетки наблюдается группирование пятен по кривым, пересекающим горизонтальные слоевые линии (слоевые линии II рода).

Происхождение слоевых линий I и II рода становится понятным при использовании представлений об обратной решетке и сфере отражения. Эти представления существенно облегчают индексирование рентгенограммы.

**Построение сферы отражения.** Для построения следует отложить в направлении, противоположном направлению распространения первичного пучка рентгеновских лучей  $\vec{s}_0$ , отрезок длиной  $1/\lambda$  от начала координат обратной решетки т. 0 и с центром в этой точке ( $P$ ) построить сферу (рис. 119). Отраженные лучи будут распространяться по направлениям от центра сферы отражения к узлам обратной решетки, попадающим на сферу отражения. Сфера с центром в начале обратной решетки и радиусом  $2/\lambda$  (сфера «ограничения») ограничивает область обратной решетки, в которой находятся узлы с радиусами

$$|r_{HKL}^*| = \frac{1}{d_{HKL}} \leq \frac{2}{\lambda}; \text{ при длине волны } \lambda \text{ дифракция от плоскостей}$$

с меньшими межплоскостными расстояниями в принципе невозможна. При данной ориентировке кристалла относительно первичного пучка

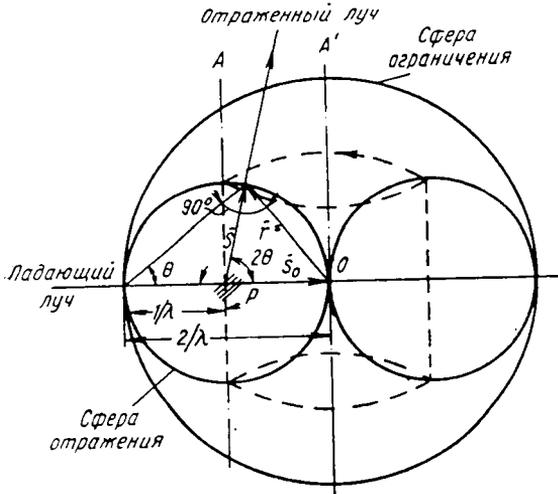


Рис. 119. Область обратной решетки, участвующая в формировании дифракционной картины при съемке рентгенограммы вращения:

$PA$  — ось вращения кристалла;  $OA'$  — ось вращения обратной решетки

рентгеновских лучей сферу отражения пересекают не все узлы обратной решетки, находящиеся в пределах сферы ограничения, а только те, которые лежат внутри тора, вырезаемого сферой отражения из сферы ограничения при вращении сферы отражения вокруг оси  $OA'$ . Пересечение узлов обратной решетки со сферой отражения при вращении соответствует появлению большого количества рефлексов на рентгенограмме. Из рис. 120, а видно, что узлы обратной решетки, находящиеся на плоскостях обратной решетки, перпендикулярных оси вращения, пересекают сферу по широтным линиям. Эти линии проектируются лучами, идущими из центра сферы и образующими на пленке слоыевые линии I рода. Слоевые линии II рода (рис. 120, б) связаны с узлами обратной решетки, равноудаленными от оси вращения обратной решетки, т. е. с узлами, расположенными на прямых, параллельных

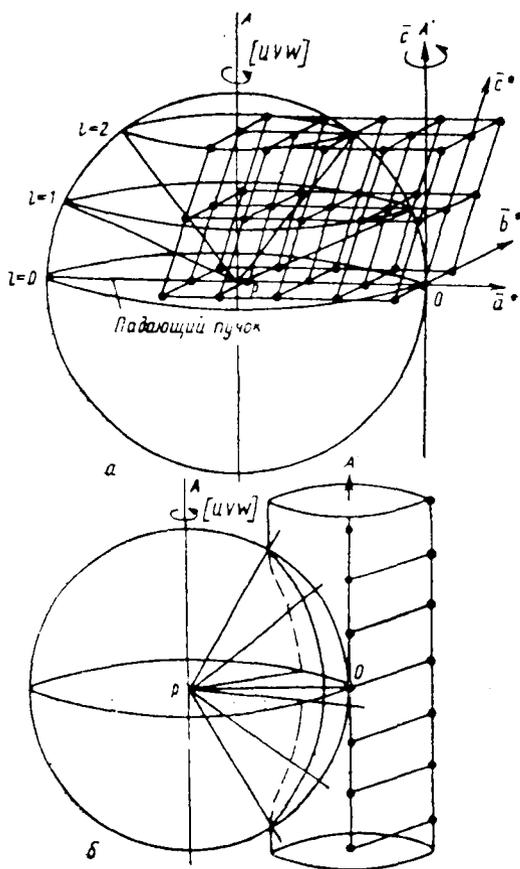


Рис. 120. Происхождение слоевых линий:  
а — I рода; б — II рода

оси вращения. Например, если ось вращения кристалла совпадает с направлением координатной оси  $[001]$ , а следовательно, с направлением  $L$  в обратной решетке, то эти узлы имеют одинаковые координаты  $H$  и  $K$ . Из рис. 120 следует, что пятна на рентгенограмме вращения являются своеобразной проекцией узлов обратной решетки. Задача расшифровки рентгенограммы вращения сводится к отождествлению пятен на пленке или точек на сфере отражения с узлами обратной решетки. Такое отождествление точек удобно проводить в цилиндрической системе координат (рис. 121).

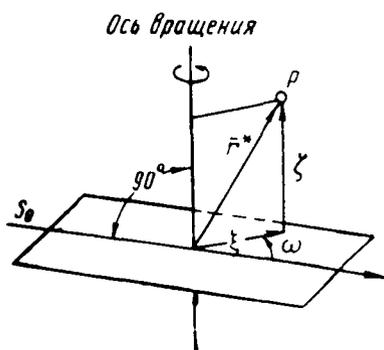


Рис. 121. Цилиндрические координаты

оси вращения. Например, если ось вращения кристалла совпадает с направлением координатной оси  $[001]$ , а следовательно, с направлением  $L$  в обратной решетке, то эти узлы имеют одинаковые координаты  $H$  и  $K$ .

Из рис. 120 следует, что пятна на рентгенограмме вращения являются своеобразной проекцией узлов обратной решетки. Задача расшифровки рентгенограммы вращения сводится к отождествлению пятен на пленке или точек на сфере отражения с узлами обратной решетки. Такое отождествление точек удобно проводить в цилиндрической системе координат (рис. 121).

Вектор  $\bar{r}^*$  определяется равенством

$$\bar{r}^* = \bar{\xi} + \bar{\zeta}, \quad (5)$$

где  $\bar{\xi}$  — горизонтальная, а  $\bar{\zeta}$  — вертикальная проекции вектора  $\bar{r}^*$ .

Абсолютную величину вектора  $\vec{r}^*$  определяют следующим образом:

$$|\vec{r}^{*2}| = \xi^2 + \zeta^2. \quad (6)$$

Кроме величин  $\xi$  и  $\zeta$ , необходимо задать и азимутальный угол  $\omega$  между направлением первичного пучка  $\vec{s}_0$  и направлением  $\xi$ .

Если для определения положения пятен на рентгенограмме пользоваться ортогональными координатами, принимая за ось  $x$  направление вдоль экваториальной линии от центрального пятна, а за ось  $y$  направление, параллельное оси камеры (рис. 122, 123), то для цилиндрической камеры радиусом

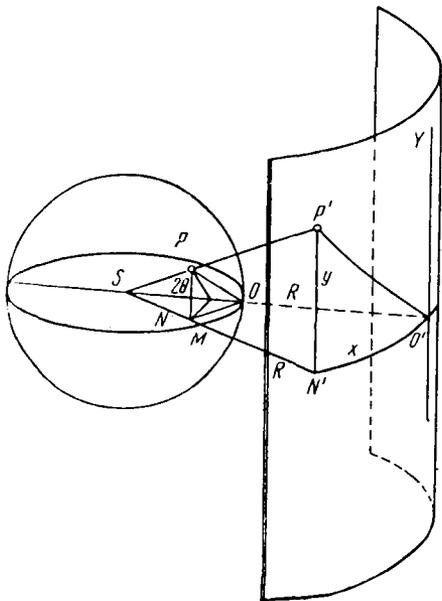


Рис. 122. Связь цилиндрических и декартовых координат интерференционного максимума

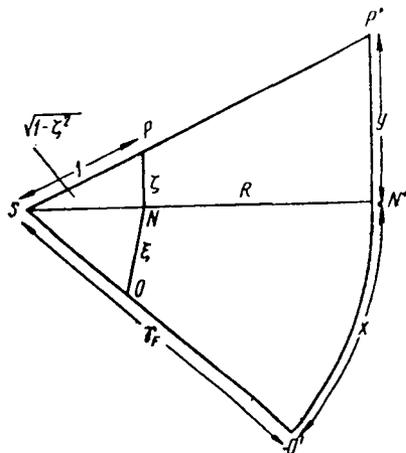


Рис. 123. Развертка цилиндрических координат в их связи с декартовыми

$R$  цилиндрические координаты  $\xi$  и  $\zeta$  связаны с координатами  $x$  и  $y$  формулами:

$$\xi = \sqrt{\frac{2 + \zeta^2 - 2\sqrt{1 - \zeta^2} \cdot \cos \frac{360}{2\pi R} x}{1 + \zeta^2}}; \quad (7)$$

$$\zeta = \frac{y}{\sqrt{R^2 + y^2}}. \quad (8)$$

Для нулевой слоевой линии

$$\xi = \sqrt{2 \left(1 - \cos \frac{360}{2\pi R} \cdot x\right)},$$

$$\zeta = 0.$$

Однако аналитический расчет цилиндрических координат обратной решетки ( $\xi$ ;  $\zeta$ ) из положений пятен на пленке ( $x$ ;  $y$ ) требует большой затраты времени. Поэтому обычно пользуются специальными сетками, предложенными Берналом. Сетка Бернала позволяет для каждой точки рентгенограммы найти соответствующие координаты  $\xi$  и  $\zeta$ . Эта сетка (приложение 46) представляет собой две системы линий, соответствующих постоянным значениям  $\xi$  и  $\zeta$  и проведенным че-

рез каждую десятую долю масштаба обратной решетки при определенном расстоянии от образца до пленки — цилиндрической или плоской. Значение  $\zeta$  изменяется от  $-1$  до  $+1$  (диаметр сферы отражения), а значение  $\xi$  изменяется от  $-2$  до  $+2$  (удвоенный диаметр сферы отражения). Конфигурация линий постоянного  $\xi$  и  $\zeta$  на сетке Бернала определяется проекцией на цилиндрическую пленку соответствующих линий на поверхности сферы отражения.

При практической работе удобно накладывать на рентгенограмму сетку, нанесенную на прозрачный материал (калька, фотопленка или пластинка), и рассматривать их на негатоскопе.

Период идентичности вдоль оси вращения  $[u \ v \ w]$  определяется из координаты  $\zeta_n$   $n$ -слоевой линии:

$$I_{uvw} = \lambda \cdot \frac{n}{\zeta_n} \quad (9)$$

Для получения хорошей рентгенограммы необходимо установить образец так, чтобы ось вращения совпала с определенным, заранее заданным кристаллографическим направлением. Этими направлениями могут быть направления  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 010 \rangle$  и  $\langle 001 \rangle$  (для определения размеров элементарной ячейки), а также  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$  (для определения периода идентичности и установления решетки Бравэ).

Установку кристалла осуществляют с помощью гониометрической головки оптическим (при наличии правильной огранки) или рентгеновским (съемкой рентгенограммы по Лауэ) методами.

Размеры элементарной ячейки определяют в общем случае по трем рентгенограммам, снятым при вращении кристалла вокруг кристаллографических координатных осей.

Для кубических кристаллов ( $a=b=c$ ) достаточно снять одну рентгенограмму. Для кристаллов тетрагональной и гексагональной сингонии необходимы две рентгенограммы: одна при вращении вокруг оси  $a$  (или  $b$ ), а другая — вокруг  $c$ . Окончательный выбор ячейки и установление размещения атомов в ячейке проводят при последующем индцировании рентгенограмм.

Для определения типа решетки Браве следует сравнить значение периода идентичности вдоль направления  $[100]$  и направлений  $[110]$  и  $[111]$ . Соотношение между этими периодами для кубической сингонии следующее:

Периоды идентичности . . . . .	$I_{110}$	$I_{111}$
$P$ (примитивная) . . . . .	$I_{100} \sqrt{2}$	$I_{100} \sqrt{3}$
$I$ (о. ц. к.) . . . . .	$I_{100} \sqrt{2}$	$I_{100} \frac{\sqrt{3}}{2}$
$F$ (г. ц. к.) . . . . .	$I_{100} \frac{\sqrt{2}}{2}$	$I_{100} \sqrt{3}$

Подобные соотношения легко получить и для кристаллов других сингоний, если известны размеры элементарной ячейки кристалла.

Вывод о типе решетки Браве следует согласовать с определением числа частиц (атомов или молекул), содержащихся в элементарной ячейке. Это определение проводят по формуле (см. работу № 7)

$$N = \frac{\rho V}{Mm} \quad (10)$$

## Практическая часть

### 1. Записать исходные данные для расчета:

образец . . . . .  
 камера . . . . .  
 ось вращения (колебания) . . . . .  
 угол вращения (колебания) . . . . .  
 излучение . . . . .

$$\lambda_{K_{\alpha_{\text{ср}}}} = \dots\dots$$

$$\lambda_{K_{\beta}} = \dots\dots$$

2. После внимательного рассмотрения рентгенограммы на негатоскопе выделить слоевые линии I рода. Следует учесть, что при использовании немонохроматизированного излучения или при съемке без селективно поглощающего фильтра наряду с отражениями  $K_{\alpha}$ -лучей на рентгенограмме будут и отражения  $K_{\beta}$ -лучей. Эти отражения также образуют слоевые линии, повторяющие по расположению пятен  $\alpha$ -слоевые линии, но расположенные на другом уровне. Отмеченное справедливо для всех слоевых линий, кроме

Таблица 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРИОДА ИДЕНТИЧНОСТИ  
 ВДОЛЬ ОСИ [uvw]

$n$	1	-1	2	-2	3	-3
$\xi$						
$\xi_{\text{ср}}$						
I						
$I_{\text{ср}}$						

нулевой, на которой будут находиться и  $\alpha$ - и  $\beta$ -отражения. Последние отделяются обычным способом (см. работу 6). Пронумеровать слоевые линии:  $n=0, +1, -1, +2, -2, +3, -3$  и т. д.

3. Наложить на рентгенограмму сетку Бернала, соответствующую диаметру камеры<sup>1</sup>. Совместить линию сетки  $\xi=0$  с нулевой слоевой линией, а точку  $\xi=0$  — с центром рентгенограммы (следом первичного пучка).

4. Определить координаты  $\xi$  всех  $\alpha$ -слоевых линий рентгенограммы. Рассчитать значения

периода идентичности по формуле (12).

Результаты измерений и расчета записать в табл. 1.

5. Определить тип решетки Бравэ.

## ИНДИЦИРОВАНИЕ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫХ МАКСИМУМОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИФРАКЦИОННОЙ ГРУППЫ ПО ИМЕЮЩИМСЯ ИНДЕКСАМ ИНТЕРФЕРЕНЦИИ

### Определение пространственной группы

Исследование симметрии кристалла начинают с определения его дифракционного класса с помощью анализа симметрии лауэграмм. Дифракционная симметрия удовлетворяет следующим условиям: 1) свя-

<sup>1</sup> В приложении 46 дана сетка для цилиндрической камеры с  $D_{\kappa}=86$  мм. Эту сетку можно использовать при расчете рентгенограмм, полученных в цилиндрических камерах другого диаметра, применяя светопроекционное устройство (расстояние от точки  $\xi=+2$  до  $\xi=-2$  должно быть равно  $\pi D_{\kappa}$ ).

занные операциями симметрии семейства плоскостей отражают рентгеновские лучи при одинаковых углах  $\theta$ , 2) отраженные этими семействами лучи обладают одинаковой интенсивностью.

Дифракционная симметрия кристалла выше, чем его точечная группа. Для кристаллов в области выполнения закона centrosимметричности (закона Фриделя<sup>1)</sup>) дифракционная группа равна точечной группе плюс центр инверсии и равнодействующие элементы симметрии. В приложении 47 показано распределение точечных групп по дифракционным классам.

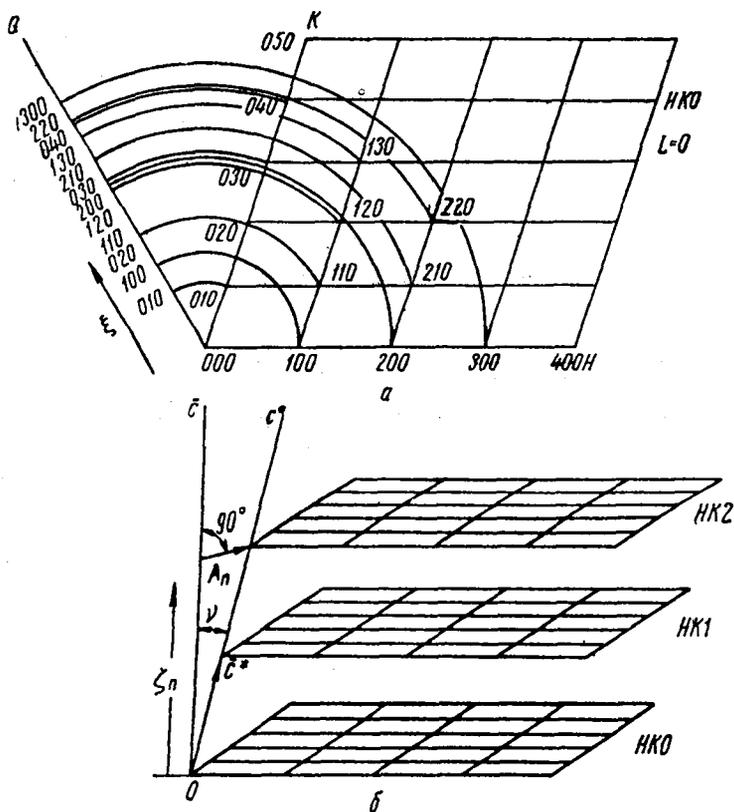


Рис. 124. Индексирование рентгенограммы вращения с помощью обратной решетки:

*a* — индексирование нулевой слоевой линии ( $L=0$ ); *b* — ось *c* не перпендикулярна координатной плоскости обратной решетки

После того как дифракционный класс кристалла выяснен, определяют тип решетки, размеры ячейки и число атомов или молекул, входящих на одну элементарную ячейку.

Затем анализируют ячейку Бравэ, оси кристалла выбирают таким образом, чтобы объем элементарного параллелепипеда был минимальным.

Дифракционную группу определяют с помощью анализа поля индексов интерференций, получаемых на рентгенограмме вращения.

Индексирование обычно проводят для рентгенограмм, полученных при вращении вокруг координатной кристаллографической оси ( $\bar{a}$ ,  $\bar{b}$

<sup>1</sup> Вне области аномального рассеяния рентгеновских лучей.

или  $\bar{c}$ ). В таких случаях индекс отражения, соответствующий этой оси, равен номеру слоевой линии, на которой расположено данное пятно рентгенограммы. Для рентгенограммы, снятой при вращении кристалла, например вокруг оси  $\bar{c}$ , индексы отражения всех пятен нулевой слоевой линии будут  $HK0$ , первой слоевой линии —  $HK1$ , второй —  $HK2$  и т. д.

Для определения индексов отражения всех пятен рентгенограммы достаточно построить одну узловую плоскость (в данном случае  $HK$ ).

Для построения узловой плоскости обратной решетки необходимо определить размеры элементарной ячейки обратной решетки. При известных размерах элементарной ячейки кристалла ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ) значения  $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$  определяют по формулам, приведенным в табл. 6 приложений. Затем графически сравнивают координаты  $\xi$  пятен рентгенограммы и узлов обратной решетки (рис. 124). Это сравнение можно провести аналитически, вычисляя значения  $\xi$  и  $\zeta$  для разных  $HKL$ . В простейшем случае ортогональной решетки при вращении вокруг оси  $c$

$$\zeta_c = Lc^*; \quad (11)$$

$$\xi = \sqrt{H^2 a^{*2} + K^2 b^{*2}}. \quad (12)$$

Для кристаллов, иначе ориентированных или принадлежащих к низкой симметрии, формулы усложняются. Ввиду большой трудоемкости применение аналитических методов нецелесообразно.

*Определение пространственной группы* из индексов интерференций по закону погасания не всегда приводит к единственному решению, так как, во-первых, отсутствие или наличие центра инверсии по дифракционной картине не устанавливается, а, во-вторых, элементы симметрии, лишённые трансляции, не оказывают никакого влияния на индексы интерференции. Поэтому 230 пространственных групп могут быть разделены по законам погасаний на 120 дифракционных групп, из которых 59 содержат по одной пространственной группе, а 61 — по несколько пространственных групп.

Выбор пространственной группы внутри дифракционной группы проводят не по анализу симметрии рентгенограмм, а с помощью изучения анизотропии физических свойств исследуемого кристалла; кроме того, однозначные результаты можно получить, проанализировав интенсивности отражений и построив распределение электронной плотности.

Законы погасаний, приведенные в приложении 4; подразделяют на следующие виды: а) интегральные, обязательные для любых плоскостей решетки, определяемые базисом Бравэ; б) зональные — распространяющиеся на плоскости решетки, принадлежащие зонам с координатными или диагональными осями и вызванные плоскостями скользящего отражения; в) сериальные, распространяющиеся на координатные и диагональные плоскости, вызываемые винтовыми осями.

Анализируя индексы, следует иметь в виду, что наличие какой-либо интегральной закономерности погасаний может включать определенные сериальные или зональные закономерности. Например, объемноцентрированная ячейка Бравэ  $I$  требует для любых плоскостей закономерности  $H+K+L=2$ , что включает в себя и условия  $H+K=2n$  при  $L=0$ , и, таким образом, пространственные группы  $Im\bar{m}$ ,  $I222$ ,  $I2_12_12_1$  окажутся неразличимыми по рентгеновским данным. Подобно этому зональные закономерности автоматически включают в себя и сериальные.

Практически при анализе индексов сначала проверяют наличие или отсутствие интегральных закономерностей и, только установив их, рас-



смаатривают, нет ли дополнительных зональных и сериальных закономерностей.

Чтобы не ошибиться, лучше проводить анализ не по отсутствующим, а по присутствующим индексам интерференции.

Если в исследуемом кристалле атомы занимают положения, не общие с тремя степенями свободы, а частные — без степеней свободы, то иногда возможны дополнительные компенсационные погасания, характер которых для каждой правильной системы точек и пространственной группы указан в International Tables for Determination of Crystalstructures, v. 1, Cambridge, 1952; v. 2, Cambridge, 1956.

### Практическая часть

1. Определить дифракционный класс симметрии. Для этого проанализировать набор лауэграмм, снятых вдоль главных направлений кристалла и нормально к этим направлениям. Кроме дифракционного класса кристалла, установить его сингонию и возможные точечные группы.

2. Определить периоды идентичности так, как описано в первой части работы (пункты 1—4).

3. Проиндексировать рентгенограммы вращения:

а) пронумеровать пятна каждой слоевой линии начиная от центрального вправо (со знаком «плюс») и влево (со знаком «минус»);

б) определить координату  $\xi$  всех точек рентгенограммы, совмещая рентгенограмму с сеткой Бернала так, как это указано в п. 3. Значения координат для каждого пятна записать в табл. 2, 3 (для каждой слоевой линии отдельная таблица);

в) определить размеры ребер и углы между ребрами элементарной

Таблица 2

КОординаты  $\xi$  ПЯТНА;  
НУЛЕВАЯ СЛОЕВАЯ ЛИНИЯ

n	$\xi$	Номер пятна			
		1	2	3	4
0	$\xi$ (влево) $\xi$ (вправо)				
	( $\xi$ средний)				
(влево)					
HKL					
(вправо)					

Таблица 3

КОординаты  $\xi$  ПЯТНА;  
ПЕРВАЯ СЛОЕВАЯ ЛИНИЯ

n	$\xi$	Номер пятна		
		1	2	3
+1	$\xi$ (вправо) $\xi$ (влево)			
-1	$\xi$ (вправо) $\xi$ (влево)			
	( $\xi$ средний)			
(влево)				
HKL				
(вправо)				

ячейки обратной решетки по формулам, приведенным в табл. 6 приложений. При индексировании рентгенограммы, снятой при вращении кристалла вокруг оси  $c$ , следует определить  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $\gamma^*$ , а при вращении вокруг оси  $a$  — найти  $b^*$ ,  $c^*$  и  $\alpha^*$  и т. д. В случае кубической сингонии и рентгенограммы, снятой при вращении вокруг одной из осей  $\langle 001 \rangle$ ,  $a^* = b^* = c^* = \zeta_1 = \frac{\zeta n}{n}$ ;

г) построить узловую плоскость обратной решетки (удобен масштаб  $a^* \times 100$  мм,  $b^* \times 100$  мм или, что то же,  $\xi \times 100$  мм). Для каждого узла следует указать координаты HKL. При индексировании рентгено-

грамм вращения достаточно построить один квадрант узловой плоскости на листе миллиметровой бумаги с координатными осями  $\xi_{\max} \times 100 = 2 \times 100$  мм;

д) провести вспомогательную радиальную линию 000 — Q вне плоскости обратной решетки и отложить на ней значения  $\xi \times 100$  каждого пятна нулевой слоевой линии. Затем для каждого из этих значений  $\xi \times 100$  с помощью циркуля найти соответствующий узел обратной решетки. Координаты *H* и *K* этого узла записать в табл. 3 как индексы отражения для данного пятна. Индекс *L*, согласно номеру слоевой линии, равен нулю (см. рис. 124, а);

е) таким же образом провести индцирование пятен остальных слоевых линий рентгенограммы (с добавлением третьего индекса соответственно номеру слоевой линии). Если ось *c\** обратной решетки (см. рис. 124, б) не перпендикулярна координатной плоскости обратной решетки (для неортогональных кристаллов), то для нахождения узлов обратной решетки, соответствующих пятнам на *n*-слоевой линии при съемке кристалла, вращающегося вокруг оси *c*, надо вместо величины  $\xi$  брать величины

$$\xi' = \xi - A_n,$$

где

$$A_n = \zeta_n \cdot \operatorname{tg} \nu;$$

$\nu$  — угол между осями  $\bar{c}$  и  $\bar{c}^*$ .

4. Проанализировать поля индексов и установить дифракционные группы.

Рассмотреть ограничения, накладываемые на возможные сочетания индексов интерференции и установить погасания (приложение 4):

а) интегральные — проверить правильность определения ячейки Бравэ;

б) зональные — установить положение плоскостей скользящего отражения;

в) сериальные — установить наличие винтовых осей.

Проверить правильность результатов определения дифракционной группы, сравнив симметрию полученной группы с таблицами погасаний для определения дифракционных групп. По этим таблицам установить возможные пространственные группы кристалла.

Примерное задание. Рассчитать рентгенограмму вращения Al(NaCl, Ge, Sn, TiO<sub>2</sub>, ZrSiO<sub>4</sub>), определив периоды идентичности, решетку Бравэ и дифракционную группу.

#### ЛИТЕРАТУРА

Баррет Ч. Структура металлов. Металлургиздат, 1948.

Бокний Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. Изд. МГУ, 1964, т. 1.

Бургер М. Рентгеновская кристаллография, ИЛ, 1948.

# АНАЛИЗ НАРУШЕНИЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ

РАБОТА 29

## ДИФРАКЦИОННАЯ МИКРОРЕНТГЕНОГРАФИЯ

[А Т Л А С, 18, 19]

Методами дифракционной микрорентгенографии можно выявить различные несовершенства кристаллического строения: фрагменты кристаллов, границы зерен или субзерен, а также отдельные дислокации, выделения, дефекты упаковки и т. п. Эти методы основаны на том, что при определенных оптических условиях съемки каждой точке интерференционного пятна соответствует одна точка поверхности отражающего кристалла; при съемках на просвет интерференционное пятно можно рассматривать как проекцию кристалла (т. е. проекцию элементов его субструктуры) в соответствии с ориентацией отражающей плоскости. Для определения линейных размеров отражающих фрагментов (или субзерен) и углов их разориентировки пользуются специальными методами.

Можно выделить две группы методов анализа.

В первой группе методов (А) создают условия для измерения линейных размеров фрагментов и углов их разориентировки.

Во второй группе методов (Б) решают задачу визуализации дислокаций и некоторых других дефектов строения кристаллов (при не слишком большой плотности этих дефектов).

### ИЗМЕРЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ И РАЗОРИЕНТАЦИИ СУБЗЕРЕН ( $d \geq 3-5$ мкм)

Некоторые возможные схемы эксперимента приведены на рис. 125, 126. В зависимости от предполагаемого размера зерен или размера и

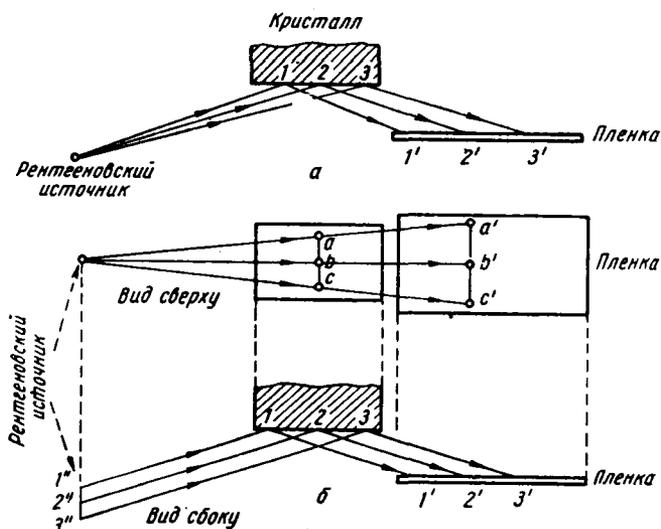


Рис. 125. Схема двух методов наблюдения тонкой структуры дифракционных пятен:

а — метод Шульца — использован точечный источник полихроматического (белого) получения; б — метод Баррета — использован линейный источник монохроматического рентгеновского излучения

разориентации субзерен используют необходимое линейное и угловое разрешение метода, которое определяется геометрией съемки и разрешением фотопленки.

Линейное разрешение — минимальное расстояние между двумя точками объекта, которое дает раздельное изображение на пленке.

Угловое разрешение — минимальный угол разориентации двух соседних субструктурных составляющих, который можно обнаружить при данных условиях эксперимента.

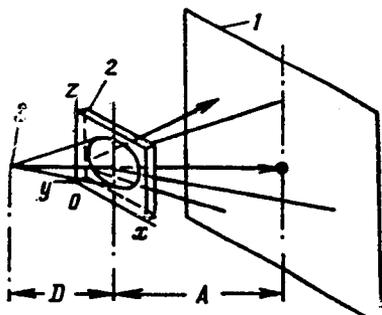


Рис. 126. Схема съемки на просвет по Фудживара (точечный источник полихроматического излучения):

1 — пленка; 2 — кристалл; 3 — фокус

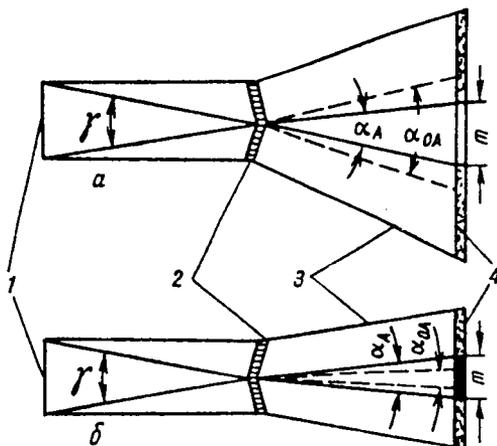


Рис. 127. Схема, иллюстрирующая образование светлых (а) и темных (б) граничных полос на микрорентгенограммах:

1 — источник рентгеновских лучей; 2 — отражающие субзерна; 3 — отраженный пучок лучей; 4 — пленка

Различают линейное разрешение в радиальном  $d_R$  (вдоль радиуса дебаевского кольца на дебаеграмме) и в азимутальном  $d_A$  (перпендикулярное первому) направлениях:

$$d_A = \frac{B}{B+D} \cdot f_A; \quad d_R = B \Delta\phi; \quad d_R = \frac{B}{B+D} \cdot f_R,$$

где  $D$ ,  $B$  — расстояния от источника до образца и от образца до интерференционного пятна на пленке соответственно;

$f_A$  — оптический размер источника в азимутальном направлении;

$\Delta\phi$  — угол, определяемый спектральной шириной линии (при съемке в монохроматическом излучении);

$f_R$  — оптический размер фокуса трубки в радиальном направлении при съемке в белом излучении.

При выборе геометрии съемки не следует стремиться получить линейное разрешение лучше, чем разрешение фотоматериала. Из-за разориентаций между субструктурными составляющими их изображения на пленке или расходятся, образуя просветы, или перекрываются, образуя более затемненные участки (рис. 127; атлас, 18).

По угловым размерам этих участков можно рассчитать углы разориентации, а по величине изображений фрагментов — размеры структурных составляющих.

Если  $m_A$  и  $m_R$  — азимутальный и радиальный размеры граничной области между изображениями двух субзерен, тогда при параллельном расположении пленки и поверхности образца

$$m_A = B \left( 2 \sin \phi \cdot \delta_A \pm \frac{f_A}{D} \right),$$

$$m_R = \frac{B}{\sin \varphi} \left( 2\delta_R \pm \frac{f_R}{D} \right) \text{ — для полихроматического излучения;}$$

$$m_R = \frac{B}{\sin \varphi} \cdot \delta_R \text{ — для монохроматического излучения.}$$

Знак «плюс» соответствует темной граничной области, «минус» — светлой.

$\delta_A$  и  $\delta_R$  — азимутальная и радиальная разориентация субзерен;

$\varphi$  — угол скольжения луча при падении на пленку.

Так как  $m_A$  и  $m_R$  должны быть больше разрешенного расстояния для фотоматериала  $m_{\min}$ , то для углового разрешения получим:

$$\delta_{A \min} = m_{\min} \mp \frac{B}{D} \cdot f_A;$$

$$\delta_{R \min} = \frac{1}{2} \left( \frac{m_{\min} \sin \varphi}{B} \pm \frac{f_R}{D} \right)$$

или

$$\delta_{R \min} = \frac{m_{\min} \sin \varphi}{B}.$$

Таким образом, для получения наилучшего углового разрешения необходимо брать расстояние  $B$  большим, а для получения наилучшего линейного разрешения нужно иметь малое отношение  $B/D$ . Для определения линейных размеров зерен или субзерен проводят съемку при двух значениях  $B$ . Тогда после экстраполяции величины изображения какого-либо зерна или субзерна к поверхности образца ( $B=0$ ) получим их размер.

При использовании точечного источника белого излучения можно оценивать размер элемента структуры  $S_0$ , зная размер его изображения  $S$  и увеличение  $\frac{D+B}{D}$

$$S_0 = S \frac{D}{D+B},$$

Обычно на практике задают не величину  $B$ , а расстояние между образцом и пленкой  $A$ . В этом случае при работе на просвет  $B = \frac{A}{\cos^2 \vartheta}$ , при работе на отражение  $B = \frac{A}{\sin \varphi}$  ( $\varphi = \vartheta \pm \beta$  — угол между поверхностью образца и отражающей плоскостью).

### Практическая часть

При работе на просвет приближенное значение угла  $\vartheta$  находят из рентгенограммы, измерив расстояние от центра до середины лауэвского пятна ( $R$ ). Зная  $A$ , находят  $2\vartheta$ :  $\operatorname{tg} 2\vartheta = \frac{R}{A}$ . Далее, измерив просветы между изображениями отдельных блоков ( $m_A$  и  $m_R$ ), подсчитывают по ранее приведенным формулам разориентации.

Измерив размеры изображений блоков и высчитав увеличение из геометрии съемки, определяют размеры блоков. Из известной геометрии съемки находят разрешение метода.

На основе рассчитанных размеров и разориентаций субзерен и рассчитанного разрешения делают вывод о совершенстве кристалла.

При работе на отражение все расчетные параметры находят предварительно ( $\varphi$ ,  $A$ ,  $\vartheta$ );  $m_A$  и  $m_R$  измеряют на пленке, затем по соответствующим формулам рассчитывают так же, как в предыдущем случае.

## Примерное задание

1. Определить разориентации между отдельными субзернами<sup>1</sup>.
2. Определить размеры субзерн.
3. Оценить минимальные значения разориентаций и линейных размеров фрагментов, выявляемых в данном эксперименте.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСЛОКАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ

Существуют два принципиально различных метода наблюдения дислокаций с использованием дифракции рентгеновских лучей. В первом методе (метод Берга — Баррета, рис. 128, а) исследуют тонкий

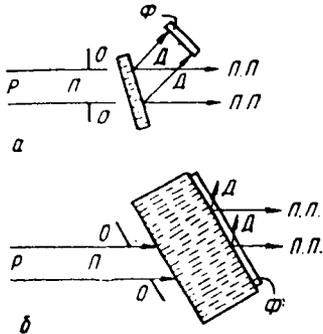


Рис. 128. Схемы методов рентгеновской дифракционной топографии:

а — трансмиссионный метод Берга—Баррета; б — метод аномального прохождения (метод Бормана); П — падающий пучок; Д — дифрагированный пучок; Ф — фотопластинка; П.П. — проходящий пучок; Р — рентгеновский источник; О — ограничивающие щели. Штриховые линии указывают отражающие плоскости

кристалл, чтобы обычное фотоэлектрическое поглощение было достаточно мало ( $\mu_0 t \ll 1$ , где  $\mu_0$  — линейный коэффициент ослабления рентгеновских лучей,  $\text{см}^{-1}$ ;  $t$  — толщина,  $\text{см}$ ). Контраст на дефектах возникает за счет того, что вследствие большого градиента деформации решетки вблизи дефекта интенсивность рассеяния для искаженных участков пропорциональна не  $|S|$  (как это должно быть согласно динамической теории для совершенных кристаллов), а  $|S|^2$  (кинематическая теория). На микрорентгенограммах, или точнее на *топограммах*<sup>2</sup>, изображения дефектных участков решетки проявляются как области повышенной интенсивности рассеянного излучения. Второй метод (метод Бормана, рис. 128, б), напротив, применяют для «толстого» кристалла ( $\mu_0 t \gg 1$ ), когда интенсивность выходящих пучков (и прямого, и дифрагированного) становится заметной только при выполнении условий так называемого аномального прохождения. При этом энергия рентгеновских лучей распространяется почти без поглощения вдоль атомных плоскостей, находящихся в вульф-брегговском положении. Любые искажения решетки, связанные со смещениями атомов перпендикулярно к этим плоскостям, должны уменьшать эффект аномального прохожде-

<sup>1</sup> При отсутствии условий для съемки в учебной лаборатории предлагается провести анализ микрорентгенограммы, приведенной в атласе, 18.

<sup>2</sup> Рентгеновские снимки в рассматриваемых методах дают местоположение дефекта (отсюда их название — топограммы), линии дислокаций проектируются на этих снимках в виде линий толщиной 5—50  $\mu\text{м}$ ; поскольку дислокация представляет собой область нарушения атомного порядка, можно говорить об увеличенном ее изображении, взаимное расположение выявляемых элементов структуры непосредственно получается без увеличения, но применение мелкозернистых эмульсий допускает последующее светооптическое увеличение до 50 $\times$ . Сравнительно большая ширина изображений дислокаций делает невозможным исследование кристаллов с плотностью дислокаций более  $10^6 \text{ см}^{-2}$  в случае тонкого кристалла и более  $10^4 \text{ см}^{-2}$  в случае толстого кристалла.

ния, т. е. уменьшать интенсивность прошедшего (прямого или дифрагированного) излучения. Поскольку излучение проходит через кристалл не строго параллельно отражающим плоскостям, наиболее отчетливо выявляются дислокации (и другие дефекты), находящиеся вблизи задней поверхности кристалла (например, для германия на  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении в пределах 0,3—0,4 мм).

Для получения хорошего контраста следует в качестве отражающих плоскостей выбирать те, для которых максимальна структурная амплитуда. При анализе дислокаций следует иметь в виду, что контраст исчезает, если вектор Бюргерса ( $\vec{b}$ ) находится в отражающей плоскости  $\vec{b} \cdot \vec{r}_{HKL} = 0$ , где  $\vec{r}_{HKL}$  — вектор обратной решетки для действующего отражения\*.

## Практическая часть

Приготовление образца для анализа по методу Бормана проводят следующим образом. В случае кремния из слитка вырезают монокристаллическую пластинку толщиной 1,5—2 мм, а в случае германия 1 мм так, чтобы грани пластинки были параллельны плоскости (111) (с точностью до 1°). После шлифовки и химической полировки для удаления механически нарушенного слоя образец помещают в камеру для съемки.

Для получения микрорентгенограммы удобно выбирать в качестве отражающих плоскостей плоскости типа {110}.

Для получения максимального разрешения следует ориентировать образец так, чтобы отражающие плоскости были перпендикулярны плоскости максимальной расходимости рентгеновских лучей.

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ ДИСЛОКАЦИЙ В ГЕРМАНИИ И КРЕМНИИ (МЕТОД БОРМАНА)

Увеличенная микрорентгенограмма позволяет непосредственно судить о характере распределения дислокаций в объеме кристаллической пластинки (атлас, 19). Изучив характер контраста изображений дислокаций и его зависимость от индексов отражающих плоскостей и определив кристаллографическое направление осей прямолинейных участков дислокаций, можно определить вектор Бюргерса, а также их тип по классификации Хорнстра (табл. 1). Это и составляет задачу расшифровки рентгенограмм, снятых по методу Бормана.

Предварительно следует заметить, что если ось дислокации не параллельна граням кристаллической пластинки, то наиболее четким является изображение участка дислокации, прилегающего к нижней грани: по мере удаления дислокации вглубь изображение размывается и на глубине 0,3—0,4 мм (для германия на  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении) контраст окончательно теряется<sup>1</sup>.

На рис. 129 и в табл. 1 приведены возможные типы дислокаций с направлением вектора Бюргерса  $\langle 110 \rangle$  (по Хорнстру). Порядок расшифровки следующий: для расшифровки дислокационной структуры

\* Это условие выполняется вполне точно в случае винтовых дислокаций.

<sup>1</sup> Исключение представляет случай, когда плоскость, в которой лежит дислокация, совпадает с плоскостью «дельты Бормана». В этом так называемом «особом положении» ширина изображения дислокации не зависит от глубины ее расположения в кристалле и изображения получают для дислокаций, лежащих на любой глубине, а не только 0,3—0,4 мм от задней грани.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСЛОКАЦИИ С ВЕКТОРОМ БЮРГЕРСА

$$\bar{b} = \frac{1}{2} \langle 110 \rangle \text{ В РЕШЕТКЕ ТИПА АЛМАЗА (см. рис. 129)}$$

Номер	Ось дислокации	Индексы оси	Угол между осью и вектором Бюргерса	Плоскость скольжения
I	BC	$\langle 110 \rangle$	$0^\circ$	—
II	AB, AC, DB, DC	$\langle 110 \rangle$	$60^\circ$	{111}
III	AD	$\langle 110 \rangle$	$90^\circ$	{100}
IV	BC+AC, BC+BA BD+BC, DC+BC	$\langle 211 \rangle$	$30^\circ$	{111}
V	AC+AB, DC+DB	$\langle 211 \rangle$	$90^\circ$	{111}
VI	AD+BD, DA+BA, AD+CD, DA+CA	$\langle 211 \rangle$	$73^\circ 13'$	{311}
VII	AB+DB, AC+DC	$\langle 211 \rangle$	$54^\circ 44'$	{110}
VIII	AC+DB, AB+DC	$\langle 100 \rangle$	$60^\circ$	{110}
IXa	AD+BC, AD+CB	$\langle 100 \rangle$	$45^\circ$	{100}
IXб	AC+BD, AB+CD	$\langle 100 \rangle$	$45^\circ$	{100}

необходимо получить три микро-рентгенограммы с одного и того же участка образца, соответствующих отражениям плоскостей  $(\bar{1}10)$ ,  $(\bar{1}01)$  и  $(0\bar{1}1)$ , перпендикулярных плоскости среза (111).

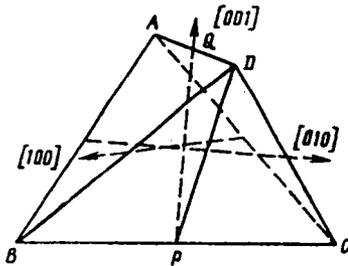


Рис. 129. Ориентации осей дислокационных линий и некоторых векторов Бюргерса в решетке алмаза

Таблица 2

ХАРАКТЕРИСТИКА КОНТРАСТА ( $\bar{b}\bar{r}$ ) В ИЗОБРАЖЕНИЯХ ДИСЛОКАЦИЙ С ВЕКТОРОМ БЮРГЕРСА  $\bar{b} = \frac{1}{2} \langle 110 \rangle$  ДЛЯ РАЗНЫХ ОТРАЖАЮЩИХ ПЛОСКОСТЕЙ

Направление $\bar{b}$	Произведение ( $\bar{b}\bar{r}$ ) при отражающих плоскостях		
	$\bar{1}10$	$\bar{1}01$	$0\bar{1}1$
$\bar{1}10$	1	1/2	1/2
$\bar{1}\bar{1}0$	1/2	1	1/2
$0\bar{1}\bar{1}$	1/2	-1/2	1
101	-1/2	0	-1/2
110	0	-1/2	1/2
011	1/2	1/2	0

Если ширина изображения вдоль всей линии дислокации постоянна<sup>1</sup>, то дислокация находится в плоскости (111). С помощью стандартной проекции [111] (для кубического кристалла) определяют кристаллографическое направление, соответствующее направлению линии дислокации, так как из условий эксперимента известна взаимная ориентация микрофотографии и кристалла.

Для определения направления вектора Бюргерса необходимо найти две такие плоскости (HKL), при отражении от которых изображение

<sup>1</sup> Это не относится к дислокациям в особом положении.



дислокации отсутствует ( $\bar{b}r_{(HKL)_1} = 0$  и  $\bar{b}r_{(HKL)_2} = 0$ ), т. е. вектор Бюргера лежит в этих плоскостях отражения. Линия пересечения этих плоскостей и есть направление вектора  $\bar{b}$ .

В случае решетки типа алмаза известно, что искомое направление типа  $\langle 110 \rangle$ . Из табл. 2 видно, что возможны три направления вектора Бюргера, для которых контраст на двух микрорентгенограммах одинаков, а на третьей исчезает<sup>1</sup>. Кроме того, может быть три таких направления  $\bar{b}$ : на двух микрорентгенограммах контраст слабый, а на третьей сильный. Зная индексы отражающих плоскостей, из соотношений контраста изображений данной дислокации и табл. 2 определяем ее вектор Бюргера. Зная направление линии дислокации ( $\bar{L}$ ) и вектор  $\bar{b}$ , можно найти угол  $\alpha$  между ними, а отсюда и тип дислокации:

$$\alpha = \arccos \frac{\bar{b} \bar{L}}{|\bar{b}| \cdot |\bar{L}|}.$$

#### Примерное задание

1. Подготовить образец.
2. Получить серию микрорентгенограмм по Борману<sup>2</sup>.
3. Описать дислокационную структуру по микрорентгенограммам; оценить, если это возможно, плотность дислокаций, их взаимное расположение, направления линий дислокаций.
4. Определить вектор Бюргера некоторых дислокаций и тип их прямолинейных участков.

#### ЛИТЕРАТУРА

Сб. «Прямые методы исследования дефектов в кристаллах». Изд-во «Мир», 1965.  
Уманский Я. С. Рентгенография металлов. гл. VIII. Изд-во «Металлургия», 1967.

---

<sup>1</sup> Поэтому при оценке средней плотности дислокаций следует учитывать изображения дислокаций на всех трех микрорентгенограммах.

<sup>2</sup> При отсутствии условий съемки в учебной лаборатории, для анализа можно использовать микрорентгенограммы, приведенные в атласе, 19.

# ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ

## ЭЛЕКТРОННООПТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Известно, что движущиеся электроны обладают волновыми свойствами, т. е. способны дифрагировать и интерферировать. На этом основано применение электронных лучей для микроскопического исследования в электронном микроскопе и для дифракционного изучения атомно-кристаллического строения в электронографе.

Длина волны ( $\lambda$ ), связанная с движением электронов, определяется уравнением

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (1)$$

где  $h$  — постоянная Планка;  
 $m$  — масса электрона;  
 $v$  — скорость электрона.

Для ускорения электронов обычно используют электрические поля. В зависимости от разности потенциалов, которую проходят электроны, длина волны без учета релятивистской поправки определяется уравнением

$$\lambda = \frac{12,225}{\sqrt{U}} \text{ \AA}, \quad (2)$$

где  $U$  — разность потенциалов,  $v$ .

Обычно в электронных микроскопах и электронографах применяют ускоряющее напряжение в пределах 30—100 кВ, при этом длина волны находится в пределах 0,07—0,04 \AA.

В табл. 27а приложений приведены точные значения длин волн.

### РАЗДЕЛ I

#### ЭЛЕКТРОНОГРАФИЯ

Дифракция электронов, рассеянных кристаллической решеткой, так же как и дифракция рентгеновских лучей, описывается уравнением Вульфа—Брэгга. Однако, учитывая малость длины волны и, следовательно, малость углов  $\vartheta$ , это уравнение можно записать в виде

$$r = \frac{\lambda L}{d_{HKL}},$$

где  $r$  — расстояние от рефлекса до следа первичного пучка (рис. 130);  
 $L$  — расстояние от образца до фотографической пластинки, мм.

Если объект состоит из множества беспорядочно ориентированных кристалликов, дифрагированные электроны образуют конус лучей, пересекающих экран (или фотопластинку) по кольцу, радиус которого равен  $r$ .

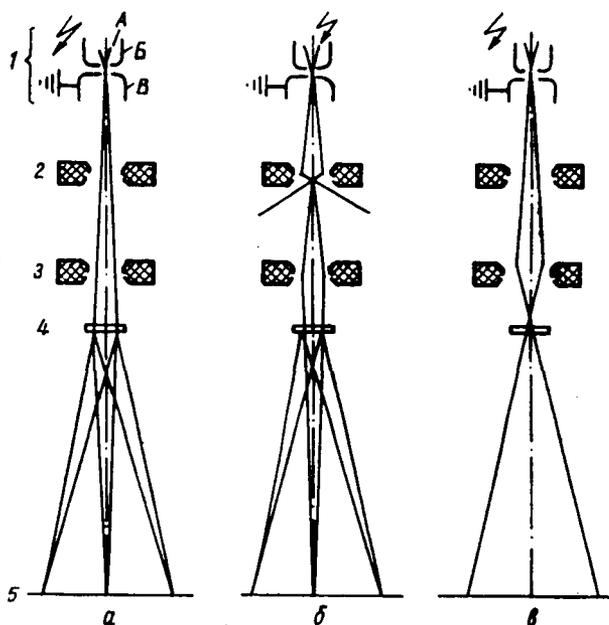


Рис. 130. Принципиальная оптическая схема электронографа:

1 — электронная пушка (А — катод, В — фокусирующий электрод, В — анод); 2, 3 — магнитные линзы; 4 — кристаллодержатель и объект; 5 — дифракционная картина или микроскопическая картина на флуоресцирующем экране или на фотопластинке; а — схема получения дифракционной картины при фокусировке электронов с помощью одной линзы; б — получение дифракционной картины при фокусировке электронов с помощью двух линз; в — ход лучей при использовании прибора в качестве теневого электронного микроскопа

Измеряя  $r$ , легко найти межплоскостное расстояние

$$d_{HKL} = \frac{\lambda L}{r}.$$

Этой формулой пользоваться трудно, так как величины  $\lambda$  и  $L$  не поддаются точному определению. Практически удобно калибровать прибор по дифракционной картине для какого-либо известного кристаллического вещества при данной длине волны (т. е. при данной скорости электронов или данном ускоряющем напряжении). Калибровка сводится к построению диаграммы зависимости диаметра дифракционных колец от межплоскостных расстояний или к определению *постоянной* прибора:

$$C = \lambda L \text{ мм} \cdot \text{А};$$

$$d_{HKL} = \frac{C}{r}.$$

Точность определения периодов кристаллической решетки по электронограмме невелика по сравнению с точностью, достигаемой в рентгеноструктурном анализе. Преимуществом электронографии является то, что в связи с малостью длины волны и сильным взаимодействием электронов с веществом электронографическим анализом можно получить резкие и интенсивные рефлексы при меньших размерах кристалликов и при меньшем количестве вещества, чем это возможно в рентгенографии. Вместе с тем эти обстоятельства приводят к высоким требованиям

чистоты объекта: тончайшие загрязнения на поверхности объекта могут дать собственную дифракционную картину. Если длина волны мала и объекты имеют мозаичное строение, то можно получить богатую дифракционную картину при любых ориентировках монокристаллических образцов.

Интенсивность интерференционных максимумов при дифракции электронов обычно настолько велика, что позволяет визуально на флюоресцирующем экране наблюдать дифракционную картину.

Чаще всего задачами электронографического анализа являются те же задачи, которые решаются и в рентгеноструктурном анализе: определение кристаллической структуры, проведение фазового анализа, определение текстуры и ориентировок.

Методы электронографии обычно используют для структурного анализа очень тонких пленок (толщиной порядка 0,01 мкм) и порошков, а также поверхностных слоев массивных образцов. В соответствии с этим существуют два метода работы: «на просвет» и «на отражение». В связи с очень сильным взаимодействием электронов с веществом съемку на отражение проводят в пучке электронов, скользящем вдоль поверхности объекта. При этом наиболее вероятным является рассеяние электронов на мельчайших выступах поверхности объекта. В случае травленных шлифов гетерогенных сплавов преимущественное вытравливание одной из фаз может привести к тому, что на электронограмме возникнет система линий только одной фазы даже при малом содержании этой фазы в объеме образца.

## РАБОТА 30

### **ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ**

Электронографическое исследование проводят наиболее часто «на просвет» следующих препаратов: тонких порошков на подложках; оксидных и других пленок, отделяемых от поверхности металла; тонких (<0,1 мк) металлических пленок, получаемых конденсацией в вакууме.

Исследование металлографических шлифов «на отражение» имеет целью анализ природы и структуры поверхностного слоя (слоя искаженного металла, пленки окислов и пр.), а также структуры самого металла (текстура в массивном материале, наличие дисперсных фаз). Для этого обычно проводят травление, создающее тонкий рельеф, который облегчает формирование дифракционной картины (при этом происходит дифракция «на просвет» тонких выступов).

#### *Приготовление образцов для исследования «на просвет»*

Порошки для исследования «на просвет» (карбидные или интерметаллидные осадки) наносят на пленку-подложку, которую помещают на металлическую рамку с отверстиями или на диафрагму (можно использовать также металлическую сетку с ячейками 0,1—1 мм).

В качестве пленки-подложки применяют чаще всего пленку коллодия, которую готовят из раствора целлулоида (например, основы фотографической или рентгеновской пленки, растворенной в амилацетате).

Карбидные или интерметаллидные фазы выделяются химическим или электрохимическим растворением основы сплава. Некоторые режимы такого растворения приведены в приложении 52. Осадки можно об-

рабатывать обычным способом, т. е. промывкой порошка в дистиллированной воде, если реактив для получения осадка представлял собой водный раствор. Окончательно промывают в спирте.

Для электронографического анализа берут каплю взвеси порошка в спирте (или в воде) и наносят ее на сеточку (диафрагму) с пленкой-подложкой.

Для изготовления коллоидных пленок используют поверхность дистиллированной воды, насыщенной амилацетатом. Рекомендуется брать сосуд диаметром около 90 мм и глубиной 60 мм. Предварительно поверхность воды в рабочем сосуде очищают сначала парафинированной стеклянной палочкой, а затем снятием с поверхности воды пленки, образованной растеканием капли 1%-ного раствора коллодия в амилацетате. Затем на очищенную поверхность воды осторожно опускают каплю 1%-ного раствора коллодия. При хорошей очистке поверхности воды образуется пленка коллодия практически на всей свободной поверхности. На пленку помещают объектные сетки на расстоянии 5—6 мм друг от друга. Снимают пленку вместе с сетками с помощью чистого предметного стекла. Предметное стекло устанавливают под некоторым углом к поверхности воды так, чтобы край стекла упирался в пленку. При плавном движении стекла вниз с одновременным уменьшением угла наклона пленка с сетками прилипает к стеклу и сетки оказываются между пленкой и стеклом. После извлечения из сосуда стекло нижним краем прислоняют к фильтровальной бумаге для удаления излишков воды. Пленку сушат в течение 30—60 мин.

Для освобождения сеток (или диафрагм) от окружающей их пленки пользуются острием иглы, смачивая его амилацетатом.

Можно приготовить лаковые пленки-подложки, какая 0,5—1%-ный раствор коллодия на чистую поверхность предметного стекла и заставляя ее растекаться по стеклу. После высыхания пленку делят на квадратики со стороной, равной 2—3 мм, и отделяют от стекла погружением в воду. Затем квадратики вылавливают на объектные сетки или диафрагмы и сушат.

Можно использовать два способа препарирования порошка.

Первый способ состоит в том, что порошок готовят в виде взвеси в воде или спирте и осаждают из капли этой взвеси на заранее подготовленную пленку-подложку.

Второй способ заключается в том, что образец исследуемого сплава в виде обычного металлографического шлифа травят по режиму, обеспечивающему разделение фаз. После образования на поверхности шлифа значительного количества осадка (это замечают по тому, что поверхность шлифа темнеет и начинает «мазаться») на эту поверхность наносят каплю 0,5%-ного раствора коллодия. Образец затем ставят так, чтобы поверхность шлифа оказалась вертикальной. После высыхания пленку нарезают на квадратики размером 3—5 мм и отделяют от поверхности образца погружением его в тот же раствор, в котором происходило травление. Квадратики пленки всплывают на поверхность раствора, и их вылавливают на диафрагму или сетку. После осторожной промывки в дистиллированной воде и в спирте пленки высушивают в месте, защищенном от пыли, в течение 30—60 мин<sup>1</sup>.

Тонкие оксидные пленки на никеле и никельсодержащих сплавах можно получить с помощью термического оксидирования предварительно полированных шлифов в расплавленной смеси солей  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{KNO}_3$ . Температуру ванны выбирают в пределах 300—500°С. Прозрачные для

<sup>1</sup> Подробное описание методики приготовления пленок, фиксирующих частицы одной из фаз, приведено в работе 39.

электронов пленки иногда используют в качестве объектов при электронномикроскопическом исследовании (см. работу 32). При этом подходящая толщина пленки соответствует золотисто-желтому интерференционному цвету.

Время оксидирования, выбранное в соответствии с этим условием для никеля, сплава типа нихром и хромоникелевой стали, составляет при 470°С около 5 мин.

Сразу после оксидирования образец следует дважды промыть в кипящей дистиллированной воде. Затем образец с пленкой, насеченной на квадратики, погружают в 3—5%-ный раствор брома в метиловом спирте. Время отделения пленок зависит от состава сплава и концентрации раствора и меняется от нескольких секунд до часа. Пленки, отделяющиеся в результате растворения металла, следует промыть сначала в слабом (1—3%-ном) растворе брома в метиловом спирте, а затем в двух-трех сосудах с чистым метиловым спиртом. (*Работу с растворами брома проводить только под вытяжным шкафом!*).

Металлические пленки, получаемые конденсацией из пара в вакууме, могут быть простыми по составу (чистые металлы) или сложными (сплавы). Сплавы готовят: испарением навески сплава, одновременным испарением навески сплава, одновременным испарением компонентов из разных испарителей, последовательным испарением компонентов с последующей термической обработкой для диффузионного выравнивания состава. Возможно также приготовление сплавов химико-термической обработкой металлической пленки (например, азотированием).

Структура пленок (тип решетки и ее искажения, размеры частиц и несплошностей, текстура) существенно зависит от их толщины, скорости испарения, материала и температуры подложки.

При конденсации на подогретую монокристалльную подложку можно получить практически монокристалльную пленку, которая оказывается удобным объектом для многих исследований. При напылении серебра на свежий скол каменной соли параллельно поверхности пленки устанавливается плоскость (001), при напылении на слюду — плоскость (111). Получению хорошо ориентированной пленки способствует малая скорость испарения. При значительной толщине ориентированность может ухудшаться.

Толщину пленки<sup>1</sup> можно определить из формулы

$$\omega = t\rho = \frac{m}{4\pi r^2}; \quad t = \frac{\omega}{\rho},$$

где  $\omega$  — плотность слоя, г/см<sup>2</sup>;

$m$  — масса распыленной навески, г;

$\rho$  — плотность материала, г/см<sup>3</sup>;

$r$  — расстояние от испарителя до конденсата, см;

$t$  — толщина слоя, см.

Эта формула предполагает равномерное распределение испаряемого вещества в пространстве. Прямое взвешивание показало, что

$$\omega = 0,75 \frac{m}{4\pi r^2}.$$

---

<sup>1</sup> Экспериментально сведения о толщине слоя можно получить взвешиванием конденсата, растворением металла и химическим анализом раствора, с помощью интерферометра (при малых толщинах используют многолучевой интерферометр). Можно использовать и другие методы, в частности определять прохождение света с помощью микрофотометра, а также электросопротивление.

Кроме того, следует иметь в виду, что плотность материала в слое может отличаться от обычной плотности. Поэтому данную формулу используют лишь для ориентировочной оценки.

Для приготовления пленок можно применять вакуумные установки, выпускаемые для электронномикроскопического препарирования. В качестве испарителей применяют лодочки из тугоплавкого металла, а также цилиндрические и конические спирали. Коническая спираль может состоять из пяти-шести витков вольфрамовой проволоки диаметром 0,3—0,5 мм. Полное испарение навески примерно в 1 мг (хром, серебро) при расстоянии испаритель — конденсат в 8—12 см дает пленку толщиной порядка сотни ангстрем. Испарение навески происходит при токе 10—20 а (в зависимости от толщины проволоки) в течение нескольких десятков секунд.

В процессе конденсации температуру подложки следует поддерживать примерно равной 250—300°С (например, для серебра).

Для отделения пленок от подложек используют различные приемы; от стекла металлические пленки можно отделять при погружении в воду (предварительно пленку разрезают лезвием на квадратики со стороной 2—3 мм). Отделение от каменной соли всегда происходит легко растворением соли в воде.

### *Приготовление образцов для исследования «на отражение»*

Металлографические шлифы для исследования «на отражение» готовят обычными способами, но с соблюдением предосторожностей, чтобы не допустить загрязнения поверхности или искажения структуры поверхностного слоя. Для снятия жировых, окисных и гидрокислых пленок и прочих посторонних загрязнений применяют электролитическую полировку и промывку в различных средах.

Продолжительность пребывания подготовленного к исследованию шлифа на воздухе должна быть не более нескольких минут.

При исследовании двухфазных и многофазных образцов следует подбирать режимы травления так, чтобы исследуемая фаза растворялась в меньшей степени и после травления давала выступы или просто скопления частиц в виде осадка на поверхности шлифа. Для травления можно использовать способы химического или электрохимического разделения фаз (приложения 54 и 55). Размер образца при работе «на отражение» должен быть таким, чтобы пучок электронов скользил по поверхности шлифа на длине 5—10 мм. При работе «на отражение» рекомендуется использовать максимальное ускоряющее напряжение.

### **Примерное задание**

1. Приготовить объекты для исследования «на просвет»:
  - а) окисную пленку с поверхности металла (никель);
  - б) металлическую пленку (хром, серебро или алюминий), полученную конденсацией в вакууме;
  - в) порошок на лаковой подложке (карбид из стали).
2. Приготовить объекты для исследования «на отражение»:
  - а) образец текстурированного металла или однофазного сплава (например, холоднокатаную бронзу), с использованием механической и электролитической полировки;
  - б) образец двухфазного сплава (например, углеродистую сталь после отпуска при температуре 200—400°С).

3. Приготовить эталонный образец из окиси магния или каменной соли для определения постоянной прибора.

Окись магния получают сжиганием на воздухе стружки или ленты магния. Дым окиси магния улавливается на объектную сетку или на поверхность металлического шлифа (при работе «на отражение»).

Каменную соль высаживают из водного раствора на коллодиевую пленку-подложку (или на поверхность металлического шлифа).

## РАБОТА 31

### ИЗУЧЕНИЕ УСТРОЙСТВА ЭЛЕКТРОНОГРАФА И ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОГРАММ

Электроннограф является электроннооптическим вакуумным прибором, принципиальная оптическая схема которого приведена на рис. 130.

В современных приборах в качестве источника электронов используют горячий катод — вольфрамовую нить, являющийся одним из трех электродов электростатической линзы — электронной пушки. Скорость электронов определяется разностью потенциалов между катодом и анодом. Для достижения наилучшей разрешающей способности пучок электронов фокусируют в точку в плоскости фотографической пластинки или экрана; для фокусировки пучка обычно используют электромагнитные линзы.

Электроннограф может работать как электронный микроскоп, позволяя получать теневые электроннооптические изображения в расходящемся пучке.

Работа прибора в режиме теневого микроскопа имеет вспомогательное значение. Режим работы электроннографа изменяют увеличением или уменьшением силы тока в фокусирующих электромагнитных линзах.

Для получения электроннодифракционной картины может быть использован почти любой электронный микроскоп. Электроннооптическая схема современного микроскопа позволяет наблюдать картину дифракции с очень малого ( $\sim 1$  мк) участка объекта (см. работу 37). Однако конструктивные особенности мешают сообщить объекту в электронном микроскопе все те движения, которые часто требуются при электроннографических исследованиях.

Следующее важное ограничение в применении электронного микроскопа в качестве электроннографа состоит в меньшей точности определения межплоскостных расстояний из-за неконтролируемых изменений режима работы линз, расположенных между объектом и фотокамерой. Эти ограничения снимаются, если микроскоп имеет специальный кристаллодержатель, который устанавливают в специально предусмотренном месте колонны, и дифракционную картину получают при выключенных линзах проекционной системы.

Столик объекта электроннографа обеспечивает перемещение образца в плоскости, перпендикулярной оси прибора, и вращение его вокруг оси прибора (рис. 131).

В камере объекта электроннографа могут быть устройства для контролируемого нагрева, охлаждения или деформации образца или устройства для получения образца испарением и конденсацией.

Важной характеристикой прибора является расстояние от плоскости объекта до плоскости, где регистрируется дифракционная картина. Это расстояние обычно составляет 300—700 мм. По расположению основных



частей электронографы разделяются на вертикальные и горизонтальные. Примером современного вертикального прибора является электронограф ЭГ-100А.

Электронограф ЭГ-100А состоит из колонны, вакуумной части, блоков электрического питания и управления.

Электронограф представляет собой колонну с вакуумными уплотнениями между отдельными элементами конструкции. По ходу пучка сверху он имеет следующие узлы (рис. 132, а):

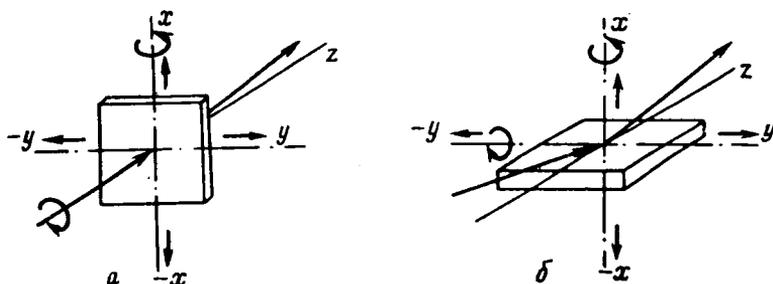


Рис. 131. Схема расположения образца при работе «на просвет» (а) и «на отражение» (б). Стрелками показаны направления первичного и дифрагированного пучков, а также направления возможных перемещений образца

1 — электронную пушку (источник электронов), корпус которой может перемещаться в горизонтальной плоскости и наклоняться относительно оси прибора; 2 — двойную электромагнитную линзу с двумя полюсными наконечниками; 3 — кристаллодержатель, позволяющий осуществить всевозможные перемещения образцов по отношению к пучку электронов; 4 и 5 — камеры образцов; 6 — проекционный тубус. Его можно использовать как камеру образцов, при этом расстояние объект — фотопластинка уменьшается до 160 мм; 7 — фотокамера; 8 — стенд электронографа с низковольтными блоками питания; 9 — высоковольтные блоки питания; 10 — пульт электрического управления; 11 — измерительный блок вакуумметра.

Фотографическая камера имеет флюоресцирующий экран для визуальной работы и магазин на шесть фотопластинок размерами  $9 \times 12$ , сменяемых без нарушения вакуума.

Смена фотомагазина, а также смена объекта требуют напуска воздуха в колонну.

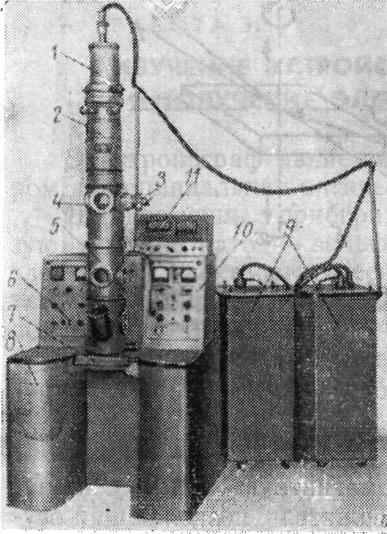
Для исследования газов и паров различных веществ имеется секторное устройство. Секторный механизм уменьшает резко возрастающий к центру электронограммы (малые  $\sin \theta/\lambda$ ) фон, вызванный атомным рассеянием.

Блоки электрического питания *e* содержат источник высокого напряжения (ступени напряжения: 40, 60, 80, 100 кВ), питание электромагнитных линз и нити накала электронной пушки, устройства для включения, регулировки и контроля главных и вспомогательных цепей электрического питания (пульт управления, рис. 132, б).

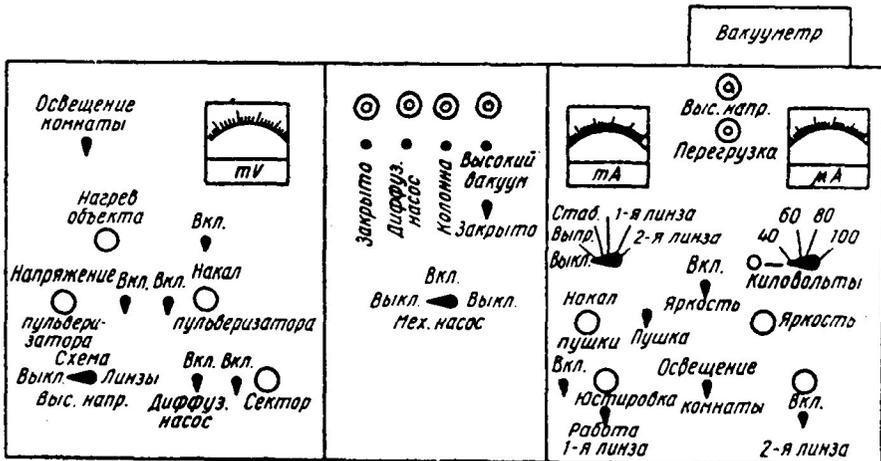
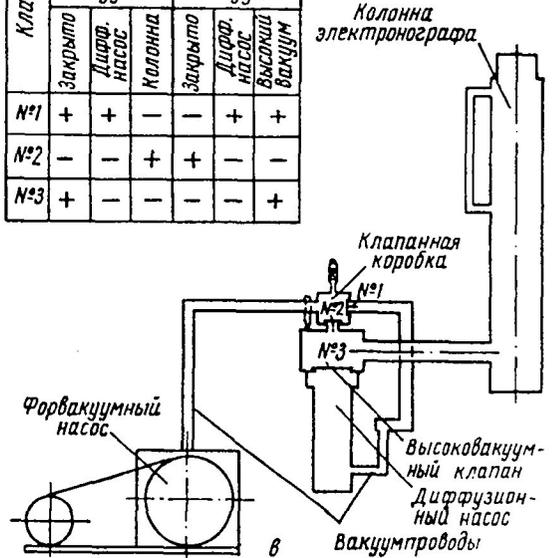
Электронограф может работать с одной или с двумя линзами. При работе с одной фокусирующей линзой достигается большая яркость дифракционной картины; при работе с двумя линзами существенно повышается разрешающая способность прибора благодаря использованию более тонкого пучка электронов.

Разрешающая способность прибора позволяет получить отдельные дифракционные максимумы при различии в межплоскостных расстояниях на 0,001 Å.

При работе с плохо проводящими объектами (дым окиси магния, частицы карбидной фазы, окисные пленки и т. п.) возможно образова-



Клапан	Положение клапанов при откачке на форвакууме			Положение клапанов при откачке на высокий вакуум		
	Закр. №1	Диффуз. насос	Колонна	Закр. №1	Диффуз. насос	Высокий вакуум
№1	+	+	-	-	+	+
№2	-	-	+	+	-	-
№3	+	-	-	-	-	+



! I    ⊙ II    ○ III    ◄ IV    • V

6

Рис. 132. Общий вид электронографа ЭГ-100 (а), схема пульта электрического управления (б) (I — тумблер, II — лампа, III — реостат, IV — переключатель, V — кнопка) и схема вакуумных переключений (в). В таблице крестиками отмечено положение клапанов (№ 1—3) при откачке на форвакуум и при откачке на высокий вакуум

ние заряда, затрудняющего исследования. Для снятия этого заряда рекомендуется пользоваться пушкой медленных электронов, установленной в электронографе над столиком объектов.

*Вакуумная система* (рис. 132, в). Для получения предварительного вакуума используют насос типа ВН-2 с производительностью 420 л/мин. Для получения высокого вакуума применяют паромасляный насос типа Н5-С с производительностью 500 л/сек. К насосу ВН-2 крепится патрубок с фланцем, а другой конец патрубка соединен с корпусом клапанной коробки. Клапанная коробка представляет собой куб, с трех сторон которого впаяны патрубки. Второй патрубок соединяет клапанную коробку с фланцем высоковакуумного насоса, третий — с крышкой клапана высоковакуумного насоса. Закрытие и открытие клапанов осуществляется эксцентриковым кулачком, укрепленным на валу редуктора клапанной коробки. Вакуумная система электронографа снабжена металлической ловушкой, охлаждаемой жидким азотом.

Вакуумные переключения осуществляются кнопками с пульта, расположенного на стенде. В верхней части пульта установлены сигнальные лампочки, в нижней части — кнопки управления моторами переключателя клапанов вакуумной системы. Сигнальные лампы показывают, какой клапан в данный момент открыт. Вращение оси кулачка клапанной коробки происходит в одну сторону. Сначала открывается клапан диффузионного насоса и в насосе создается форвакуум. Дальнейший поворот кулачкового валика открывает клапан колонны электронографа, расположенный в нижней части клапанной коробки и форвакуумный насос соединяется с колонной. Затем кулачковый валик устанавливается в положение откачки диффузионного насоса, при этом он проходит через положения, при которых все клапаны закрыты. В этот момент можно открывать высоковакуумный клапан и откачивать диффузионным насосом колонну электронографа.

## **ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ И ПОРЯДОК ВКЛЮЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОГРАФА ЭГ-100А**

### *Откачка прибора*

1. Перед включением все ручки вывести до отказа влево, все тумблеры и переключатели поставить в положение «выключено».
2. Включить магнитный пускатель, который соединяет прибор с сетью, имеющей напряжение 220/380 в. На пульте управления вакуумной системы загорается лампочка «закрыто».
3. Включить пакетный выключатель в положение «схема». При этом включается накал электронных ламп и цепь питания моторов вакуумных распределителей.
4. Включить выключатель «механический насос» на пульте управления вакуумной системы.
5. Включить вакуумметр ВИТ-1 и провести на нем соответствующие включения для измерения предварительного вакуума.
6. При достижении вакуума  $5 \cdot 10^{-2} \div 3 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. нажать кнопку «диффузионный насос». При этом он включается на откачку до предварительного вакуума.
7. Открыть воду для охлаждения диффузионного насоса и включить тумблер «диффузионный насос» на пульте управления. Подогрев диффузионного насоса продолжается в течение 30—40 мин.
8. Через 40 мин нажать кнопку «колонна». При этом колонна включена на откачку до предварительного вакуума.

9. При достижении в колонне предварительного вакуума  $3 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. нажать кнопку «закрыто», затем кнопку «диффузионный насос» и включить тумблер в положение «высокий вакуум».

10. Через 3—5 мин сделать соответствующие включения на вакуумметре и замерить высокий вакуум. При достижении вакуума  $2 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. прибор готов к работе.

#### *Юстировка электронной пушки*

1. Установить выключатель на пульте управления в положение «линзы», поставить переключатель контрольного прибора в положение «накал», ручку реостата «накал пушки» вывести влево. Включить тумблер «пушка» и постепенно увеличивать силу тока накала реостатом «накал пушки», пока на экране не появится световое ярко-желтое пятно.

2. Поставить пакетный выключатель в положение «высокое напряжение», вывести ручку реостата «яркость» влево и включить тумблер «яркость». Включить переключатель «киловольты» в положение 40 кв, затем постепенно выводить реостат «яркость», пока на экране не появится изображение электронного пучка. Реостатом «накал пушки» увеличить накал катода до нормального значения.

3. При нормальной установке катода и анодной диафрагмы изображение электронного пучка появляется в центре светового пятна. При изменении накала пушки (реостат «накал пушки») или напряжения смещения на управляющем электроде (реостат «яркость») яркость и диаметр луча должны равномерно и симметрично увеличиваться или уменьшаться.

4. Сместить анод юстировочными винтами так, чтобы пятно было в центре анодной диафрагмы.

#### *Юстировка осветительной системы*

1. Включить тумблер «1-я линза» и тумблер «юстировка». Винтами горизонтального перемещения и наклона пушки вывести луч так, чтобы при изменении тока в первой линзе с помощью потенциометра «1-я линза» луч не перемещался, а яркость и диаметр изменялись равномерно и симметрично.

2. Включить тумблер «2-я линза». Винтами горизонтального перемещения и наклона осветительной системы установить луч по центру экрана. При изменении тока во второй линзе с помощью потенциометра «2-я линза» луч должен сходиться равномерно к центру.

3. Ввести полюсной наконечник первой линзы без диафрагмы и повторить пункты 1 и 2.

4. Ввести диафрагму диаметром 0,8 мм и полюсной наконечник первой линзы и повторить пункты 1 и 2.

5. Ввести полюсной наконечник второй линзы и повторить пункт 2.

6. Ввести диафрагму диаметром 0,5—0,8 мм и полюсной наконечник второй линзы и повторить пункт 2.

7. В конденсорную насадку ввести планку с диафрагмами для ступенчатой регулировки яркости.

8. Переключить тумблер в положение «работа». Ввести кристаллодержатель с объектом.

#### *Смена объекта*

При смене объекта переключить тумблер на пульте управления вакуумной системы в положение «закрыто», затем наполнить колонну

воздухом. Объект вмонтирован в кристаллодержатель, который помещают в камеру объекта. Механизм кристаллодержателя обеспечивает перемещение объекта в горизонтальной плоскости, наклон его по отношению к падающему пучку электронов и, наконец, вращение объекта вокруг оптической оси электронографа. Электронограф снабжают дополнительными специальными держателями образцов с нагревательным и охлаждающим элементами. После установки кристаллодержателя в камеру объекта, повторить операции по откачке прибора.

### Выключение электронографа

1. Выключить высокое напряжение с помощью переключателя «киловольты».
2. После небольшой выдержки (около 1 мин для стекания заряда) вывести реостат «яркость» и выключить тумблер «яркость».
3. Выключить накал катода.
4. Пакетный выключатель на пульте поставить в положение «схема».
5. Тумблер «высокий вакуум» поставить в положение «закрыто», тумблер «диффузионный насос» в положение «выключено».
6. Через 40 мин выключить механический насос, нажать кнопку «колонна» и затем кнопку «закрыто».
7. Выключить магнитный пускатель и закрыть воду, выключить пакетный выключатель.

### Практическая часть

1. Изучить конструкцию прибора.
2. Освоить операции включения и выключения прибора.
3. Установить образцы для работы «на просвет» и получить на флюоресцирующем экране, а затем на фотопластинке дифракционную картину. То же сделать для работы «на отражение».
4. Определить постоянную прибора  $\lambda L = C$  по электронограмме эталонного вещества ( $MgO$  или  $NaCl$ ), используя данные о межплоскостных расстояниях ( $d_{HKL}$ ), приведенные в табл. 14з приложений, и размеры радиусов колец электронограммы. Радиус колец измеряют с возможной точностью. Началом отсчета должен служить след первичного пучка, который обычно выжигает точку на фотоэмульсии. При использовании линейки со скошенным краем измерения записывать с точностью до 0,1 мм.

Результаты занести в таблицу.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОСТОЯННОЙ ПРИБОРА

Степень напряжения . . . . .  
Эталон . . . . . : : :

Номер кольца	$r$ , мм	$HKL$	$d_{HKL}$ , Å	$r \cdot d_{HKL} = \lambda L$ , мм · Å
1				
2				
3				
4				
5				

Постоянная  $C = \langle r \cdot d_{HKL} \rangle = \dots\dots\dots$

Ошибка в определении  $C$  равна  $\Delta C = d_{HKL} \cdot \Delta r = \dots\dots\dots$

[ $\Delta r$  ошибка в измерении радиуса кольца ( $\sim 0,1$  мм)].

## РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОНОГРАММ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

[А Т Л А С, 20—22]

Расчет электронограмм поликристаллических образцов обычно заключается в определении межплоскостных расстояний по формуле

$$d_{HKL} = \frac{C}{r} \text{ \AA}. \quad (1)$$

Анализ рассчитанных межплоскостных расстояний в случаях кубической, гексагональной или тетрагональной сингоний позволяет произвести индцирование отражений и определение периода решетки. При этом используют те же закономерности, что и при расчете рентгенограмм (см. работу 7).

*В случае кубической сингонии*

$$\frac{1}{d_{HKL}^2} = \frac{H^2 + K^2 + L^2}{a^2},$$

следовательно, отношение квадратов межплоскостных расстояний должно соответствовать отношению целых чисел:

$$\frac{1}{d_{H_1 K_1 L_1}^2} : \frac{1}{d_{H_2 K_2 L_2}^2} : \frac{1}{d_{H_3 K_3 L_3}^2} \dots = \\ = (H_1^2 + K_1^2 + L_1^2) : (H_2^2 + K_2^2 + L_2^2) : (H_3^2 + K_3^2 + L_3^2) \dots$$

Практически в расчетной таблице (табл. 1) удобно записывать отношение квадрата межплоскостного расстояния первого отражения к квадрату межплоскостного расстояния каждого последующего отражения  $\frac{d_{H_1 K_1 L_1}^2}{d_{H_i K_i L_i}^2}$ , а затем приводить эти отношения к целым числам, которые после необходимой проверки (по фактору повторяемости и интенсивности линий) принимать за сумму квадратов индексов отражения  $H^2 + K^2 + L^2$ .

Период решетки определяют по известной формуле

$$a = d_{HKL} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}. \quad (2)$$

Таблица 1

### РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОНОГРАММЫ ВЕЩЕСТВА КУБИЧЕСКОЙ СИНГОНИИ

Объект . . . . . Степень напряжения . . . . .  
Постоянная прибора . . . . .

Номер кольца	Интенсивность	r, мм	$d_{HKL} = \frac{C}{r_{HKL}}$	$\frac{1}{d_{HKL}^2}$	$\frac{d_{H_1 K_1 L_1}^2}{d_{H_i K_i L_i}^2}$	$H^2 + K^2 + L^2$	HKL	a, Å	Δa, Å

*В случае тетрагональной и гексагональной сингоний* индцирование проводят графически с помощью номограмм Бьерстрема (приложения

16 и 17)\*. Найденные по номограмме значения  $c/a$  (это значение в дальнейшем уточняют после определения  $HKL$ ) и индексы  $HKL$  записывают в табл. 2.

Таблица 2

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОНОГРАММЫ ВЕЩЕСТВА  
ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ ИЛИ ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ СИНГНИИ

Объект . . . . . Степень напряжения . . . . .  
Постоянная прибора . . . . .

Номер кольца	Интенсивность	$r, \text{мм}$	$d_{HKL} = \frac{c}{r_{HKL}}$	$HKL$	$A$	$B$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\Delta a$	$\Delta c$

Результаты индирования проверяют анализом погасаний и оценки интенсивности колец.

Величины  $a$  и  $c$  рассчитывают по формулам (1) и (2), приведенным в работе 7.

При точных измерениях периода решетки или межплоскостных расстояний для дальних линий имеет значение поправка  $\Delta$  к измеренным радиусам дифракционных колец:

$$r_{\text{испр}} = r_{\text{изм}} \cdot (1 - \Delta) = r_{\text{изм}} - r_{\text{изм}} \cdot \Delta. \quad (3)$$

Эта поправка связана с упрощениями, допущенными при выводе основной расчетной формулы (1).

Целесообразно построить график зависимости величины поправки от радиуса  $r$  кольца для данного расстояния  $L$  от образца до фотопластинки, пользуясь приведенными ниже величинами поправки  $\Delta$  в зависимости от  $r/L$ :

$r/L$	$\Delta$	$r/L$	$\Delta$
0,01	0,000037	0,06	0,001345
0,02	0,000150	0,07	0,001827
0,03	0,000337	0,08	0,002390
0,04	0,000600	0,09	0,003020
0,05	0,000935	0,10	0,003726

Координатами графика удобно выбрать  $r$  и  $r \cdot \Delta$ .

Фазовый качественный анализ чаще всего проводят сравнением измеренных межплоскостных расстояний с межплоскостными расстояниями, взятыми из литературы (приложение 15). Измерения, данные расчета и табличные данные записывают в табл. 3.

В литературе обычно указывают значения интенсивности, оцениваемые по рентгенограммам, снятым чаще всего на излучении  $\text{Mo} \cdot K_{\alpha}$ .

В связи с существенными различиями рентгеновских и электронографических факторов интенсивности приведенные в литературе данные об интенсивности интерференционных максимумов можно, как правило,

\* При использовании номограмм Хелла следует подбирать масштабный множитель  $M$  так, чтобы весь ряд значений  $d_{HKL}$  укладывался в масштаб номограммы Хелла, или же наносить отметки на масштабную линейку так, как это описано в примечании к работе 7.

## КАЧЕСТВЕННЫЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Объект . . . . . Степень напряжения . . . . .  
 Постоянная прибора . . . . .

Номер кольца	Интенсив- ность	$r, \text{мм}$	$d_{HKL} = \frac{C}{r_{HKL}}$	Табличные данные			
				фаза А		фаза Б	
				$d_{HKL}$	интенсив- ность	$d_{HKL}$	интенсив- ность

использовать лишь для грубой оценки соотношения интенсивности соседних линий.

Следует также учитывать обычно невысокую точность электронографических определений межплоскостных расстояний ( $\sim 0,01 \text{ \AA}$ ).

В случае необходимости расчета периодов решеток анализируемых фаз можно пользоваться для индцирования графиками Фрелеля-Ринна и таблицами изомеров Фрелеля-Ринна, описание которых приведено в работе 12 с теми же оговорками относительно интенсивности.

### Примерное задание

1. Построить график зависимости поправки ( $r \cdot \Delta$ ) в функции от  $r_{\text{изм}}$  для расстояния  $L$  данного электронографа.
2. Провести качественный фазовый анализ по данной электронограмме.
3. Определить кристаллическую структуру одной из фаз объекта.

## РАБОТА 33

### ИЗМЕРЕНИЕ И АНАЛИЗ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ РЕФЛЕКСОВ ЭЛЕКТРОНОГРАММ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

В результате анализа интенсивностей дифракционной картины проверяют и уточняют результаты определения структуры. В ряде случаев анализ электронограмм позволяет определить положение легких атомов в кристаллической решетке<sup>1</sup>.

Интенсивности рефлексов электронограмм определяют обычно измерением почернений на негативе. В ряде случаев при фазовом анализе или при определении простых структур можно ограничиться визуальной оценкой интенсивности.

При анализе интенсивностей рефлексов электронограмм необходимо иметь в виду следующие особенности:

а) если для рентгеновских лучей зависимость  $D=f(I\tau)$  является линейной в довольно широком интервале почернений, то при воздействии электронов на фотоэмюльсии большинства диапозитивных и репродук-

<sup>1</sup> Например, позиции атомов азота в нитридах железа и т. п.



ционных фотопластинок<sup>1</sup> линейная зависимость характерна лишь до  $D \approx 0,3$ . В области  $D \approx 0,3 \div 1,8$  характеристическая кривая лучше описывается логарифмической функцией  $D = k \log(I\tau)$ ;

б) атомная функция рассеяния для электронов зависит от угла  $\theta$  (точнее от  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ ) сильнее, чем атомная функция рассеяния для рентгеновских лучей. Поэтому интенсивность рефлексов резко снижается при их удалении от центра электронограммы. Также резко изменяется интенсивность фона. Следует отметить неоднородное изменение интенсивности фона, обусловленное рассеянием электронов в пленке-подложке и некогерентным рассеянием в образце.

Анализ интенсивностей электронограмм на отражение существенно затрудняется сильным влиянием геометрии поверхности образца и неопределенностью геометрии съемки.

### Визуальная оценка интенсивности

Наиболее простой метод заключается в использовании девятибалльной шкалы, аналогичной шкале для рентгенограмм, которой можно приписать числовые соотношения:

О. о. с. . . . .	100	Ср. сл. . . . .	8
О. с. . . . .	70	Сл. . . . .	5
С. . . . .	36	Оч. сл. . . . .	2
Ср. с. . . . .	18	Оч. оч. сл. . . . .	1
Ср. . . . .	11		

При использовании этой шкалы ошибка может составлять 50—100%, причем обычно сильно занижаются интенсивности сильных отражений и несколько завышаются интенсивности слабых отражений.

В связи с возможным очень большим различием интенсивности разных отражений более точные оценки интенсивности можно получить, используя метод кратных экспозиций. Такой метод состоит в том, что снимают серию электронограмм с различными кратными экспозициями, например кратными  $\sqrt{2}$ , т. е.  $1: \sqrt{2}: 2: 2\sqrt{2}: 4 \dots$

Выбирая на разных электронограммах линии одинакового почернения ( $I_1\tau_1 = I_2\tau_2$ ), можно определять отношения интенсивностей отражений из соотношений экспозиций:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\tau_2}{\tau_1} \quad (1)$$

Практически удобно приписать интенсивность, например, 10 000 самой сильной линии, и далее, используя формулу (1), находить в относительных единицах интенсивности остальных линий. Существенная трудность описанного метода состоит в том, что часто приходится считать равными интенсивности линий, находящихся на разном фоне. Это затруднение устраняется при использовании микрофотометра.

### Микрофотометрическое измерение интенсивностей

Для проведения количественных расчетов необходимо получить кривые почернения фотоэмульсии<sup>2</sup> данного фотоматериала. Для этого снимают серию электронограмм с кратными экспозициями и фотометрируют

<sup>1</sup> Имеются также специальные «электронографические» пластинки.

<sup>2</sup> Для различных фотоматериалов и электронов разных скоростей кривые почернения могут существенно различаться.

определенную группу линий. Обычно на электронограммах получают весьма острые линии, поэтому при построении кривых почернения, а также при измерениях интенсивности можно оценивать интенсивность высотами соответствующих пиков. Каждая линия электронограмм может быть использована для построения определенной части кривой почернения.

### Теоретический расчет интенсивностей

Для определения относительных значений интенсивностей необходимо знать структурный множитель, межплоскостное расстояние и множитель повторяемости. Общее выражение для вычисления относительных интенсивностей<sup>1</sup> колец электронограммы поликристаллического образца можно получить из формул, выведенных в рентгенографии (см. работу 10), принимая углы  $\theta$  очень малыми.

Исключая поляризационный множитель и учитывая геометрию съемки, получим:

$$\frac{I_{HKL}}{I_0} = k \cdot |S_{HKL}|^2 \cdot d_{HKL} \cdot P, \quad (2)$$

где  $k$  — коэффициент пропорциональности, общий для всех линий электронограммы данного вещества;

$d_{HKL}$  — межплоскостное расстояние;

$P$  — множитель повторяемости;

$|S_{HKL}|^2$  — структурный множитель интенсивности, включающий атомный множитель рассеяния электронов и температурный фактор.

Температурный множитель интенсивности  $e^{-2M}$  или  $e^{-B\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2}$  определяют так же, как в рентгеноструктурном анализе. Однако роль его меньше, так как атомный множитель уменьшается с увеличением  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$  гораздо резче. Учитывая сказанное, а также принимая во внимание известные трудности при подсчете температурного множителя, этот множитель обычно не учитывают.

Атомную функцию рассеяния электронов  $F_{эл}$  можно найти из значений атомного множителя  $F_p$  рентгеновских лучей:

$$F_{эл} = k' \frac{Z - F_p}{\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2}, \quad (3)$$

где  $Z$  — порядковый номер элемента;  $k' = \frac{me^2}{2h^2}$ .

В определениях относительных интенсивностей удобно использовать значения атомной функции рассеяния электронов в относительных, так называемых «протонных» единицах<sup>2</sup>. Тогда

$$f_{эл} = \frac{Z - f_p}{(10 \cdot \sin \theta / \lambda)^2}$$

где  $\sin \theta / \lambda$  следует брать без обычного множителя, равного  $10^8$ , напри-

<sup>1</sup> Определяется интенсивность на единицу длины кольца или «локальная» интенсивность.

<sup>2</sup> За единицу принята амплитуда рассеяния электронов на потенциале от единичного заряда ( $Z = +1$ ) в направлении, соответствующем  $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,1 \times 10^8 \text{ см}^{-1}$ .

мер  $0,2$  вместо  $0,2 \times 10^8$ . В приложении 32 приведены значения атомной функции рассеяния электронов для некоторых элементов (атомов и ионов) в «протонных» единицах ( $f_{\text{табл}}$ ); чтобы перейти к абсолютным значениям амплитуды рассеяния, следует умножить  $f_{\text{табл}}$  на величину амплитуды рассеяния электронов протоном  $F_{\text{эл}1} = 2,393 \cdot 10^{-8}$  см.

Для более точных расчетов можно использовать данные, приведенные в приложениях 33, 34, которые учитывают зависимость функции рассеяния электронов от их энергии (релятивистскую поправку к массе). В приложении 34а приведены абсолютные значения амплитуд атомного рассеяния электронов, подсчитанные по методу самосогласованного поля, а в табл. 34б приложений — амплитуды, рассчитанные по методу Томаса—Ферми—Дирака (для достаточно тяжелых атомов). Приведенные в этих таблицах данные об атомных амплитудах получены для массы покоя электрона. При энергии электронов выше  $50$  кэВ эти значения амплитуд следует умножить на релятивистскую поправку к массе  $(1-\gamma^2)^{-1/2}$ , которая приведена в приложении 33.

Структурную амплитуду для разных отражений определяют обычным способом:

$$S_{HKL} = \sum_{j=1}^N F_{\text{эл}j} e^{2\pi i (Hx_j + Ky_j + Lz_j)}$$

При проведении расчетов интенсивности удобно занести расчетные данные в указанную таблицу.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ИНТЕНСИВНОСТИ

Объект . . . . . Структурный тип . . . . .  
Периоды решетки . . . . . Базис . . . . .

Номер	$HKL$	$d_{HKL}$	$\frac{1}{2d_{HKL}} = \frac{\sin\theta}{\lambda}$	$F_{\text{эл}}^A$	$F_{\text{эл}}^B$	$S_{HKL}$	$ S_{HKL} ^2$	$P_{HKL}$	$\frac{I_{HKL}}{\kappa I_0}$

#### Примерное задание

1. Построить кривую почернения.
2. Провести оценку интенсивностей линий электронограммы, снятой на просвет (карбидной, оксидной или сульфидной фаз известного состава).
3. Провести теоретический расчет интенсивностей линий для той же электронограммы.

#### РАБОТА 34

### АНАЛИЗ ТОЧЕЧНОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАММЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРИЕНТИРОВКИ КРИСТАЛЛА

(А Т Л А С, 23, 24)

Точечная электронограмма образуется при съемке монокристалльных объектов «на просвет» и «на отражение». Монокристалльные пленочные образцы, как правило, возникают при кристаллизации из пара на подо-

гретую монокристалльную подложку. Точечная картина на отражение от поверхности массивного монокристалла получается при хорошей очистке и травлении поверхности, которые удаляют деформированный слой. В современной исследовательской практике с точечными электронограммами часто имеют дело при исследовании тонких кристаллических пленок в просвечивающем электронном микроскопе (см. ниже).

Точечную электронограмму можно рассматривать как практически неискаженную проекцию плоскости обратной решетки на плоскость фо-

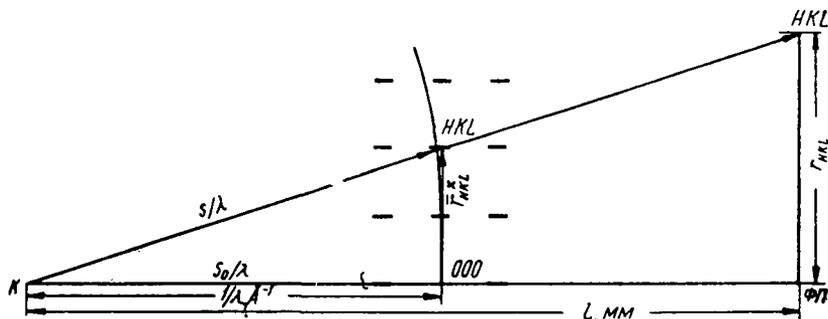


Рис. 133. Схема, объясняющая возникновение точечной электронограммы. Узлы обратной решетки могут быть размыты из-за мозаичности и разворота блоков мозаики в кристалле, из-за малости кристалла в направлении первичного пучка, а также из-за расходимости первичного пучка. Сфера отражения ввиду малости  $\lambda$  имеет очень малую кривизну и вблизи узла 000 может быть уподоблена плоскости: К — кристалл; ФП — фотопластинка; L — расстояние кристалл — фотопластинка

тографической пластинки. Из схемы, приведенной на рис. 133, легко получить масштаб этой проекции — основное расчетное уравнение:

$$\frac{|\bar{r}^*|}{1/\lambda} = \frac{r}{L}; \quad |\bar{r}^*| = \frac{r}{\lambda L},$$

где  $\bar{r}^*$  — вектор обратной решетки;  
 $r$  — радиус-вектор рефлекса на электронограмме;  
 $L$  — расстояние от кристалла (К) до экрана или фотопластинки (ФП);

$\lambda L = C$  — постоянная электронографа.

Узлы обратной решетки могут быть размыты в одном направлении из-за того, что кристалл имеет небольшую толщину. Так как длина волны ( $\lambda$ ) электронов мала, сфера отражения имеет очень малую кривизну возле узла 000 и может быть представлена как плоскость. Кроме того, условие интерференции смягается в связи с тем, что сфера отражения может иметь конечную «толщину» из-за расходимости пучка электронов и их некоторой немонахроматичности. Основной причиной образования большого числа рефлексов на точечных электронограммах чаще всего является мозаичность реальных монокристалльных образцов.

На плоскости вообще возможны десять закономерно периодически повторяющихся систем точек, в образовании которых принимают участие поворотные оси и плоскости симметрии, перпендикулярные рассматриваемой плоскости. Они изображены на рис. 134. Так как плоское сечение обратной решетки проходит через узел 000, который является центром инверсии, симметрия электронограммы для мозаичного кристалла может быть выше симметрии кристалла. Возможные типы электронограмм  $C_2$ ;  $C_4$ ;  $C_6$ ;  $C_{2v}$ ;  $C_{4v}$ ;  $C_{6v}$  совпадают с шестью плоскими точечными

группами, которые имеют ось симметрии второго порядка, так как на плоскости центр инверсии равнозначен поворотной оси второго порядка.

Около схем приведены дифракционные классы симметрии кристаллов, для которых данная симметрия является наивысшей; в этих случаях направление первичного пучка электронов должно совпадать с соответствующим главным направлением в кристалле.

Симметрия электронограммы повторяет симметрию кристалла вдоль оси, параллельной направлению первичного электронного пучка, и независимо от того, имеет кристалл центр инверсии или нет, след первичного пучка (или проекция нулевого узла обратной решетки) является поворотной осью второго порядка. Для тех кристаллических классов, кото-

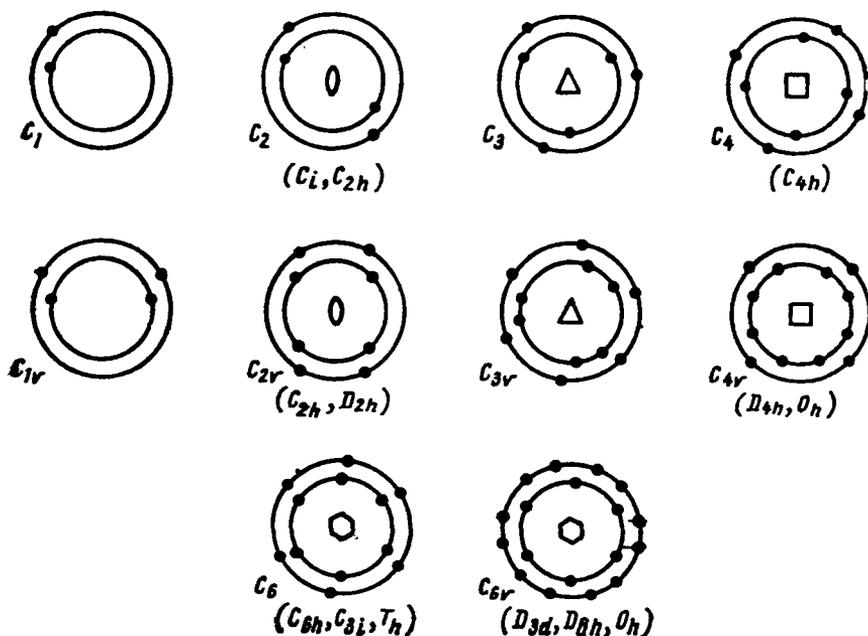


Рис. 134. Возможные типы симметрии систем точек на плоскости

рые обладают центром инверсии, можно по виду электронограммы установить направление, перпендикулярное плоскости обратной решетки. Соответствующие данные приведены в приложении 7, откуда, в частности, видно, что в случае кристалла кубической сингонии возможно возникновение каждого из этих типов электронограмм, кроме  $C_4$ . При любой ориентации мозаичного кристалла, не соответствующей какой-либо оси симметрии, в расположении рефлексов будет симметрия оси второго порядка  $C_2$ .

Плоскость обратной решетки  $HKL$  соответствует отражениям зоны  $[uvw]$ , индексы оси которой определяются известным уравнением зональности:

$$Hu + Kv + Lw = 0.$$

Индексы  $[uvw]$  по определению оси зоны являются индексами направления в кристалле, параллельного первичному пучку электронов. Если кристаллическая структура вещества известна, то ориентировка кристалла может быть установлена по данным, приведенным в прило-

жении 7. Если ось зоны занимает частное положение, т. е. ее индексы не имеют степеней свободы, то ориентировка этим определяется однозначно. Если ось зоны занимает общее положение, то необходимо проиндцировать электронограмму и установить индексы зоны.

Для индцирования всех точек электронограммы достаточно задать два направления. Тогда индексы вдоль каждого из этих направлений определяются как

$$HKL, 2(HKL), 3(HKL), 4(HKL) \dots$$

Если, таким образом, заданы индексы двух узловых прямых, то, пользуясь ими как координатными осями, можно определить индексы любого узла (рис. 135).

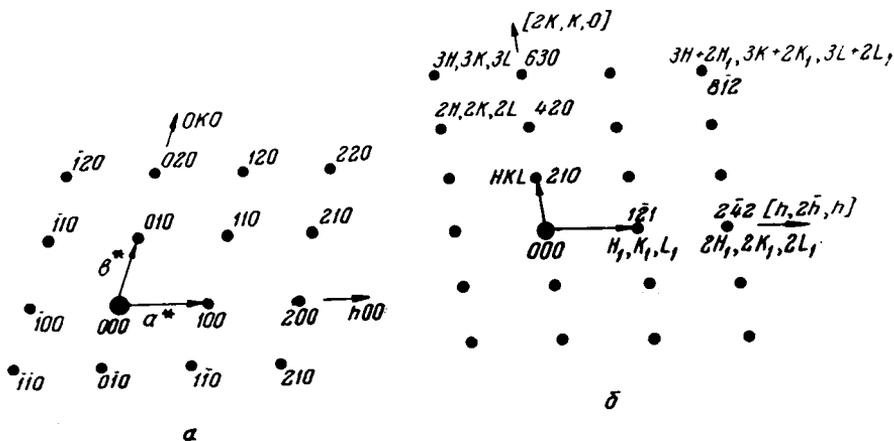


Рис. 135. Индцирование точечных электронограмм по заданным индексам двух направлений (или координатам двух узлов, не лежащих на одном направлении):

*a* — координатная плоскость обратной решетки; *b* — некоординатная плоскость обратной решетки

Следует помнить, что в плоскости обратной решетки могут располагаться лишь такие узлы, индексы которых (*HKL*) содержат только две независимые переменные. В случае, если плоскость является координатной, третий индекс равен нулю; если плоскость не координатная, то индексы ее узлов связаны между собой каким-либо уравнением (рис. 135, б).

Точечные электронограммы обозначают общим символом рефлексов отражающих плоскостей (например, *HK1*, *HK0* и т. д.), индексами оси зоны [*uvw*] или индексами направления обратной решетки, перпендикулярного изображаемой плоскости обратной решетки.

Знания индексов двух направлений в плоскости обратной решетки достаточно для определения ориентировки кристалла. Часто ограничиваются установлением оси зоны [*uvw*].

Если кристаллическая решетка неизвестна, то для определения элементарной ячейки необходимо иметь две электронограммы с известным углом между отображаемыми на них сечениями (рис. 136, а) или три электронограммы для трех разных сечений при неизвестной взаимной ориентации (рис. 136, б). При этом, пользуясь общими соображениями, известными из кристаллографии, следует выбирать координатные оси в пределах этих сечений и определять индексы узловых прямых, общих для анализируемых сечений. Далее следует анализ симметрии обратной

решетки, уточнение выбора системы координат, выбор элементарной ячейки и определение ее размера и закона погасаний<sup>1</sup>.

В случае кристаллов кубической, тетрагональной или гексагональной сингоний индигирование и определение структуры можно легко осу-

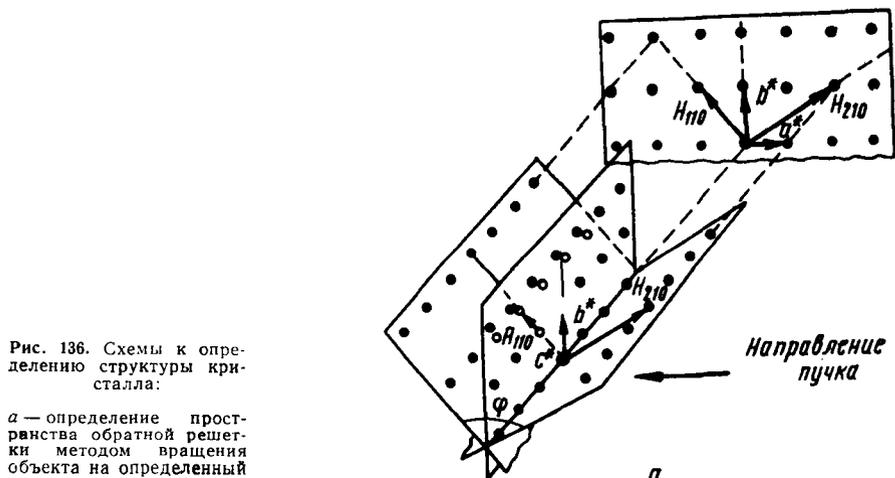
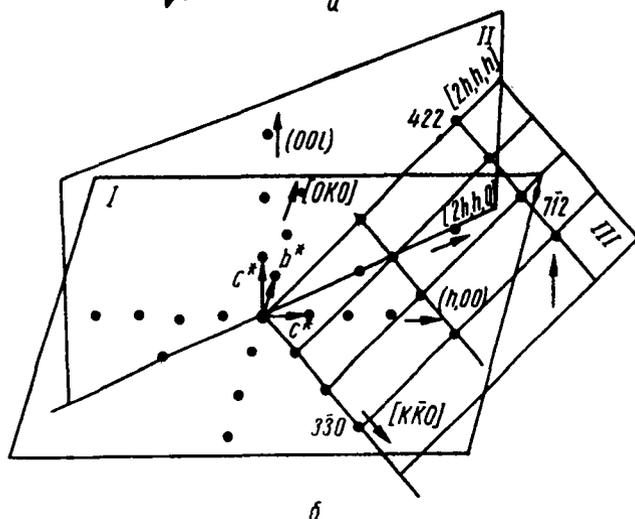


Рис. 136. Схемы к определению структуры кристалла:

*a* — определение пространства обратной решетки методом вращения объекта на определенный угол  $\Phi$  вокруг выбранного направления (в данном случае  $c^*$ ); *b* — взаимная связь трех сечений обратной решетки — трех электронограмм различных зон по сечениям I—III



ществить с помощью анализа отношений квадратов межплоскостных расстояний. При этом следует иметь в виду возможные значительные ошибки в определении межплоскостных расстояний по точечным электронограммам, а также то, что на точечной электронограмме имеются отражения от плоскостей одной зоны<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Подробно определение структур, а также определение структур с анализом интенсивностей описано в монографии Б. К. Вайнштейна «Структурная электронография». Изд-во АН СССР, 1956.

<sup>2</sup> Практически может наблюдаться наложение двух или более систем рефлексов разных зон от двойников, разных фрагментов, зерен и т. д. Кроме того, на периферии электронограммы возможно появление рефлексов, связанных с пересечением поверхностью сферы отражения соседних, не проходящих через начало координат плоскостей обратной решетки.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРИЕНТИРОВКИ КРИСТАЛЛОВ, СТРУКТУРА КОТОРЫХ ИЗВЕСТНА

Анализ симметрии точечной электронограммы объекта, структура которого известна, часто позволяет непосредственно, т. е. без дополнительных расчетов, определить ориентировку объекта. Для такого анализа можно использовать заранее рассчитанные и вычерченные в масштабе сетки обратной решетки для данной структуры, размеров ячейки и постоянной электронографа. В приложении 48 приведены некоторые сетки для кубических, о. ц. к. и г. ц. к. решеток, а также для гексагональной компактной решетки ( $c/a=1,63$ ).

В некоторых случаях, например при съемке электронограммы в электронном микроскопе с очень ограниченного участка объекта с достаточно совершенной структурой, на электронограмме получается незначительное количество интенсивных рефлексов; однако некоторые объекты (особенно после деформации) могут давать рефлексы, относящиеся к соседним сечениям обратной решетки или к двойникам. Могут быть также дополнительные рефлексы от включений второй фазы и «лишние» рефлексы за счет двойного или многократного отражения. Во всех этих случаях необходимо индцирование электронограммы. Если кристаллическая структура известна (т. е. известны сингония, размеры элементарной ячейки и базис), заранее с помощью формул приложения 2 рассчитывают (или определяют по таблицам) межплоскостные расстояния ( $d$ ) или векторы обратной решетки  $|\bar{r}^*| = \frac{1}{d}$ . Эти величины сопоставляют с измеренными величинами ( $d$  или  $|\bar{r}^*|$ ) для группы рефлексов, которые ближе расположены к центру электронограммы. Правильность индцирования проверяют по взаимному расположению рефлексов, т. е. по углам между определенными направлениями в кристалле и в обратном пространстве (на электронограмме). Индексы оси зоны  $[uvw]$  находят из индексов каких-либо двух рефлексов ( $H_1K_1L_1$ ) и ( $H_2K_2L_2$ ), радиус-векторы которых не параллельны.

### Практическая часть

Для вычерчивания серии сеток обратной решетки для заданной структуры кристалла в заданной ориентировке (например,  $\alpha$ -железо с о. ц. к. решеткой,  $a=2,86\text{ \AA}$ ,  $\lambda L=30\text{ мм} \times \text{ \AA}$ ,  $[uvw]: 100; 110; 111$  и т. д.) следует:

1) выбрать координатные оси ( $H_1K_1L_1$ ) и ( $H_2K_2L_2$ ) при учете следующих условий:

$$H_1u + K_1v + L_1w = 0,$$

$$H_2u + K_2v + L_2w = 0,$$

т. е.  $H_1K_1L_1$  и  $H_2K_2L_2$  принадлежат к одной зоне  $[uvw]$ ;

$$H_1H_2 + K_1K_2 + L_1L_2 = 0,$$

т. е. угол между направлениями в обратной решетке равен  $90^\circ$ ; последнее условие не обязательно.

2) вычертить сетку, используя в качестве образца сетки, приведенные в приложении 48;

3) указать координаты ( $HKL$ ) всех узлов;

4) выделить узлы, которые должны отсутствовать по правилам погасания для данного типа структуры.

Для индцирования электронограммы вещества кубической структуры и определения индексов оси зоны необходимо:



1. Измерить радиусы-векторы ( $R_i$ ) группы из трех-четырех рефлексов, прилежащих к центру электронограммы и образующих как бы плоскую «элементарную ячейку» (по возможности прямоугольную), повторением которой по координатным направлениям можно представить все точки правильной сетки рефлексов электронограммы<sup>1</sup>. Измерение радиусов-векторов ( $R_i$ ) целесообразно проводить при большом количестве рефлексов и при усреднении нескольких периодов вдоль выбранных направлений, без учета слишком удаленных от центра периферийных рефлексов. Результаты измерений и дальнейших расчетов удобно записывать в следующей таблице:

**ИНДИЦИРОВАНИЕ ТОЧЕЧНОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАММЫ**

Объект . . . . . Тип решетки и периоды . . . . .  
 Условия получения электронограммы . . . . .

Номер рефлекса	$R$ , мм	$R^2$	$\frac{R_i^2}{R_1^2}$	$H^2+K^2+L^2$	$HKL$	$d = \frac{a}{\sqrt{H^2+K^2+L^2}}$	$C = dR$
1							
2							
3							
4							

2. Сравнить отношения  $\frac{R_i^2}{R_1^2} = \frac{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2}{H_1^2 + K_1^2 + L_1^2}$  с известными отношениями для данной решетки (с. 73) и определить возможные индексы всех данных отражений, предполагая для наименьшего  $R_1$  наименьшие значения  $H_1 K_1 L_1$  (например, для о. ц. к. решетки 110, 200, 211 и т. д.).

3) Найти индексы  $HKL$  для узлов на направлениях, выбранных в качестве координатных (по возможности, ортогональных), меняя знаки у индексов и их последовательность так, чтобы измеренный угол между данными радиус-векторами на электронограмме совпал с рассчитанным по формуле

$$\cos \rho_{ij} = \frac{H_i H_j + K_i K_j + L_i L_j}{\sqrt{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2} \sqrt{H_j^2 + K_j^2 + L_j^2}} .$$

4. Определить координаты остальных узлов выбранной ячейки, пользуясь найденными  $H_i K_i L_i$  и  $H_j K_j L_j$  на координатных направлениях; убедиться в совпадении найденных координат с индексами, полученными из отношений  $\frac{R_i}{R_1}$ .

5. Проверить наличие погасаний в соответствии с известным типом решетки образца или сделать вывод о типе решетки из фактических данных о погасании при неизвестном типе решетки объекта.

6. Найти индексы оси зоны  $[uvw]$  из отношений

$$u:v:w = (K_1 L_2 - K_2 L_1):(L_1 H_2 - L_2 H_1):(H_1 K_2 - H_2 K_1).$$

<sup>1</sup> Если имеются две или несколько сеток из-за наличия сростка кристаллов, двойников или кристаллов разных фаз, целесообразно провести анализ симметрии картины с помощью рис 134, приложения 48 и выделить отдельные сетки для индцирования.

Примерное задание. Определить ориентировку монокристалльной пленки вещества с кубической структурой по электронограмме, снятой в просвечивающем электроном микроскопе (без точного знания постоянной  $\lambda L$ )<sup>1</sup>.

РАБОТА 35

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕКСТУРЫ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ И В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ МАССИВНЫХ ОБРАЗЦОВ**

[А Т Л А С, 25]

Особенно часто объекты электронографического исследования — тонкие сплошные пленки или тонкие слои дисперсных пластинчатых частиц, осажденных из суспензий, имеют пластинчатую (или аксиальную) текстуру, характеризующуюся обычно тем, что все кристаллики какой-либо определенной кристаллографической плоскостью ориентированы параллельно поверхности объекта или плоскости подложки. По

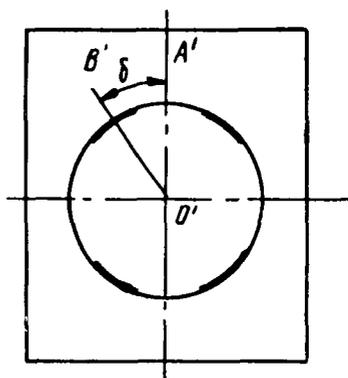
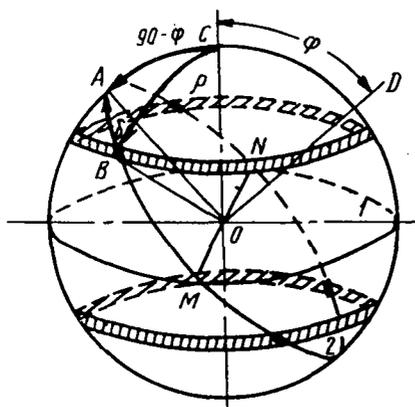


Рис. 137. Сферическая проекция нормалей (заштрихованные кольца) к плоскостям  $hkl$  при наличии осевой текстуры (съемка на просвет):

Рис. 138. Схема электронограммы при наклоне образца на угол  $\Phi$

OC — направление оси текстуры; 1 — положение круга среза при перпендикулярной съемке; 2 — положение круга среза при наклоне объекта вокруг оси MN на угол  $\Phi$

азимуту относительно кристаллографической оси — нормали к данной плоскости — кристаллики ориентируются произвольно. Для кристаллов низших сингоний возможно возникновение текстуры, при которой общей для кристаллов является не ориентация рациональной плоскости (или нормали к плоскости), а ориентация определенного кристаллографического направления или развитого ребра кристаллов, такая текстура обычно связана с игольчатой формой кристаллов и поэтому называется игольчатой. Очевидно, анализ этих текстур в электронографии можно проводить так же, как и анализ аксиальных текстур в рентгенографии. Однако при этом необходимо учитывать особенности электронограмм таких текстур

На рис. 137 представлена сферическая проекция нормалей к плоскости  $\{hkl\}$  в случае такой текстуры. Если первичный пучок, как обычно,

<sup>1</sup> Одновременно решается вопрос о структуре, если неизвестно размещение атомов в ячейке (о. ц. к., г. ц. к. и т. д.), а при известной структуре и размере элементарной ячейки определяется постоянная электронографа (см. стр. 227).

перпендикулярен плоскости препарата, то на электронограмме возникает система концентричных колец, как для обычного поликристаллического образца. При приближении текстуры к идеальной некоторые кольца могут исчезнуть. Это видно из схемы, приведенной на рис. 137 для плоскости  $\{hkl\}$ . Заштрихованные полосы представляют собой выходы на поверхность сферы нормаль к плоскостям  $\{hkl\}$ .

Направление  $[uvw]$  является кристаллографическим направлением, общим для всех кристаллов. Оно совпадает с нормалью к плоскости образца. В случае, если первичный пучок перпендикулярен плоскости образца, соответствующий круг среза в сферической проекции изобразится кругом 1. Здесь и дальше из-за малости угла  $\phi$  круги среза представляются большими кругами, т.е. кругами, проходящими через центр сферы проекции. Для того чтобы круг среза пересекал области на сфере, соответствующие имеющимся ориентировкам, необходимо наклонить препарат по отношению к оси электронографа на некоторый угол  $\phi$  (ось поворота  $MN$ ). Тогда круг среза на сфере проекций займет положение 2 и на электронограмме возникнут кольца с симметрично расположенными текстурными максимумами.

Как видно из рис. 137, угол, на который следует повернуть препарат, чтобы выявить текстурные максимумы ( $\phi$ ), выбирают в зависимости от угла  $\rho$  — между нормалью к отражающим плоскостям  $(hkl)$  и направлением оси текстуры  $[uvw]$ , т.е.  $90 - \phi < \rho$ . Таким образом, можно выбрать подходящие углы поворота  $\phi$ , предполагая какую-либо ось текстуры для данных отражающих плоскостей. Возможные значения  $\rho$  для кубической решетки приведены в табл. 3 приложений. При большом значении  $\phi$ , особенно в случае толстого объекта, качество электронограммы существенно ухудшается. Положение текстурных максимумов на кольце  $(HKL)$  определяет угол  $\delta$  — угол между проекцией оси текстуры на плос-

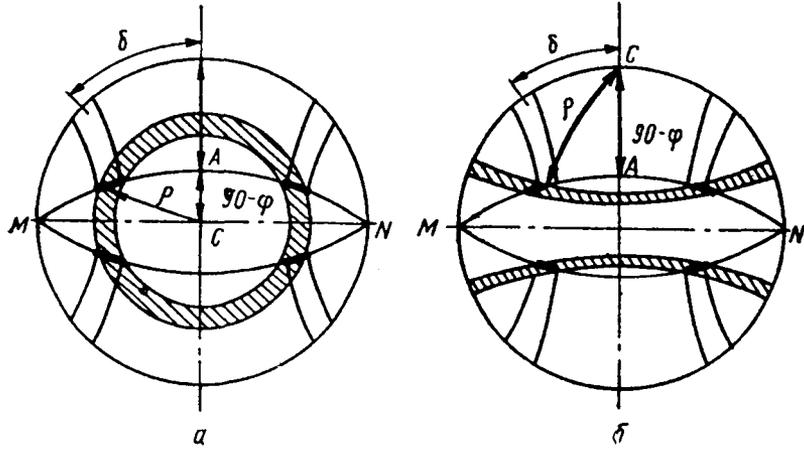


Рис. 139. Построение полюсной фигуры:

*a* — плоскость проекции параллельна плоскости препарата; *б* — плоскость проекции параллельна оси текстуры

кость электронограммы ( $O'A'$ ) и радиусом-вектором, проведенным на электронограмме через середину текстурного максимума ( $O'B'$ ) (рис. 138).

Для определения индексов оси текстуры (см. работу № 23) необходимо аналитически или графически найти угол  $\rho$ .

Затем по табл. 3 приложения или по известным из кристаллографии формулам (табл. 2 приложений), или с помощью стандартных сеток, зная индексы  $(hkl)$ , найти индексы оси  $[uvw]$ .

Аналитически угол  $\rho$  определяют из формулы

$$\cos \rho = \cos \delta \cdot \sin \varphi.$$

Графически угол  $\rho$  находят из полюсной фигуры. Для построения полюсной фигуры необходимо построить стереографическую проекцию круга среза 2' (рис. 137) и проекцию направления оси текстуры  $C$  (рис. 139). В качестве плоскости проекции чаще выбирают плоскость, параллельную поверхности плоского препарата (рис. 139, а).

Расположив сетку Вульфа так, чтобы ее полюсы находились на горизонтали, и наложив на нее кальку, наносят на большой круг положения начала и конца текстурных максимумов. Вращая полученные точки вокруг оси  $MN$  по широтам до круга среза (до меридианов, отстоящих на  $\varphi^\circ$  от большого круга), находят выходы нормалей на круге среза. Так как текстура аксиальная, то эти выходы нормалей распространяют на весь круг проекций вращением около оси текстуры, т. е. вокруг точки  $c$  по окружности. Угол  $\rho$  в этом случае определяют как угловое расстояние от центра проекций до середины пояса текстуры. Графическое определение индексов оси текстуры выполняют так же, как в работах 23, 24. Если за плоскость проекций выбрана плоскость, параллельная оси текстуры, то полюсную фигуру строят в соответствии с рис. 139, б.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКСИАЛЬНОЙ ТЕКСТУРЫ ПРИ СЪЕМКЕ «НА ОТРАЖЕНИЕ»

При съемке «на отражение» направление первичного пучка практически всегда перпендикулярно нормали к плоскости образца, обычно совпадающей с направлением оси текстуры. Поэтому, если плоскость выб-

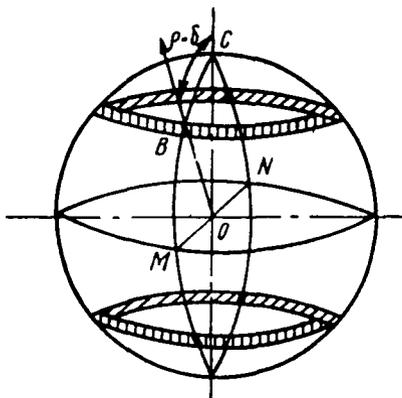


Рис. 140. Сферическая проекция нормалей к плоскостям  $(hkl)$  при наличии аксиальной текстуры. Круг среза показан для съемки «на отражение»

рана параллельно оси текстуры, проекция круга среза совпадает с основным кругом проекции. Если плоскость проекции параллельна поверхности плоского препарата, проекция круга среза изобразится в виде диаметра круга проекций  $MN$  (рис. 140).

Величина угла  $\rho$  совпадает с величиной угла  $\delta$ . Построение полюсной фигуры с плоскостью проекции, параллельной поверхности плоскости плоского препарата, показано на рис. 141. Оно заключается в пере-

носе точек начала и конца текстурных максимумов к вертикальному диаметру  $MN$ . Полученные точки распространяются по кругу радиуса  $\rho$ . Схема электронограммы приведена на рис. 141, а.

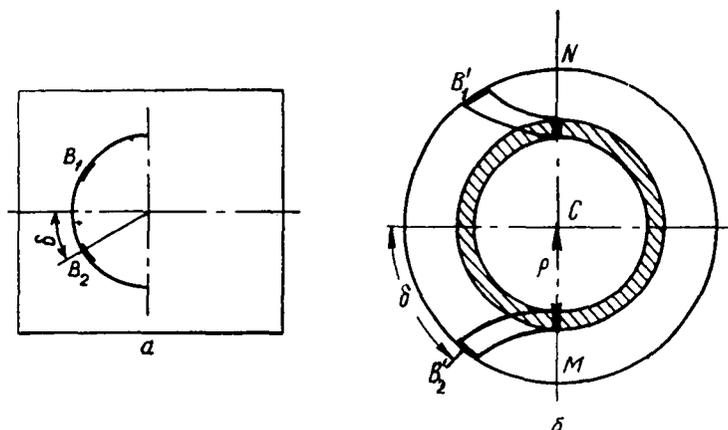


Рис. 141. Схема электронограммы (а) и построение полюсной фигуры (б). Плоскость проекции параллельна плоскости препарата. Проекция круга среза совпадает с диаметром круга проекции  $MN$ :

$B_1'$  и  $B_2'$  — соответствуют положениям текстурных максимумов на кольце электронограммы  $B_1$  и  $B_2$

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕКСТУРЫ ПРОКАТАННЫХ ОБРАЗЦОВ ИЛИ «ПОЛНОЙ» ТЕКСТУРЫ

В случае текстуры прокатки, когда закрепленными оказываются не только положения плоскости кристаллов, но и их ориентации по азимуту, возможно возникновение точечных электронограмм<sup>1</sup>.

При идеальной текстуре с одной ориентировкой электронограмма имеет вид электронограммы для мозаичного монокристалла. В этом случае текстуру определяют так же, как ориентировку монокристалла по точечной электронограмме (см. «Анализ точечной электронограммы»).

Может оказаться эффективной съемка электронограммы «на отражение». При этом следует фиксировать направление прокатки.

При наличии нескольких ориентировок и значительного рассеяния текстуры целесообразно строить полюсные фигуры. Для этого так же, как при рентгеновском методе, необходимо снять серию электронограмм при различных положениях плоскости препарата к оси электронографа. Ось поворота удобно брать параллельно либо перпендикулярно направлению прокатки. Значение угла поворота можно выбирать, например, через каждые  $15^\circ$ . Съемка электронограмм при больших углах (более  $60^\circ$ ) может оказаться затруднительной ввиду резкого снижения интенсивности, особенно в случае толстых образцов.

Координатную сетку кругов среза вычерчивают по меридианам сетки Вульфа. На каждой электронограмме измеряют угловые положения начала и конца максимумов для определенного кольца ( $HKL$ ). Углы удобно определять транспортиром от направления оси поворота, совпадающей либо с направлением прокатки, либо с направлением поперек прокатки. Положения текстурных максимумов следует наносить на основной круг проекции, отсчитывая углы от соответствующей точки ( $HP$  или  $PP$ ). Затем по параллелям сетки Вульфа, установленной так, чтобы ее полюсы совпадали с точками  $M$  и  $N$  (проекции оси поворота), поло-

<sup>1</sup> Исследуют специально утоненные образцы, см. с. 282.

жения текстурных максимумов переносят на проекцию соответствующего круга среза (рис. 142). Области максимумов, соответствующие выходам нормалей к плоскости ( $hkl$ ), очерчивают контурной линией, заштриховывают и анализируют с помощью стандартных проекций для определения индексов плоскости и оси текстуры. Эти операции подробно описаны в работе № 24. В последнее время анализ механизма образования текстур рекристаллизации и исследование текстур проводят непосредственным определением ориентировок примыкающих зерен (см. работы № 40, 41).

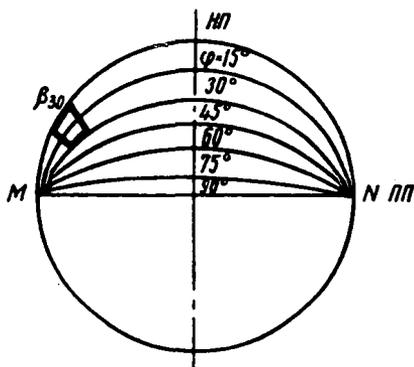


Рис. 142. Координатная сетка и построение полюсной фигуры. Плоскость проекции параллельна плоскости прокатки. Ось поворота ( $MN$ ) образца совпадает с направлением поперек прокатки:

$V_{30}$  — положение текстурного максимума на электронограмме, полученной при наклоне образца на угол  $30^\circ$ , который переносят по параллелям сетки Вульфа на соответствующую проекцию круга среза

### Примерное задание

1. Определить текстуру электроосажденного слоя (съемка «на отражение»).
2. Определить текстуру в пленке серебра, напыленного на кристаллическую подложку при разных температурах.
3. Построить и проанализировать полюсную фигуру для холоднокатанной фольги.

## РАБОТА 36

### АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОНОГРАММЫ «КОСОЙ» ТЕКСТУРЫ

Обратную решетку пластинчатой текстуры можно представить как совокупность коаксиальных окружностей — результат вращения точечной решетки монокристалла вокруг оси, соответствующей оси текстуры (рис. 143).

Если текстура не идеальна, то в обратном пространстве вместо системы окружностей должны быть кольца, ширина которых определяется рассеянием текстуры ( $\alpha$ ). Появление набора кольцевых отражений на электронограмме при прямой съемке можно объяснить рассеянием текстуры<sup>1</sup>. При анализе электронограммы косой съемки (при значительном наклоне оси первичного пучка электронов по отношению к оси текстуры) целесообразно учесть, что коаксиальные кольца в обратном пространстве могут группироваться в систему коаксиальных цилиндров, пересечение которых поверхностью сферы отражения должно дать эллипсы — точнее точки или дужки, группирующиеся по эллипсам<sup>2</sup> (рис. 144, а).

<sup>1</sup> Аналогично тому, как появление точечных электронограмм объяснялось мозаичностью реальных монокристалльных образцов.

<sup>2</sup> Если толщина кристаллов очень мала, возможен эффект двухмерной дифракции — появление непрерывных эллипсов.

Межплоскостное расстояние в обратном пространстве  $d^*$ , соответствующее периоду идентичности вдоль оси текстуры кристаллов  $I_{uvw}$ , может быть большим, если ось текстуры — направление с малыми индексами (для ортогональной решетки  $d^* = \frac{1}{I_{uvw}}$ ). Тогда даже при большом наклоне объекта трудно заметить группировку рефлексов по эллип-

Рис. 143. Узлы обратной решетки  $HKL$ :

$a$  — идеальная пластинчатая текстура;  $b$  — пластинчатая текстура с рассеянием;  $\beta$  — угловое распределение кристаллитов  $f(\alpha)$  в случае идеальной текстуры;  $\gamma$  — угловое распределение кристаллитов  $f(\alpha)$  в случае текстуры с рассеянием

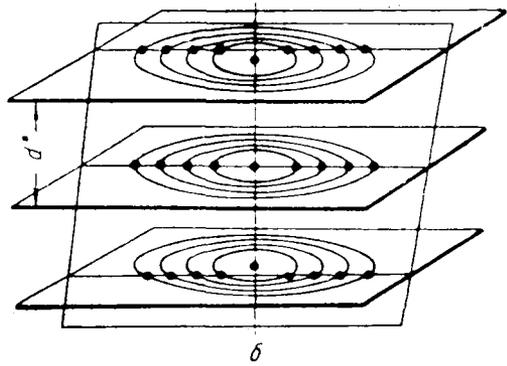
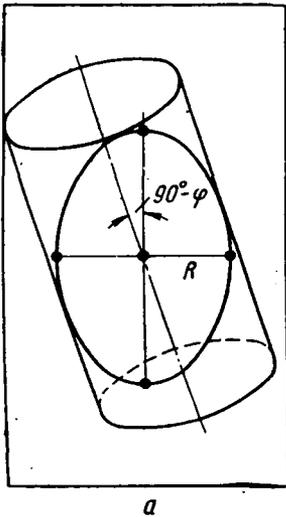
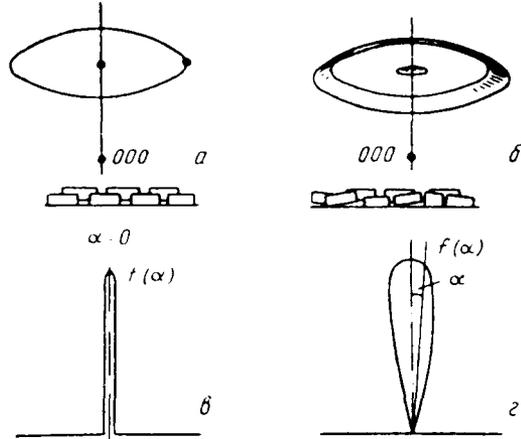


Рис. 144. Схемы обратной решетки и электронограмм косой текстуры:

$a$  — расположение рефлексов по эллипсам;  $b$  — расположение рефлексов по слоевым линиям

сам и более очевидной будет группировка рефлексов по слоевым линиям (рис. 144,б). Слоевые линии должны быть на электронограммах текстур кристаллов высшей и средних сингоний, ориентированных главными и побочными осями перпендикулярно подложке, а также на электронограммах ромбических кристаллов, лежащих координатной гранью параллельно подложке, и на электронограммах моноклинных кристаллов, у которых грань (010) параллельна подложке и, следовательно, имеется ось  $\bar{b}$  (и  $\bar{b}^*$ ) перпендикулярно подложке. Электронограмму косой тек-

туры можно рассматривать как двухмерное перспективное изображение трехмерной обратной решетки. На этом основано использование таких электронограмм для определения размеров и формы элементарной ячейки<sup>1</sup>. При известной кристаллической структуре объекта метод электронограмм косой текстуры может быть применен для анализа самой текстуры, особенно в случае кристаллов с низкой симметрией.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКСИАЛЬНОЙ ТЕКСТУРЫ ПО ЭЛЕКТРОНОГРАММЕ КОСОЙ ТЕКСТУРЫ

Для получения электронограммы косой текстуры при съемке на просвет необходимо повернуть препарат вокруг горизонтальной оси на угол  $\varphi$ , достаточный для того, чтобы выявились текстурные максимумы.

В основе расчета лежат следующие закономерности:

1. На осевой прямой, параллельной оси поворота образца (горизонтальная ось), должны располагаться рефлексы, принадлежащие данной оси зоны (текстуры).

2. Узловым прямым обратной решетки, параллельным оси текстуры, на электронограмме косой текстуры соответствуют рефлексы, расположенные на эллипсах с малой полуосью  $R$  (расстояние от центра до соответствующих рефлексов на горизонтальной оси) и большой полуосью  $Q$ , связанных соотношением  $R/Q = \cos \varphi$ .

#### Практическая часть

1. Подготовить образец, получить электронограмму косой текстуры.
2. Провести индцирование электронограммы (прежде всего, индцирование рефлексов на горизонтальной оси).

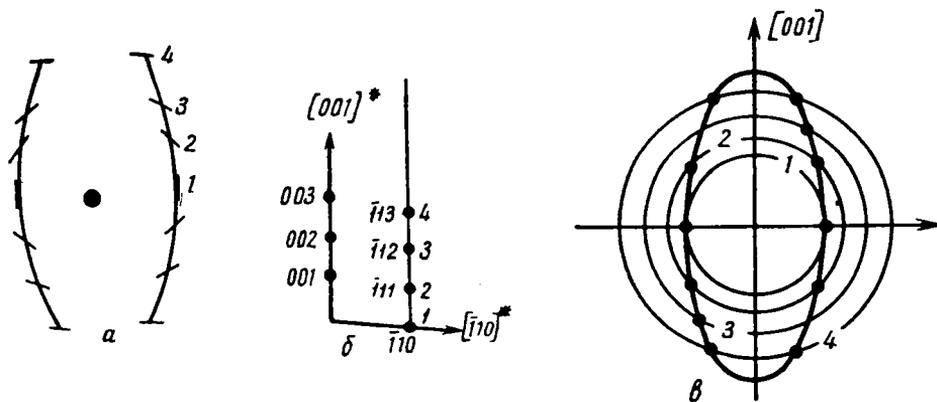


Рис. 145. Схема электронограммы косой текстуры слоя закиси меди; рефлексы типа  $\bar{1}11$  (а); сечение обратной решетки, соответствующее приведенной электронограмме (б); отождествление рефлексов электронограммы и узлов обратной решетки (в)

1 —  $(\bar{1}10)$ ; 2 —  $(\bar{1}11)$ ; 3 —  $(\bar{1}12)$ ; 4 —  $(\bar{1}13)$

3. Определить возможные индексы оси текстуры. Для этого индексы  $(HKL)$  рефлексов, расположенных на горизонтальной оси, подставить в уравнение зональности

$$Hu + Kv + Lw = 0,$$

где  $u, v, w$  — индексы оси зоны или оси текстуры.

<sup>1</sup> См. Вайнштейн Б. К. Структурная электронография. Изд-во АН СССР, 1956, с. 70.



4. Построить разрезы обратной решетки, при этом направление вертикальной оси, проходящей через нулевой узел, должно соответствовать предполагаемому направлению оси зоны, на горизонтальной оси отложить радиусы-векторы для узлов, соответствующих рефлексам на горизонтальной оси электронограммы (рис. 145, а, б). Далее индцировать узлы на прямых, проходящих через узлы  $(HKL)_{\text{гор}}$  и параллельных вертикальной оси (оси текстуры). Таким образом определяют рефлексy, которые должны располагаться на эллипсах электронограммы.

5. В масштабе электронограммы на кальке построить эллипсы с малой полуосью  $R$  и большой полуосью  $Q = \frac{R}{\cos \varphi}$  для каждого рефлекса, находящегося на горизонтальной оси электронограммы (или для соответствующего узла схемы обратной решетки).

Провести ряд окружностей с радиусами  $r$ , равными радиусам-векторам вертикального ряда узлов обратной решетки (см. рис. 145, б) для данного радиуса цилиндра  $R = r_{(HKL)_{\text{гор}}}^*$  (см. рис. 144). В местах пересечения этих окружностей с эллипсами отметить узлы (рис. 145, в).

6. Измерить углы между прямыми, проходящими через нулевой и каждый данный узел на эллипсе, и вертикальной осью эллипса.

Измеренные таким образом углы сравнить с углами между вертикальной осью и прямыми, проходящими через нулевой рефлекс (центральное пятно) и соответствующими рефлексами электронограммы (можно ограничиться наложением схемы на кальке и электронограммы). Таким образом определяют правильность анализа рефлексов электронограммы и, следовательно, правильность выбора оси текстуры.

Примерное задание. Определить текстуру в оксидной пленке.

## РАЗДЕЛ II

### ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ И МИКРОДИФРАКЦИЯ

Электронный микроскоп используют для изучения деталей микроstructures объектов, находящихся за пределами разрешающей способности светооптического микроскопа (т. е. мельче  $0,1 \text{ мк}$ ). Лучшие микроскопы просвечивающего типа имеют разрешающую способность до  $5 \text{ \AA}$ .

Любой электронный микроскоп может быть использован как электронограф. В современных микроскопах переход от наблюдения микроскопической картины к наблюдению дифракционной картины совершается изменением режима работы проекционной системы прибора. При этом можно получить картину дифракции с участка объекта размером около  $1 \text{ мк}^2$ . Получение дифракционной картины, соответствующей участку микроскопической картины объекта (электронная микродифракция), является одним из самых важных средств структурного анализа материалов.

В просвечивающем электронном микроскопе можно исследовать объекты достаточно малой толщины (обычно менее  $1000 \text{ \AA}$ ). В связи с этим широко применяют методы отпечатков (реплик), т. е. тонких пленок, более или менее подробно воспроизводящих рельеф металлографического шлифа. В этих случаях разрешение изображения лимитируется

не разрешающей способностью микроскопа, а качеством воспроизведения рельефа репликой.

При исследовании гетерогенных сплавов разрешение микроскопа реализуется, если используют отпечатки с фиксированными частицами исследуемых фаз.

Наиболее полное использование электронного микроскопа возможно при непосредственном изучении структуры металлов, приготовленных в виде тонкой ( $\sim 0,1$  мк) фольги.

При изучении кристаллических объектов дифракция электронов определяет контрасты электронномикроскопического изображения. В связи с этим становится возможным выявление различных нарушений кристаллической структуры (субзерен, дефектов укладки, дислокаций). Таким образом, с помощью электронного микроскопа решаются не только задачи анализа морфологии микроструктуры, т. е. формы, размеров и расположения фаз и структурных составляющих, но и электроннодифракционный структурный и фазовый анализ, а также анализ дислокаций и других дефектов кристаллического строения.

Чаще всего объектами исследования в электронном микроскопе являются: а) дисперсные порошки; б) отпечатки (реплики) поверхности металлографических шлифов; в) окисные пленки; г) тонкие пленки, получаемые утонением массивных образцов металлов и сплавов; д) тонкие слои вещества, образованные осаждением из пара, раствора и т. д.

#### РАБОТА 37

### ИЗУЧЕНИЕ УСТРОЙСТВА ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА ПРОСВЕЧИВАЮЩЕГО ТИПА

Принципиальная оптическая схема электронного микроскопа представлена на рис. 146. На рис. 147 дан схематический разрез электронного микроскопа типа ЭМ-5; расположение основных оптических элементов этого микроскопа (позиции 1—12) соответствует схеме рис. 146.

При изучении конструкции электронографа (работа № 31) рассматривалось устройство для получения пучков быстрых электронов (электронная пушка), представляющее собой трехэлектродную электростатическую линзу (см. рис. 146 и 147). Раскаленная вольфрамовая нить (источник электронов) имеет высокий отрицательный потенциал и является катодом 1. Средний или так называемый фокусирующий электрод имеет потенциал, отрицательный относительно потенциала катода, поэтому электрическое поле между катодом 1 и фокусирующим электродом 2 действует как собирающая линза. Электрическое поле в области между фокусирующим электродом и анодом 3, наоборот, действует как рассеивающая линза. Совместное действие этих линз позволяет получить узкий и интенсивный пучок быстро летящих электронов.

В осветительную систему микроскопа входит также конденсорная линза 4 (см. рис. 146 и 147). В качестве конденсорной линзы, а также линз собственно микроскопа (объективной и проекционных) чаще всего применяют электромагнитные электронные линзы. Электромагнитная линза представляет собой соленоид, заключенный в железный панцирь. Панцирь имеет так называемый «воздушный зазор» внутри соленоида где и создается сильное магнитное поле определенной конфигурации. Такую конструкцию имеет также промежуточная линза 5, входящая в проекционную систему микроскопа. Эти линзы являются слабыми. Объективная линза 6 и главная проекционная линза 7 должны быть ко-

роткофокусными, поэтому они снабжаются полюсными наконечниками, позволяющими сконцентрировать в небольшой области особенно сильное магнитное поле. Магнитным полем конденсорной линзы 4 электронный пучок концентрируется возле объекта 8.

Часть электронов, рассеянных при прохождении через объект, проходит через диафрагму 9 (рис. 146) объективной линзы и дает промежуточное увеличенное изображение предмета в плоскости селекторной диафрагмы 10. Фокусировку осуществляют изменением тока в обмотке объективной линзы.

Увеличение объективной линзы составляет примерно 100 раз. Затем это изображение промежуточной линзой 5 (рис. 146 и 147) переносится в плоскость полевой диафрагмы 11 с небольшим увеличением (обычно до 10) и, наконец, на экране 12 получается изображение, увеличенное главной проекционной линзой 7. Увеличение главной проекционной линзы составляет около 100 раз. Таким образом, общее увеличение трехлинзового (не считая линз осветительной системы) электронного микроскопа может достигать порядка 100000 раз. Благодаря применению в проекционной системе двух линз оказывается возможным легко изменять увеличение в очень широких пределах (начиная от светооптических) с соответствующим изменением изображаемого поля предмета и при неизменном размере конечного изображения. Изменение увеличения достигается изменением тока в обмотках линз проекционной системы (обычно только в обмотке промежуточной линзы).

### *Электронная микродифракция*

С применением промежуточной линзы связана возможность легкого перехода от наблюдения микроскопического изображения кристаллических объектов к наблюдению картины электронной дифракции. Согласно дифракционной теории, изображение, которое дает объектив микроскопа, является результатом интерференции лучей, испытавших дифракцию на объекте.

Первичное или дифракционное изображение объекта формируется в главной фокальной плоскости объектива. Поскольку в электронном микроскопе используют электронные лучи с длиной волны, меньшей, чем межплоскостные расстояния кристаллической решетки, в главной фокальной плоскости объектива должна возникать дифракционная картина, соответствующая кристаллической структуре объекта. На рис. 146 схематически показаны направления дифрагированных лучей для двух микроскопических кристаллов  $a$  и  $d$  объекта.

Если кристаллики имеют идентичную кристаллическую структуру и ориентировку, то их дифракционная картина также должна быть идентичной, поэтому в главной фокальной плоскости объектива  $F_{об}$  на схеме изображена одна система из трех максимумов:  $A$ ,  $B$  и  $C$ . Очевидно, что при различии кристаллической структуры или ориентировок частиц  $a$ ,  $d$  и т. д. должны возникать различные системы дифракционных максимумов. Интерференция лучей  $A$ ,  $B$ ,  $C$  дает в плоскости  $D_{сел}$  (10) микроскопическое изображение точек  $a'$ ,  $b'$ ,  $c'$ ,  $d'$  объекта. Это изображение называется промежуточным. С помощью селекторной диафрагмы 10 можно ограничить изображаемый далее участок изображения. Промежуточная линза 5 переносит изображение выбранного участка в плоскость  $D_{пол}$  (11), а главная проекционная линза 7 дает сильно увеличенное изображение этого участка в плоскости экрана или фотопластинки (12).

Так действуют линзы при обычном микроскопическом исследовании. Однако изменением оптической силы промежуточной линзы можно перенести дифракционную картину объекта ( $A, B, C$ ) в плоскость диафрагмы 11. Как видно из схемы рис. 146, б, это достигается просто увеличением фокусного расстояния линзы (т. е. уменьшением силы тока в ее

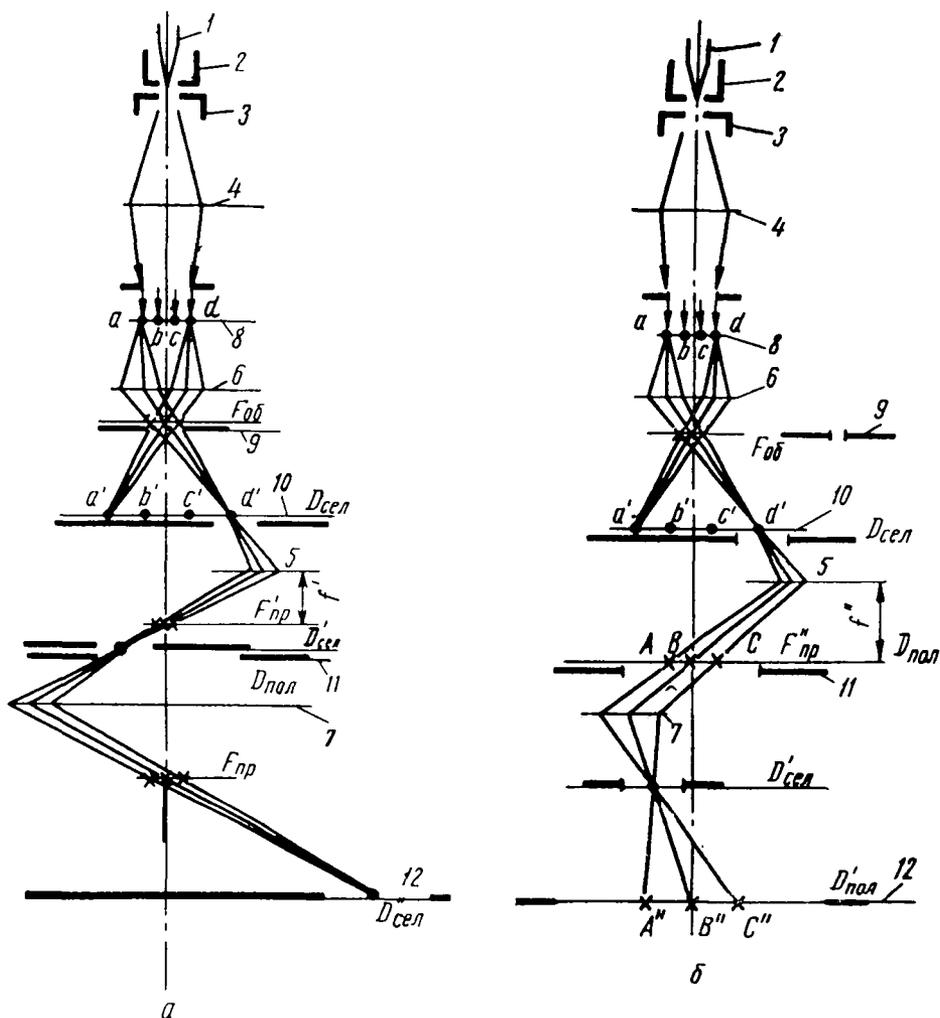


Рис. 146. Принципиальные оптические схемы электронного микроскопа с промежуточной линзой, работающей в режиме (а) получения микроскопического изображения (введена селекторная диафрагма) и в режиме (б) получения дифракционной картины от участка объекта, ограниченного селекторной диафрагмой:

$f'$  — фокусное расстояние промежуточной линзы при наблюдении микроскопического изображения;  $f''$  — фокусное расстояние промежуточной линзы при наблюдении картины электронной дифракции

обмотке) до  $f''$  вместо  $f'$ . Таким образом, предметом для главной проекционной линзы станет дифракционная картина  $A' B' C'*$ , и в плоскости экрана возникнет сильно увеличенное изображение этой картины:  $A'' B'' C''$ .

Из рис. 146 легко видеть, что в образовании окончательной дифракционной картины ( $A' B' C'$  и  $A'' B'' C''$ ) принимают участие лучи, соот-

\* Соответственно при такой работе проекционной линзы микроскопическая картина будет находиться в задней главной фокальной плоскости проекционной линзы ( $F_{проект}$ ).

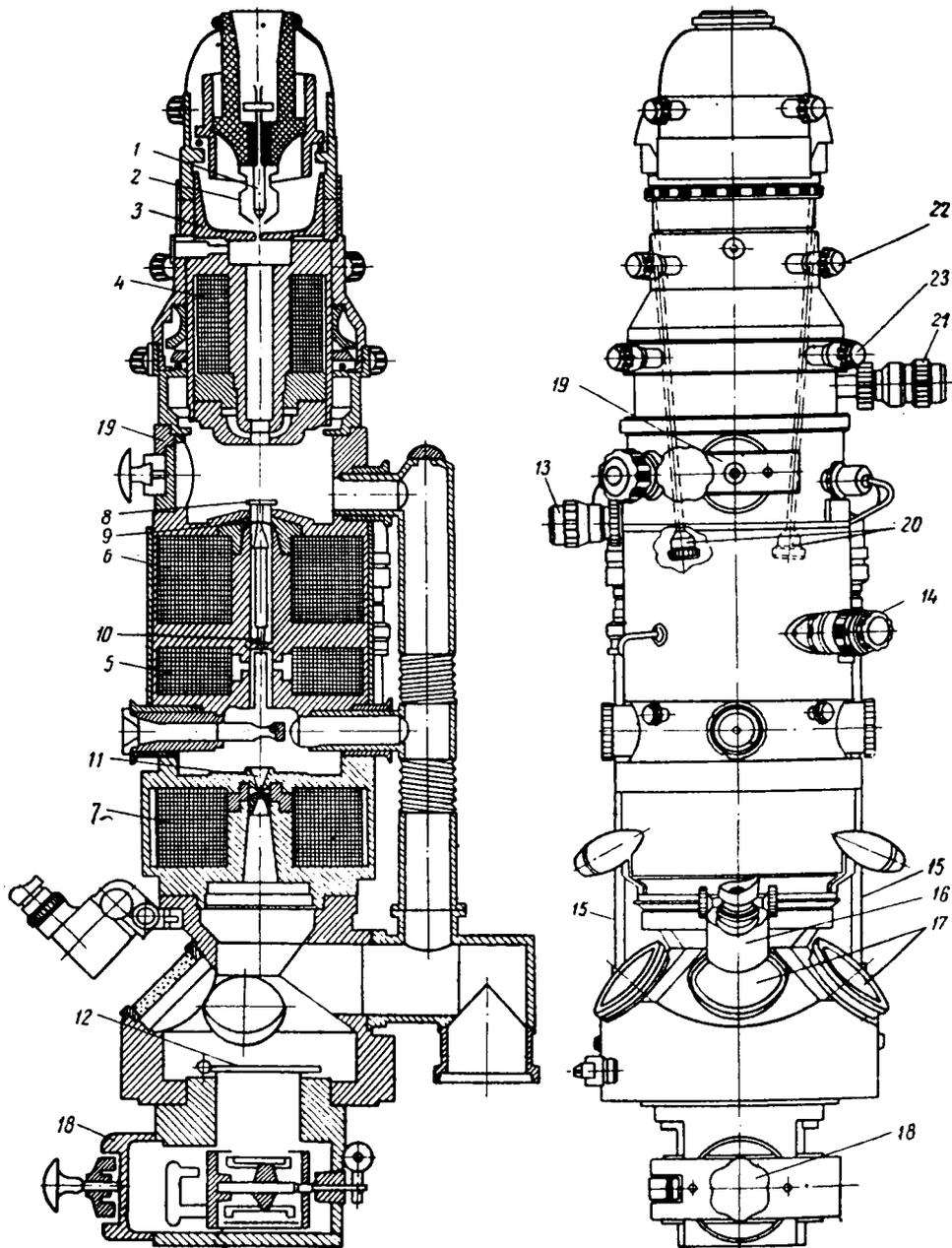


Рис. 147. Схематический разрез и вид спереди колонны микроскопа ЭМ-5:

1 — катод; 2 — фокусирующий электрод пушки; 3 — анод; 4 — конденсорная линза; 5 — промежуточная линза; 6 — объективная линза; 7 — проекционная линза; 8 — столик объекта; 9, 13 — апертурная диафрагма и ручки для ее перемещения; 10, 14 — селекторная диафрагма и ручки для ее перемещения; 11 — полевая диафрагма; 12 — экран окончательного изображения; 15 — ручки перемещения объекта; 16 — бинокулярный микроскоп для наблюдения и фокусировки изображения на экране; 17 — люки для наблюдения изображения; 18 — фотокамера и люк фотокамеры; 19 — люк и камера объекта; 20 — ручки перемещения катода; 21 — управление диафрагмой осветительной системы; 22 — ручки наклона осветительной системы; 23 — ручки перемещения осветительной системы в горизонтальной плоскости

ветствующие тому участку промежуточного изображения, который ограничивается селекторной диафрагмой ( $d'$ ), или, другими словами, лучи, дифрагированные в том участке объекта, который ограничивается изображением отверстия селекторной диафрагмы в плоскости объекта.

Меняя положение селекторной диафрагмы или перемещая объект, можно получать дифракционные картины с разных участков предмета. Размер участка микродифракции определяется физическим размером селекторной диафрагмы и оптической силой объективной линзы, т. е. размером изображения селекторной диафрагмы в плоскости объекта. Этот размер равен размеру диафрагмы (обычно около 0,1 мм), деленному на увеличение объективной линзы (около 100 раз).

### *Контраст и разрешение*

Очевидно, для наблюдения дифракционной картины необходимо, чтобы апертура объектива была достаточно велика. При микроскопической работе апертура ограничивается специальной апертурной диафрагмой 9 (см. рис. 146), которую устанавливают возле задней главной фокальной плоскости объектива. При переходе к наблюдению дифракционной картины эту диафрагму убирают в сторону, так как для обычных объектов исследования в металловедении межплоскостные расстояния слишком малы, а углы дифракции слишком велики и дифрагированные лучи задерживаются апертурной диафрагмой<sup>1</sup>.

Применение столь малой апертуры при микроскопической работе необходимо из-за сильного влияния аберрации линз для получения максимальной разрешающей способности (которая в лучших случаях составляет около 5 Å). Поэтому, хотя схема, приведенная на рис. 146, имеет общее значение, дифракция на кристаллической решетке непосредственно определяет микроскопическое изображение только для объектов с достаточно большими межплоскостными расстояниями, но косвенно влияет на контрасты изображения любых кристаллических объектов.

В случае аморфного вещества контраст изображения связан только с диффузным рассеянием электронов. Чем толще слой вещества или чем больше рассеивающая способность его атомов (порядковый номер элемента  $Z$ ), или его плотность, тем в большем диапазоне углов происходит рассеяние электронов. Если на пути электронов установлена диафрагма, то, как видно из рис. 148, через нее пройдет различное количество электронов от различных по толщине или плотности участков. Это количество электронов будет участвовать в формировании изображения. В результате на флуоресцирующем экране (или на фотографии) изображение толстых и плотных участков объекта будет более темным, чем изображение тонких и менее плотных участков.

Если объект или отдельные его участки имеют кристаллическую структуру, то, кроме диффузного рассеяния, на контраст изображения будет влиять еще и дифракционное рассеяние. В общем случае углы дифракции превышают апертурный угол объектива, поэтому кристаллические участки в светлопольном изображении при прочих равных условиях кажутся более темными, чем аморфные. Если объект состоит из различных по структуре или различно ориентированных кристаллических участков, то в зависимости от ориентации объекта по отношению

<sup>1</sup> Обычно размер апертурной диафрагмы составляет сотые доли миллиметра, а апертурный угол равен тысячным долям радиана. Для межплоскостных расстояний около 1 Å углы дифракции электронов составляют около сотых долей радиана.

к электронному пучку или в зависимости от апертуры пучка яркость изображения этих участков может сильно изменяться. Такие изменения контраста связаны с тем, что определенные участки объекта попадают в отражающее положение, при этом интенсивность луча нулевого максимума существенно уменьшается, а дифрагированный луч задерживается апертурной диафрагмой. На рис. 149 это схематически изображено для кристаллического объекта, состоящего из блоков, несколько разориентированных по отношению друг к другу.

В пределах одного кристалла или блока условия отражения электронов могут измениться из-за местных изгибов кристаллической плен-

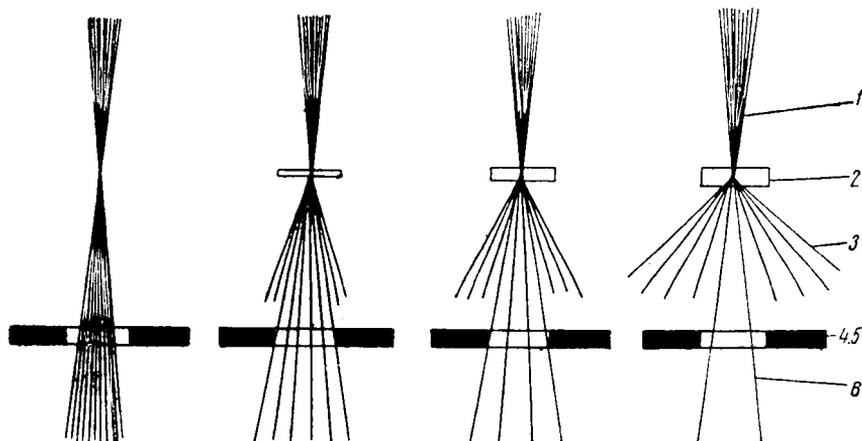


Рис. 148. Схемы рассеяния электронов в зависимости от толщины объекта:

1 — пучок электронов от осветительной системы; 2 — объект (различные толщины); 3 — электроны после прохождения через объект; 4, 5 — объективная линза и апертурная диафрагма; 6 — электроны, образующие изображение на флюоресцирующем экране или на фотопластинке

ки или нарушений кристаллической решетки возле линий дислокаций. На рис. 150 приведена схема, иллюстрирующая возникновение контраста возле краевой дислокации. Через апертурную диафрагму проходят только прямые пучки ( $I_{пр}$ ). Области объекта, попадающие в отражающее положение, выглядят более темными. Пренебрегая поглощением, можно принять  $I_{пр} = I_0 - I_{дифр}$ . В непосредственной близости от дислокации возможно более сильная интенсивность дифрагированных лучей, поэтому данная область в изображении видна как более темная (в светлотеполюсном изображении). Дело в том, что как видно из рис. 150, по обе стороны краевой дислокации существует некоторое различие в ориентации определенных атомных плоскостей. Если эти плоскости в целом находятся близко к отражающему положению, то некоторая часть кристалла, примыкающая к дислокации с какой-либо стороны, может оказаться в отражающем положении. Тогда в изображении, в непосредственной близости к линии дислокации, возникает темная полоска, соответствующая области кристалла в несколько десятков ангстрем. Для получения такого контраста возле линии дислокаций важно иметь устройство для наклона объекта по отношению к освещающему пучку.

Наряду с темными полосами возле линий дислокаций и на изогнутых участках кристаллических пленок могут наблюдаться полосы, связанные с интерференцией электронов, проходящих через кристалл

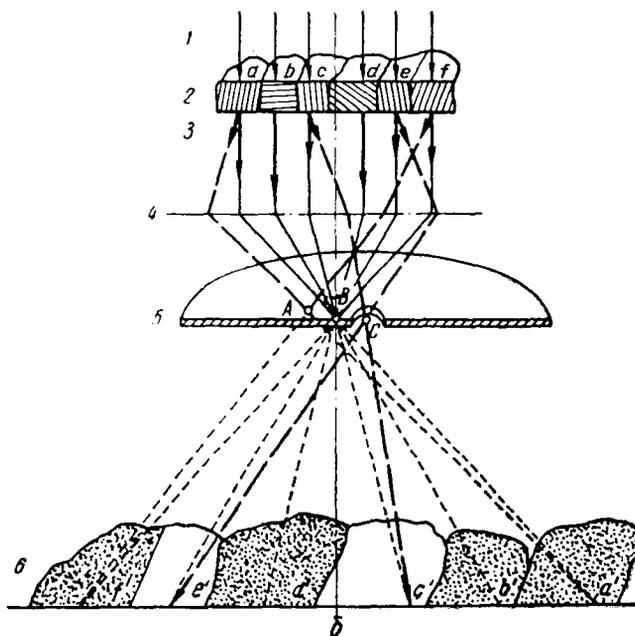
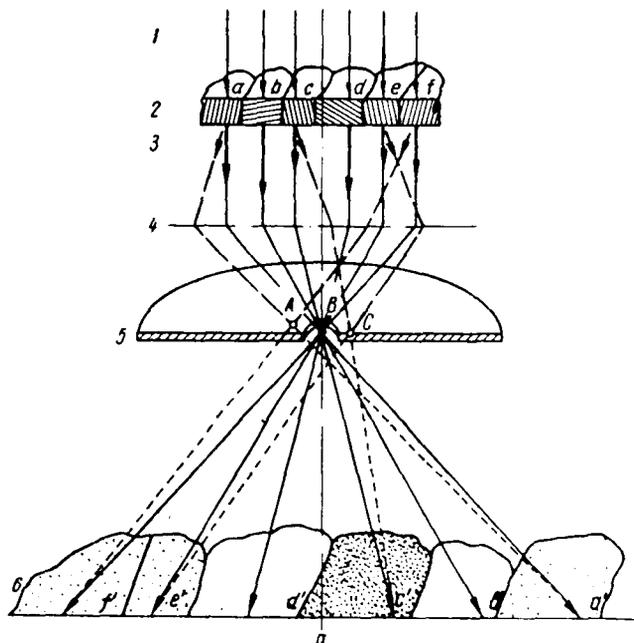


Рис. 149. Схема дифракционного рассеяния электронов в объекте, дифракционные максимумы  $A, B, C$ . Прямые лучи — сплошные линзой — пунктирные; 1 — пучок лучей от осветительной системы; объективная линза и апертурная диафрагма; 6 — схема контраста  $\delta$  — темное поле в

переменной толщины (интерференционные полосы равной толщины). Такие полосы могут возникать при наличии границ зерен, двойников или дефектов укладки, пересекающих пленку наклонно к ее поверхно-

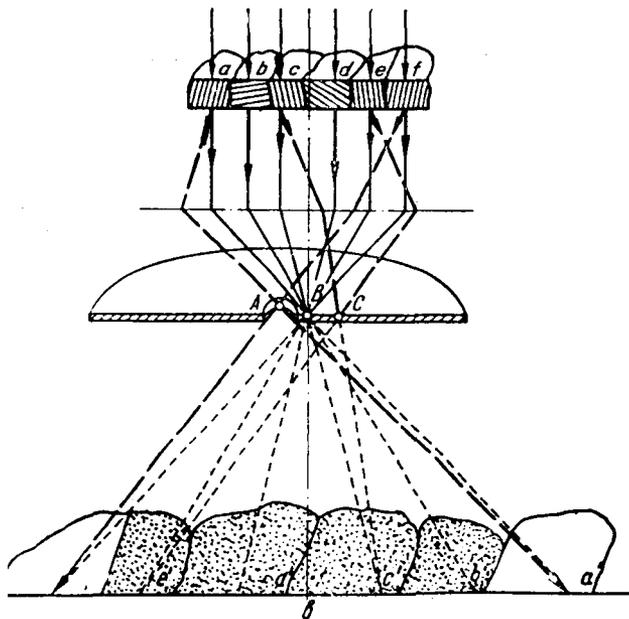


сти. При изменении апертуры освещающего пучка или наклоне объекта интерференционные полосы будут менять свое положение. По этому признаку их можно отличить от полос, связанных с линиями дислокаций.

При исследовании кристаллических объектов может оказаться интересным использование метода темного поля. Для перехода к темному полю апертурную диафрагму смещают так, чтобы через нее прошел один из дифрагированных лучей (луч нулевого или центрального максимума при этом не проходит через диафрагму<sup>1</sup>). Предварительно получая дифракционную картину, можно выбрать определенный дифракционный максимум (*HKL*), в лучах которого при введении апертурной диафрагмы и последующем изменении режима работы промежуточной линзы получается темнопольное изображение (см. рис. 149, б, в).

При интерпретации электронномикроскопических изображений следует иметь в виду, что из-за малой апертуры в электронном микроскопе чрезвычайно велика глубина фокуса (обычно порядка поперечника поля зрения). Это, в частности, позволяет успешно проводить стереосъемку.

Разрешение электронного микроскопа ограничивается в основном aberrациями электронных линз. Особенно важную роль играют хроматическая и сферическая aberrации. В связи с этим приходится использовать очень малые апертуры ( $\sim 10^{-3}$  рад). Микроскопы I класса имеют разрешение окло 5 Å, микроскопы II класса 10—15 Å. Применяют



состоящем из различно ориентированных кристаллитов *a, b, c, d, e*, ни, дифрагированные лучи — штриховые, задержанные диафрагмой — объект; 3 — электроны после прохождения через объект; 4, 5 — в изображении; *a* — светлое поле; *b* — темное поле в рефлексе *C*; рефлексе *A*

<sup>1</sup> В современных приборах направление освещающего пучка (наклон) изменяют электрически с помощью отклоняющей оптической системы; в старых приборах для перехода к темному полю применяли смещение апертурной диафрагмы, что приводило к потере разрешения, так как для формирования темнопольного изображения использовали периферийную область объективной линзы.

также упрощенные микроскопы с разрешением  $20\text{--}30\text{ \AA}$  и хуже (III класс). Для достижения высокого разрешения используют стигматоры — специальные электронные линзы, исправляющие астигматизм объектива, и электрические схемы, обеспечивающие высокую стабильность ускоряющего напряжения и токов в обмотках линз микроскопа. Для микроскопов I класса характерным является использование высокого ускоряющего напряжения ( $100\text{ кВ}$ )<sup>1</sup>, что важно при прямых исследованиях кристаллических объектов.

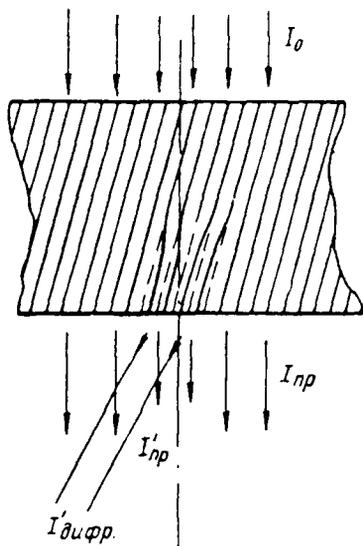


Рис. 150. Схема, иллюстрирующая возникновение контраста возле краевой дислокации

Непосредственное электроннооптическое увеличение в этих микроскопах приближается к предельным полезным увеличениям (более  $100\,000$  раз). Для фокусировки при фотографировании, а также юстировки прибора дополнительно используют сильные линзы, позволяющие наблюдать изображения на экране микроскопа при больших увеличениях. Фотографируют обычно при меньших увеличениях, но при печати дополнительно увеличивают изображение.

При прямых исследованиях очень важно не допустить неконтролируемого нагрева образца электронным пучком, для чего следует уменьшить размер освещаемого участка на объекте. Применение двухлинзового конденсора (например, в микроскопе УЭМВ-100) позволяет уменьшить размер освещаемого участка до  $2\text{--}4\text{ мкм}$ . При этом повышение температуры металлического объекта вряд ли превосходит  $20\text{--}30\text{ град}$ .

Главной особенностью электронного микроскопа для прямых исследований кристаллических объектов является возможность управления дифракционным контрастом изображения с помощью контролируемого наклона объекта вокруг любой заданной оси. Это осуществляется специальным гониометрическим устройством, обеспечивающим азимутальный поворот объекта [вокруг оси, параллельной оптической оси микроскопа на любой угол (до  $360^\circ$ )] и наклон вокруг оси, расположенной в плоскости объекта, на угол до  $20\text{--}30^\circ$ . В лучших приборах при этом сохраняется высокое разрешение.

Для ряда исследований важное значение имеют приспособления для контролируемого воздействия на объект (нагрев, охлаждение, деформация, воздействие газов).

В некоторых микроскопах имеются комбинированные устройства для нагрева и деформации, наклона и нагрева объекта.

Во всех случаях электроннооптический (т. е. электронномикроскопический и электронографический) анализ связан с продолжительным исследованием одного и того же участка объекта: фотографированием микроструктуры в светлом и темном поле в различных рефlekсах и при разных ориентировках образца и фотографированием соответствующих

<sup>1</sup> Уже существуют приборы с более высоким ускоряющим напряжением ( $120, 150, 200, 500$  и  $1000\text{ кВ}$ ). Это существенно расширяет возможность электроннооптических исследований.

электроннограмм для определения ориентировки объекта и действующих отражений.

Поэтому имеет важное значение устройство для предохранения объекта от отложения продуктов разложения масляных паров и т. д. Для предупреждения этого загрязнения используют охлаждающие устройства возле объекта или поглотители (например, цеолиты).

### **КОНСТРУКЦИЯ ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА ТИПА ЭМ-5**

Электронный микроскоп ЭМ-5 имеет вертикальную колонну, в верхней части которой располагается электронная пушка, а на уровне стола — экран для наблюдения конечного изображения. Расположение основных узлов оптики микроскопа соответствует принципиальной схеме, приведенной на рис. 146. На рис. 147 дан схематический разрез колонны микроскопа. В столе микроскопа размещены вакуумные насосы и вся электрическая схема питания.

Вакуумная система состоит из механического форвакуумного насоса и паромасляного насоса большой мощности (200 л/сек). Время восстановления рабочего вакуума после напуска воздуха (например, при смене объекта) составляет 2—3 мин.

Электрическое питание микроскопа осуществляется от сети переменного тока 220/380 в. Ускоряющее напряжение изменяется ступенями (40, 50 и 60 кВ). Для ввода высокого напряжения применяют бронированный кабель и бронированную электронную пушку.

Фотокамера микроскопа рассчитана на десять фотопластинок размером 6×9 см.

Увеличение микроскопа можно менять от светооптического до 90000 раз. Разрешающая способность составляет 20 Å.

Увеличение контролируется силой тока в промежуточной (проекционной) линзе.

#### *Подготовка к работе и порядок включения микроскопа ЭМ-5*

1. Включить общее питание на щите и мотор форвакуумного насоса. Поставить переключатель вакуумной системы в положение «Предварительный вакуум» (ПВ).

2. По достижении предварительного вакуума (контроль по вакуумметру) поставить переключатель вакуумной системы в положение «Высокий вакуум» (ВВ), включить охлаждение и подогрев плитки насоса высокого вакуума. По достижении высокого вакуума (крайнее положение стрелки прибора термометрического вакуумметра) микроскоп готов к работе.

3. Установить кассету с фотопластинками и объект исследования. Для этого сначала впустить воздух в колонну микроскопа (положение вакуумного переключателя «Воздух» — В) и затем открыть люки фотокамеры и камеры объекта, вращая налево рукоятки нажимных винтов. После установки кассеты закрепить ее в фотокамере, проверить действие механизма вращения барабана, установить этот механизм в исходное положение (экспозиция пластинки № 1) и открыть шторку кассеты.

Объект устанавливают в объектодержателе тонким пинцетом или иглой. Для введения объектодержателя в камеру объекта используют специальный зажим или большой пинцет.

4. Создать высокий вакуум в колонне (см. пункты 1, 2).

При обычной работе вакуумный переключатель следует вращать по часовой стрелке.

5. Включить «Питание колонны» (выключатель на пульте справа). Через минуту включить тумблер «Накал катода» и тумблер «Высокое напряжение».

При неудовлетворительном вакууме или при других нарушениях загорается сигнальная лампа «Перегрузка». В этих случаях немедленно выключить высокое напряжение и накал катода и устранить нарушение.

6. Включить питание всех линз (тумблеры «Объектив», «Конденсор», «Проектив I», «Проектив II», «Стигматор», «Отклоняющая система»).

7. Получить изображение объекта: изменением тока объективной линзы (реостат «Объектив») сфокусировать изображение; повышением или понижением тока промежуточной линзы («Проектив I») обеспечить необходимое увеличение; установить ступень высокого напряжения, ток в конденсорной линзе («Конденсор»), ток накала и потенциал смещения, обеспечивающие достаточную яркость.

Яркость, а также разрешение существенно зависят от юстировки оптической системы микроскопа. Юстировку (или проверку юстировки) проводят каждый раз после смены катода или после разборки и чистки микроскопа.

8. Выбрать поле зрения с помощью двух ручек перемещения объекта. Для точной фокусировки при фотографировании целесообразно применять лупу. Произвести экспонирование ручкой подъема экрана. После экспонирования повернуть в новое положение барабан фотокассеты.

9. Для перехода к наблюдению картины микродифракции следует:

а) вывести объективную (апертурную) диафрагму, предварительно уменьшив ток промежуточной линзы («Проектив I») так, чтобы получить на экране изображение задней фокальной плоскости объектива и видеть движение апертурной диафрагмы;

б) увеличением тока промежуточной линзы снова получить микроскопическое изображение объекта и ввести селекторную диафрагму, установить ее против намеченного участка изображения объекта, пользуясь механизмами перемещения объекта и диафрагмы;

в) поставить «Проектив II» в положение самой низкой ступени увеличения («1»), уменьшить ток промежуточной линзы, чтобы свести пучок в точку (для этого целесообразно использовать лупу). Вид электрограммы может существенно изменяться при наклоне объекта (в микроскопе ЭМ-5 с помощью устройства для стереосъемки) и при изменении апертуры освещающего пучка (при небольших изменениях тока конденсорной линзы).

Время экспонирования микроскопического изображения и картины микродифракции обычно составляет несколько секунд.

10. После выключения высокого напряжения и накала катода и впуска воздуха в колонну сменить фотокасету и образцы.

11. По окончании работы выключают питание колонны и подогрев плитки насоса. После охлаждения насоса высокого вакуума выключают систему охлаждения, ставят в нейтральное положение (0) вакуумный переключатель, впускают воздух (кран возле форбаллона) в механический насос, затем выключают мотор и общее питание.

## Примерное задание

1. Начертить схемы хода лучей при работе с промежуточной линзой в режиме микроскопа и в режиме микродифракции.

2. Освоить устройство и порядок включения электронного микроскопа.

3. Получить микрофотографию стандартного объекта и определить ее увеличение.

## КОНСТРУКЦИЯ ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА ТИПА УЭМВ-100В

Микроскоп УЭМВ-100В относится к числу приборов I класса и его можно применять для прямого электроннооптического анализа кристаллических объектов. Ускоряющее напряжение равно 100 кВ. Микроскоп снабжается приставками для растяжения объектов и для нагрева в интервале 20—1000°С. Особенность прибора УЭМВ-100К — возможность управления дифракционным контрастом в изображении кристаллического объекта с помощью наклона. Угол наклона составляет до 20°, азимутальный поворот — в пределах 180°.

Максимальное разрешение прибора соответствует 8 Å («по точкам»); при использовании гониометрического устройства (микроскоп УЭМВ-100К) разрешение составляет 30 Å. Особенностью прибора является применение электроннооптического устройства для получения темнопольного изображения с помощью наклона освещающего пучка. Увеличение изменяется от ~1000 до ~200000 раз.

Оптическая схема микроскопа УЭМВ-100В приведена на рис. 151, а. Электронный микроскоп состоит из колонны, стенда, вакуумной системы и блоков системы питания. Колонна, вакуумная система и пульта управления расположены на столе стенда микроскопа.

*Колонна микроскопа.* Колонна состоит из жестко связанных между собой узлов (рис. 151, б): электронной пушки и блока конденсорных линз.

*Электронная пушка.* Ускоряющее напряжение 50, 75 или 100 кВ подается трехжильным кабелем с бронированным вводом. Высоковольтный ввод вместе с фарфоровым изолятором устанавливаются в верхнем корпусе пушки. Источником электронов является вольфрамовая нить, приваренная к никелевым электродам. Посредством винтов имеется возможность выставить катод по центру отверстия фокусирующего электрода.

*Блок конденсорных линз.* Блок конденсорных линз II (см. рис. 151, б) состоит из первого конденсора 5 (см. рис. 151, а), второго конденсора 7 и отклоняющей системы 9. Применение двойного конденсора позволяет значительно уменьшить термическую нагрузку на объект.

Первый конденсор имеет полюсный наконечник и подвижную диафрагму с диаметром, равным 0,8 мм. Во втором конденсоре устанавливают полюсный наконечник со стигматором. В полюсный наконечник второго конденсора вводят диафрагмы, имеющие диаметры 0,2; 0,3 и 0,4 мм.

Отклоняющая система служит для юстировки осветителя относительно объектива. Она состоит из трех пар электромагнитных отклоняющих катушек и двух пар электростатических отклоняющих пластин.

*Объективная линза.* В верхней части узла объективной линзы и камеры объектов III (см. рис. 151, б) расположены шлюзовое устройство и механизм установки и смены объекта. В микроскопе имеется возможность производить смену объекта без напуска воздуха в колонну.

В средней части линзы находятся обмотки возбуждения, полюсный наконечник и механизм апертурной диафрагмы.

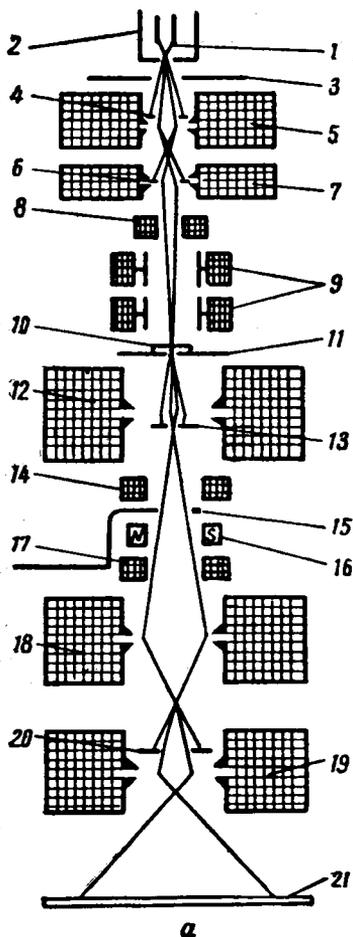
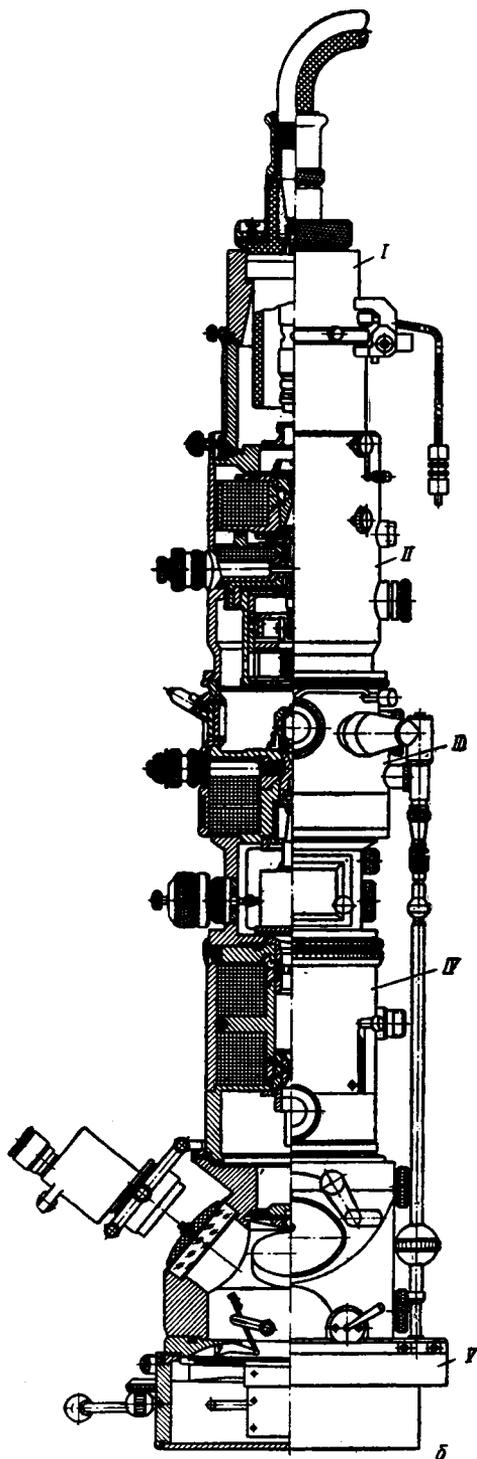


Рис. 151. Оптическая схема микроскопа УЭМВ-100В (а) и общий вид (разрез) его колонны (б):

1 — катод; 2 — фокусирующий электрод; 3 — анод; 4 — диафрагма первого конденсора; 5 — первый конденсор; 6 — диафрагма второго конденсора; 7 — второй конденсор; 8 — стигматор второго конденсора; 9 — призмы для юстировки осветителя; 10 — объектодержатель; 11 — столик объекта; 12 — объективная линза; 13 — апертурная диафрагма; 14 — стигматор объектива; 15 — селекторная диафрагма; 16 — механизм юстировки объектива; 17 — стигматор промежуточной линзы; 18 — промежуточная линза; 19 — главная проекционная линза; 20 — диафрагма поля зрения; 21 — экран или фотопластинка; I — ввод бронированного кабеля и электронная пушка; II — блок конденсорных линз; III — камера объекта и объективная линза; IV — блок проекционных линз; V — фотокамера и тубус визуального наблюдения



В нижней части объектива (в тубусе) размещены механизмы микродифракции, стигматор объективной линзы, стигматор промежуточной линзы и юстировочный механизм. Оба стигматора электромагнитного типа, каждый состоит из четырех катушек. Юстировочный механизм состоит из постоянного магнита, создающего магнитное поле, перпендикулярное оптической оси микроскопа, и подвижного экрана.

*Проекционный блок.* Проекционный блок IV (см. рис. 151, б) состоит из промежуточной и проекционной линз. Промежуточную линзу используют для перехода от наблюдения микроскопической картины к наблюдению дифракционной картины и для увеличения изображения объекта. Полюсный наконечник проекционной линзы можно убирать.

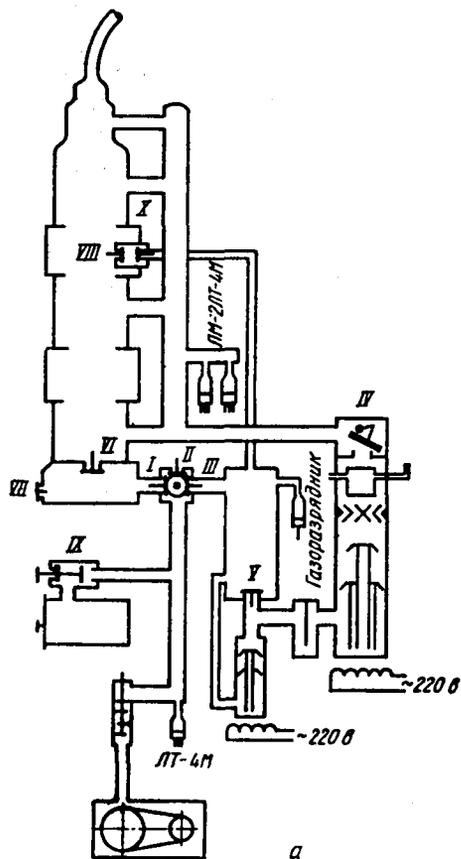
*Фотокамера.* Фотокамера V (см. рис. 151, б) имеет три смотровых окна и бинокулярный микроскоп, дающий дополнительное шестикратное увеличение. При фотографировании окна закрываются. В нижней части тубуса имеется окно, под которым в специальном магазине размещены кассеты с фотопластинками и флюоресцирующий экран, позволяющий наблюдать изображение объекта через окно тубуса. С передней стороны фотокамеры находится люк, предназначенный для смены фотомагазина. Для смены магазина имеется шлюзовое устройство, позволяющее напускать воздух в фотокамеру (и снова ее откачивать) без нарушения вакуума в основной части колонны микроскопа. Люк открывают только после наполнения фотокамеры воздухом. В фотомагазине находятся 24 пластинки размером  $6,5 \times 9$  мм. В тубусе фотокамеры дополнительно имеется флюоресцирующий экран с пониженной светотдачей, который используют при юстировке прибора.

*Вакуумная система.* Вакуумная система позволяет получать и поддерживать в процессе работы вакуум  $1 \div 2 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст., а также осуществлять в колонне микроскопа шлюзование камеры объекта и фотокамеры. Кроме того, вакуумная система обеспечивает работу прибора не менее 5 ч с выключенным механическим насосом, что необходимо для предотвращения вибрации колонны в процессе работы. Вакуумная система состоит из следующих основных узлов: стояка, вакуумного реле, высоковакуумного клапана, распределительного клапана, комбинированной ловушки, вакуумной камеры, обходного клапана ловушки предварительного разрежения, диффузионного насоса НК-2, вспомогательного диффузионного насоса Н-005, баллона предварительного разрежения и механического насоса РВН-20.

Стояк представляет собой полый цилиндр, соединенный с помощью сильфонного переходника с колонной микроскопа. Общая схема соединений в вакуумной системе приведена на рис. 152.

Блоки системы электрического питания. Эти блоки включают питающее устройство, шкаф питающего устройства, высоковольтный выпрямитель, пульт управления, распределительный щит, высокочастотный трансформатор, феррорезонансный стабилизатор и соединительные кабели. Устройство обеспечивает электрическое питание всех узлов микроскопа от сети трехфазного переменного тока с напряжением 220 или 380 в и частотой 50 гц. Ускоряющее напряжение изменяется ступенями (50, 75, 100 кв). Нестабильность ускоряющего напряжения не превышает  $1 \cdot 10^{-5}$  1/мин.

Контроль за работой питающего устройства осуществляют с пультов управления, расположенных на стенде микроскопа по обе стороны колонны. На левом пульте (рис. 153) расположены ручки включения управления проекционной, второй конденсорной и промежуточной линз, стигматоров перемещения, электромагнитного наклона и подсветки пультов. Здесь же расположен контрольный прибор с переключением



Режим работы	Номера клапанов									Примечание	
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX		
Откачка вакуумной системы на предварительный вакуум	3	3	0	3	0	Н	Н	Н	3	3	Давление $6 \cdot 8 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст.
Откачка вакуумной системы на высокий вакуум	3	3	0	3	0	Н	Н	Н	3	3	Включить тумблер „диф. насос“
Откачка колонны на предварительный вакуум	0	3	3	3	0	0	3	3	3	3	Давление $6 \cdot 8 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст.
Откачка колонны на высокий вакуум	3	3	0	0	0	0	3	3	3	3	Давление $1 \cdot 2 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст.
Шлюзование объекта	Откачка шлюза на предварительный вакуум										30 ÷ 40 сек
	Ввод объекта в колонну										—
Шлюзование фотокамеры											—
Откачка фотокамеры после шлюзования	Откачка на предварительный вакуум										5 мин
	Откачка на высокий вакуум										—
Работа с выключенным механическим насосом											Не более 5ч
Остановка микроскопа											—
Напуск воздуха в колонну микроскопа											—
Откачка камеры (вакуумной) для фотопластинок											—

Рис. 152. Схема вакуумной системы микроскопа УЭМВ-10СБ.

а — расположение клапанов, б — таблица последовательности переключений клапанов. Обозначения: О — клапан открыт; З — клапан закрыт; Н — клапан открыт или закрыт



чателем для измерения токов линз, тока стигматора и напряжений в разных частях схемы. На правом пульте расположены ручки включения и управления ускоряющего напряжения, тока накала и потенциала смещения в пушке, токов объективной линзы, первой конденсорной линзы, стигматора объектива, прибор для измерения тока в цепи высокого напряжения.

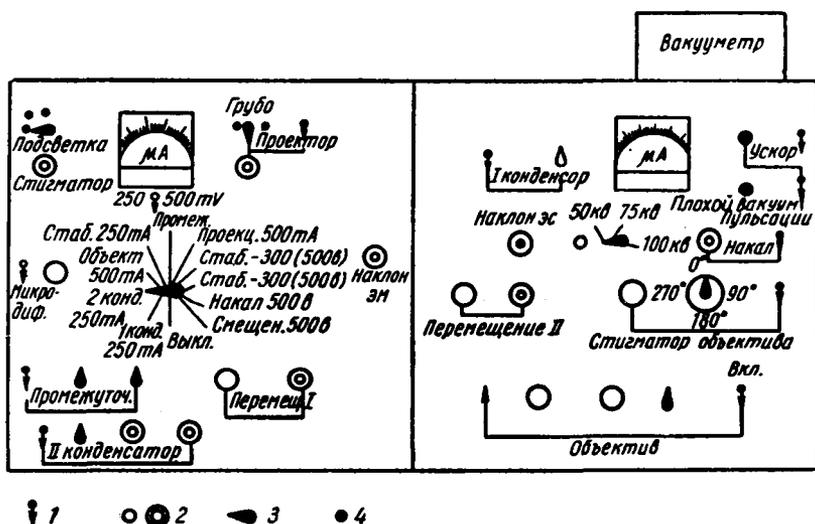


Рис. 153. Схема пульта управления электронного микроскопа УЭМВ-100В:

1 — тумблер; 2 — реостат; 3 — переключатель; 4 — лампа

## ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ И ПОРЯДОК ВКЛЮЧЕНИЯ МИКРОСКОПА УЭМВ-100В

### Подготовка вакуумной системы (см. рис. 152)

1. Включить пакетный выключатель «сеть» на распределительном щитке и тумблер форвакуумного насоса. Через 2—3 мин перейти на режим работы «откачка вакуумной системы на предварительный вакуум» и откачать вакуумную систему до давления  $6-8 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. При хорошем форвакууме разряд в разрядной трубке должен быть си-не-зеленым.

2. После достижения предварительного вакуума включить тумблер вспомогательного диффузионного насоса, охлаждение и подогрев плитки насоса высокого вакуума.

3. Через 20 мин перейти к режиму работы «откачка колонны на предварительный вакуум». Для этого перевести распределительный клапан в положение «К» — открыт клапан I. Откачать колонну до давления  $6-8 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст.

4. Залить азот в ловушку. Через 3—4 мин перейти к режиму «Откачка микроскопа на высокий вакуум». Для этого поставить распределительный клапан в положение «Б», клапан IV поставить в положение «О» («открыто»). Рабочий вакуум в колонне, определяемый по прибору ВИТ-1А, должен составлять  $1-2 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. Через 10 мин устойчивой работы закрыть обходной клапан V и повторно залить азот. Прибор подготовлен к работе.

### *Включение микроскопа*

1. Включить тумблер «низкое» на входном щитке, расположенном на стенде прибора, и через 3—5 мин проверить по контрольному прибору на левом пульте управления величину напряжения стабилизаторов +300 и —300 в. Затем необходимо убедиться, что: а) полюсный наконечник проекционной линзы удален из канала линзы; б) апертурная диафрагма объективной линзы, сменные конденсорные диафрагмы, диафрагмы микродифракции и патрончик с объектом удалены с оптической оси прибора.

2. Включить тумблер ускоряющего напряжения. Ручку переключателя ступеней напряжения сначала поставить в положение 50 кВ, затем в 75 и 100 кВ (если требуется). Переключатель контрольного прибора поставить в положение «накал». Включить тумблер «накал».

3. Пустить воду в систему охлаждения электронных линз вентилем, расположенным на лицевой стороне стенда.

### *Порядок юстировки прибора*

1. После включения ускоряющего напряжения и накала катода постепенно увеличивать накал до 200 в. Юстировку следует проводить с использованием экрана слабого свечения.

2. Включить тумблер второго конденсора и грубо отъюстировать первый конденсор (вместе с пушкой).

3. Включить объективную линзу. Установить ток объектива 240, 300 или 360 ма (для 50, 75 и 100 кВ соответственно) по контрольному прибору.

4. Уменьшить накал нити до появления ореола. Ручками перемещения нити накала добиться равномерного светлого кольца вокруг центрального светлого пятна.

5. Включить первый конденсор и установить требуемый ток первого конденсора. При правильной юстировке обоих конденсоров электронный пучок должен находиться в центре экрана.

6. Ручками «стигматор второго конденсора» устранить астигматизм пучка.

7. Установить полюсный наконечник в проекционную линзу.

8. Включить проекционную линзу и довести ток в обмотке линзы до нормального.

9. Включить промежуточную линзу, изменяя ток, получить на экране каустику. Режим каустики получают с помощью включения тумблера «микродифракция».

10. Сфокусировать пучок вторым конденсором.

11. Выставить наклон осветителя. Выставление наклона проводят по минимуму сферической аберрации для получения предельно высокой разрешающей способности, стигмацию изображения осуществляют при помощи тест-объекта по полосам Френеля.

### *Исследование объектов на просвет*

1. Включить прибор (раздел «Включение микроскопа»).

2. Проверить юстировку прибора (порядок юстировки прибора см. п. 1—10).

3. Выключить промежуточную и проекционную линзы.

4. Удалить полюсный наконечник из проекционной линзы и диафрагмы с оптической оси.

5. Ввести исследуемый объект.

Не выключая накал катода и ускоряющего напряжения, можно менять объекты на работающем микроскопе. Для смены объекта необходимо:

- а) ручку штока шлюза объектов повернуть против часовой стрелки;
  - б) вытянуть до отказа шток «на себя»;
  - в) закрыть шлюз и вывернуть гильзу шлюза объектов;
  - г) вывернуть патрон с объектом, сменить объект;
  - д) повторяя те же операции в обратном порядке, вставить объект в микроскоп;
  - е) откачать шлюзовую камеру (30—40 сек); проверить вакуум по разрядной трубке (разряд должен быть сине-зеленый);
  - ж) открыть шлюз и ввести объект в объективную линзу.
6. Сфокусировать изображение реостатами объективной линзы.
  7. Установить полюсный наконечник в проекционную линзу (увеличение в отсутствие полюсного наконечника проекционной линзы порядка нескольких сотен раз).
  8. Включить промежуточную и проекционную линзы.
  9. Проверить положение каустики.
  10. Ввести апертурную диафрагму и центрировать ее (промежуточная линза должна при этом работать в режиме «микродифракция»).
  11. Поднять увеличение до желаемой величины с помощью реостатов промежуточной линзы, фокусируя изображение реостатами объективной линзы.

12. Для анализа дифракционных изображений после получения изображения исследуемого участка необходимо провести следующие операции:

- а) ввести микродифракционную (селекторную) диафрагму; установить нужное место объекта;
- б) включить тумблер «микродифракция», свести каустику в точку и сфокусировать пучок вторым конденсором;
- в) удалить апертурную диафрагму, экранирующую дифракционную картину.

Примечание: защиту объекта от загрязнения проводят при помощи специального устройства, в которое заливают азот перед включением микроскопа.

### *Смена фотомагазина*

1. Выключить тумблеры «накал», «ускоряющее» и «низкое».
2. Закрыть высоковакуумный клапан, оставив распределительный клапан в положении «баллон».
3. Закрыть шлюз фотокамеры и напустить воздух в фотокамеру.
4. Вложить новый магазин с фотопластинками в фотокамеру.
5. Закрыть люк фотокамеры.
6. Повернуть ручку распределительного вакуумного крана в положение «колонна».
7. Через 3—5 мин повернуть ручку распределительного клапана в положение «баллон».
8. Открыть высоковакуумный клапан.
9. Открыть шлюз фотокамеры и после достижения в колонне рабочего вакуума приступить к работе.

### *Выключение прибора*

1. Перевести переключатель ступеней ускоряющего напряжения в нулевое положение.

2. Выключить тумблер «накал».
3. Выключить проекционную, промежуточную, объективную и конденсорные линзы.
4. Выключить пакетный выключатель «низкое».
5. Вывести из канала проекционной линзы полюсный наконечник.
6. Вывести диафрагмы микродифракции и апертурную диафрагму.
7. Вывести патрончик с объектом.
8. Вывести конденсорные диафрагмы.
9. Закрыть высоковакуумный клапан.
10. Выключить печь диффузионного насоса тумблером «дифф. насос» на входном щитке. Выключить водяное охлаждение линз.
11. Через 15—20 мин перевести распределительный клапан в положение «воздух» и выключить механический насос тумблером «фор-насос».
12. Выключить охлаждающую систему прибора.
13. Выключить общее питание пакетным выключателем «сеть» на входном щитке и охлаждение диффузионного насоса.

### Примерное задание

1. Изучить конструкцию микроскопа и его оптическую схему.
2. Освоить порядок включения и выключения микроскопа.
3. Освоить порядок юстировки осветительной системы.
4. Получить микрофотографии (и микроэлектронogramмы) тест-объектов.

## РАБОТА 38

### **КАЛИБРОВКА ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА И ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТЕСТ-ОБЪЕКТОВ**

Калибровка электронного микроскопа состоит из следующих операций: 1) определение увеличения ( $N_M$ ) и построение градуировочного графика; 2) определение постоянной прибора ( $C$ ) для расчета картин электронной дифракции; 3) определение угла поворота ( $\psi$ ) между кристаллографическими направлениями в микроскопическом изображении и в соответствующей картине дифракции, а также построение градуировочного графика (для разных увеличений).

Каждую из этих операций калибровки выполняют с помощью подходящего объекта (тест-объект).

*Определение увеличения.* Наиболее надежным тест-объектом при не слишком больших увеличениях электронного микроскопа ( $\sim 10000$ ) является реплика световой дифракционной решетки, имеющей не менее 600 линий на 1 мм. Такие решетки изготавливают обычно на стекле. В качестве материала реплики (т.е. прозрачного для электронов отпечатка рельефа объекта) можно использовать коллодий, приготовленный в виде раствора нитроклетчатки в амилацетате. Более совершенными являются углеродные или металлические реплики, приготовленные с помощью вакуумной установки конденсацией из пара. Эти реплики более прочны и обеспечивают большую точность по сравнению с коллодийными (или другими лаковыми) репликами, которые при высыхании могут давать значительную усадку.

Для приготовления лаковой реплики на промытую и хорошо просушенную поверхность стеклянной дифракционной решетки (площадью около  $1 \text{ см}^2$ ) наносят каплю 1%-ного раствора коллодия в амилацетате<sup>1</sup>. При вертикальном положении рабочей поверхности излишек лака стекает. Высыхание слоя (испарение амилацетата) происходит в течение 1—1,5 ч. После этого пленку лезвием бритвы насекают на квадратики со стороной 2—3 мм, которые отделяют от стекла при его медленном погружении в воду под небольшим углом к поверхности. Затем

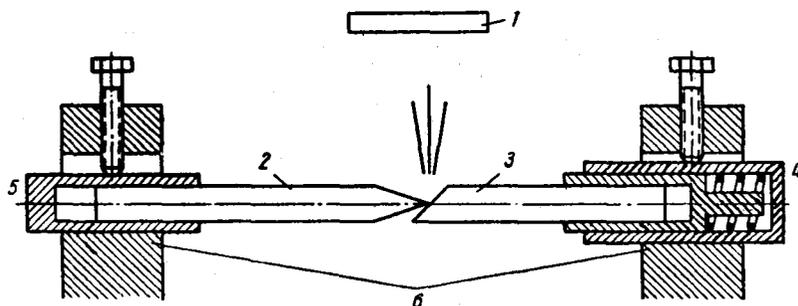


Рис. 154. Установка угольных электродов для получения углеродных реплик:  
1 — образец; 2 и 3 — угольные электроды; 4 и 5 — контактные устройства (контакт 4 — пружинный); 6 — контактные стойки

кусочки пленки вылавливают на объектные сетки и сушат на фильтровальной бумаге. Качество реплик может быть улучшено оттенением металлом (например, хромом) в вакуумной установке под углом около  $30\text{--}40^\circ$ .

Углеродную пленку получают в вакуумной установке испарением углерода из угольных спектральных электродов. Один из электродов (диаметром 5 мм) затачивают на конус (с углом  $30^\circ$ ), а на другом делают косую площадку под углом  $40^\circ$  в сторону образца. Электроды приводят в соприкосновение слабой пружиной (усилием около 10 г) (рис. 154). В месте контакта электродов происходит сильный разогрев. При силе тока 50—70 а в течение 15—30 сек на образце, установленном на расстоянии около 10 см от электродов, образуется пленка необходимой толщины.

Для калибровки прибора следует с максимальной точностью определить какое-нибудь увеличение (например, в диапазоне  $\times 10000\text{--}20000$ ), используя для этого усреднение периода дифракционной решетки при достаточно большом числе уместающихся в поле зрения линий. Затем для перехода к большим увеличениям следует выбрать подходящие детали микроструктуры реплики в центральной части изображения и определить с предельной точностью размер этих деталей (или расстояние между ними). При дальнейшем повышении увеличения можно выбрать новые детали для расчета.

Все эти измерения проводят на негативах. Работу заканчивают построением графиков зависимости увеличения от силы тока промежуточной линзы при определенном значении (ступени) тока главной проекционной линзы и для определенной ступени ускоряющего напряжения.

<sup>1</sup> Для приготовления раствора можно использовать тщательно отмытую от фотографической эмульсии фотопленку. Слой эмульсии удаляют в нескольких сменах подогретой до  $50\text{--}60^\circ \text{C}$  дистиллированной воды.

## Определение постоянной $C$ для расчета электронограмм микродифракции

Определить постоянную  $C$  можно по электронограмме любого объекта с известной структурой (металлическая фольга, частицы карбидных фаз, фиксированные репликой и т. д.).

Определение  $C$  по точечной электронограмме может привести к значительной ошибке, однако это несущественно, если работа связана с определением ориентировок кристаллов известной структуры. Следует учесть зависимость масштаба дифракционной картины от ряда плохо контролируемых факторов<sup>1</sup>. Для возможно более точного определения постоянной необходимо взять наиболее подходящие эталонные вещества и приготовить такие препараты, которые давали бы кольцевые электронограммы (при этом выгодно использовать большую селекторную диафрагму). Такой эталон можно приготовить, например, осаждением  $MgO$  из пара, образованного при сжигании ленты магния в воздухе, на коллодиевую или углеродную объектную пленку<sup>2</sup> или конденсацией металла (например, золота) в вакууме на аморфной подложке (например, стекло). Способы расчета кольцевых и точечных электронограмм для определения постоянной  $C$  приведены в работах 32 и 34.

Постоянную для электронографических расчетов определяют при определенных ступенях ускоряющего напряжения и тока главной проекционной линзы.

*Угол поворота.* Угол поворота между кристаллографическими направлениями в микроскопическом изображении кристалла и соответствующими направлениями в дифракционной картине можно определить с помощью любого кристаллического объекта, имеющего известную кристаллографическую огранку (габитус) или кристаллографически определенные детали видимой микроструктуры. Объекты первого типа — кристаллы  $MoO_3$  псевдоорторомбической структуры в виде плоских игл с длинным ребром вдоль  $[100]$  растут на крышке тигля при сгорании молибдена. Кристаллики смываются водой и вылавливаются на объектные сетки с пленочной подложкой, приготовленной по описанной ранее технологии (на стекле). При совмещении микрофотографии и электронограммы одного и того же кристалла (совмещаются на негатоскопе<sup>3</sup> негативы или их копии на кальке) измеряют угол между направлением ребра кристалла и соответствующим рядом рефлексов  $[100]$  на дифракционной картине. Это осуществляют при разных увеличениях, т. е. при разных токах промежуточной линзы, и затем строят график  $\varphi(I_{\text{пром}})$  или  $\varphi(N_M)$ .

В работе 40 описано использование деталей микроструктуры тонких металлических фольг.

Можно определить угол поворота  $\varphi$ , суммируя угол поворота дифракционной картины при увеличении тока в промежуточной линзе от нормального значения до такого, когда внутри расфокусированных рефлексов различаются элементы микроструктуры, и угол поворота каких-либо из этих элементов микроструктуры при дальнейшем увеличении тока вплоть до величины, при которой проводится исследование микроструктуры.

<sup>1</sup> Токи в линзах, размер объектодержателя, положение образца и т. д.

<sup>2</sup> Приготовление таких пленок подобно описанному приготовлению реплик от стекла.

<sup>3</sup> В таких случаях целесообразно производить фотографирование микроструктуры и дифракционной картины на одну пластинку.

## Примерное задание

1. Приготовить тест-объект для определения увеличения электронного микроскопа.

2. Приготовить тест-объект для определения угла поворота между микроскопическим изображением и соответствующей электронограммой, а также тест-объект для определения электронографической постоянной.

3. Провести измерения и анализ полученных изображений тест-объектов.

## РАБОТА 39

### ПРИГОТОВЛЕНИЕ РЕПЛИК И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ

Репликой (слепком, пленкой или отпечатком) называют прозрачные для электронов пленки, имитирующие структуру объекта воспроизведением рельефа его поверхности. В случае оксидных реплик (тонких оксидных пленок с полированной или травленной поверхности сплава) структура объекта выявляется также по различиям в химическом составе.

Во всех случаях реплика не должна обнаруживать собственной структуры при используемых увеличениях, а метод препарирования не должен приводить к изменениям структуры объекта.

Наиболее распространенными являются реплики лаковые (в практической работе эти пленки подвергают специальному оттенению для увеличения контраста), углеродные и оксидные.

При исследовании гетерогенных сплавов можно получать реплики с фиксированными частицами выделений. В этих случаях для идентификации частиц целесообразно применять электронную микродифракцию.

#### *Лаковые реплики*

Лаковые реплики позволяют выявлять детали рельефа размером более 300—500 Å. Приготовление таких реплик не требует какой-либо специальной аппаратуры.

Для образцов углеродистой стали рекомендуется следующая методика их получения<sup>1</sup>:

1. Тщательное шлифование и механическое полирование поверхности до удаления всех царапин. Для снятия наклепанного слоя чередовать полирование на сукне с травлением (по крайней мере, трижды). Качество полирования и травления контролировать в световом микроскопе при максимальном увеличении сухого объектива (в 600—900 раз).

2. Химическое травление в 3%-ном спиртовом растворе  $\text{HNO}_3$ .

3. Промывание шлифа в чистом спирте. Для сушки шлифа целесообразно использовать струю сжатого азота.

4. Нанесение на поверхность шлифа пипеткой или стеклянной палочкой 1%-ного раствора коллодия в амилацетате (шлиф ставят в вер-

<sup>1</sup> Для некоторых других сплавов рекомендации по методике подготовки и отделения реплик приведены в табл. 42 приложения.

тикальное положение так, чтобы лак покрыл всю поверхность, а его излишки стекла; образец оставляют для сушки в вертикальном положении).

5. Отделение пленки растворением слоя металла под пленкой. Для этого пленку надрезать острым лезвием на квадратики со стороной 3 мм и погрузить шлиф в сосуд с 10—15%-ным раствором соляной кислоты. Отделившиеся квадратики перенести с помощью кусочка объектной сетки в сосуд с дистиллированной водой для промывки. Промывание проводить в двух-трех сосудах.

Для механического отделения пленки использовать 10%-ный раствор желатин в воде. Раствор, разогретый на водяной бане (до 40—50° С), нанести каплями на поверхность образца. После высыхания капель (на спокойном воздухе через 10—12 ч, а в струе подогретого воздуха через 1—2 ч) желатиновая пленка отскакивает от шлифа вместе с лаковой репликой. Если этого не происходит, то содрать пленку, подрезав ее тонким лезвием возле края образца. Затем пленку (желатиновую + лаковую) ножницами разрезать на квадратики стандартного размера (3×3 мм), которые опустить на поверхность горячей (40—50° С) воды желатиновой стороной вниз. Продолжительность растворения около 20 мин. Лаковую пленку с помощью сетки перенести в сосуд с горячей дистиллированной водой для промывания.

После окончательной промывки пленку выловить на предметную сетку.

### *Оксидные реплики*

Оксидные реплики особенно широко применяют для алюминия и сплавов на алюминиевой основе. Эти пленки воспроизводят детали рельефа размером около 50—100 Å. Оксидные реплики со сплавов позволяют выявить выделения (а также «зоны») благодаря образованию отверстий в пленке или, наоборот, фиксированию частиц.

1. Подготовка шлифа. Электролитическое полирование алюминия проводят в концентрированной азотной кислоте при плотности тока 9,5—10 а/см<sup>2</sup>; в качестве катода применяют свинец. После каждого погружения необходимо промывание в воде и сушка. Образец погружают несколько раз в ванну на 10—15 сек до получения блестящей поверхности. Образцы травят погружением в реактив состава: 30 см<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>О; 30 см<sup>3</sup> НСl; 20 см<sup>3</sup> ННО<sub>3</sub>; 5 см<sup>3</sup> HF. Продолжительность травления 3 мин.

Протравленный шлиф следует промывать сильной струей воды, а затем сполоснуть дистиллированной водой и, не высушивая, оксидировать.

2. Оксидирование образца. Электролит содержит 12%-ный водный раствор Na<sub>2</sub>НРО<sub>4</sub> и 0,5% Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В качестве катода берут свинец, а в качестве анода — образец. Напряжение на ванне доводят до 25—30 в в течение двух минут. При этом ток падает от 0,5 а до нуля. Напряжение в процессе оксидирования необходимо поддерживать постоянным. После оксидирования образец следует промыть сильной струей воды, а затем сполоснуть в дистиллированной воде. При оксидировании необходимо следить за тем, чтобы в электролит не погружался пинцет.

3. Отделение пленки. Оксидную пленку на поверхности шлифа надрезают скальпелем на квадратики со стороной, равной примерно 3 мм. Боковые поверхности образца необходимо изолировать слоем лака. Поместить образец в насыщенный раствор сулемы шлифом вверх (сулема — сильный яд!)



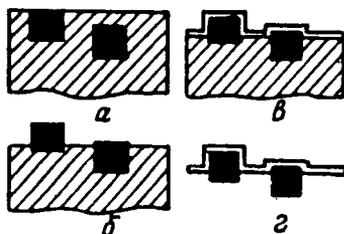
После отделения серых квадратиков оксидной пленки образец вынимают пинцетом из раствора и хорошо промывают сильной струей воды. Пленки переносят сеткой в 10%-ный раствор HCl на 10—15 мин для растворения прилипших к оксидной пленке металлических частиц. После этого пленки дважды промывают в дистиллированной воде. Из промывного сосуда пленки вылавливают на сетки стандартного размера и помещают на фильтровальную бумагу для сушки в течение 1 ч.

### ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ РЕПЛИК «С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ» И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОДИФРАКЦИИ

Углеродные пленки, полученные конденсацией углерода в вакууме, являются пленками однородной толщины. С помощью углеродных пленок возможно разрешение деталей рельефа около 50 Å.

Рис. 155. Схема получения реплики с «извлечением», т. е. фиксирующей частицы второй фазы (по Л. М. Утевскому):

*a* — образец после полировки; *б* — образец после травления; *в* — поверхность образца, покрытая пленкой — отпечатком; *г* — пленка, несущая на себе частицы второй фазы, не растворяющиеся при травлении образца и при отделении отпечатка



При исследовании гетерогенных сплавов можно получить пленки, которые не только воспроизводят рельеф поверхности объекта, но и захватывают отдельные части включений (рис. 155).

Основным условием применения методики «с извлечением» является правильный подбор режимов травления и отделения пленки, при которых происходило бы только растворение матрицы сплава<sup>1</sup>.

Металлографическая подготовка заключается в полировании и травлении. Электролитическое полирование предпочтительнее. Режимы полирования и травления для некоторых объектов приведены в приложении 53.

Углеродные пленки можно отделить механическим способом с помощью желатины, химически или электрохимически по режиму травления (приложения 54, 55). Для отделения реплики «с извлечением» необходим режим травления, при котором растворяется основа сплава. Пленки промывают в дистиллированной воде, затем в спирте и далее вылавливают на предметные сетки.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИИ ЗЕРЕН ПО РЕЛЬЕФУ ФИГУР ТРАВЛЕНИЯ

Часто травление металлов с кубической структурой приводит к появлению ямок, имеющих огранку куба. Благодаря большой глубине фокуса электронного микроскопа изображение ребер фигур травления можно представить как ортогональную проекцию направлений [100]. Для определения индексов направления нормали к поверхности объекта (направления вдоль оси пучка электронов) следует измерить углы  $\alpha_1$   $\alpha_2$   $\alpha_3$  между следами ребер фигур травления на микрофотографии

<sup>1</sup> Материалом реплик может быть не только углерод, но и лак, кварц и т. д.

(рис. 156). Зная эти углы, можно найти углы между ребрами фигуры травления и нормалью к плоскости шлифа:

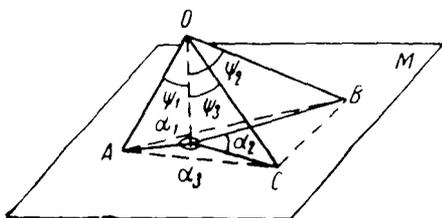


Рис. 156. Определение кристаллографической ориентации зерен

$$\operatorname{tg} \psi_1 = - \frac{\cos \alpha_2}{\cos \alpha_1 \cdot \cos \alpha_3};$$

$$\operatorname{tg} \psi_2 = - \frac{\cos \alpha_3}{\cos \alpha_1 \cdot \cos \alpha_2};$$

$$\operatorname{tg} \psi_3 = - \frac{\cos \alpha_1}{\cos \alpha_2 \cdot \cos \alpha_3}.$$

Индексы  $[hkl]$  определяют из отношения

$$h:k:l = \cos \psi_1 : \cos \psi_2 : \cos \psi_3;$$

в качестве индексов  $hkl$  следует взять взаимнопростые целые числа.

### Примерное задание

1. Освоить технологию приготовления реплик.
2. Провести сравнительный анализ изображений при разных способах препарирования.
3. Провести анализ изображений фигур травления.
4. Провести анализ микроэлектроннограмм частиц второй фазы, фиксированных репликой «с извлечением».

## РАБОТА 40

### ПРИГОТОВЛЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФОЛЬГИ И ЕЕ ИССЛЕДОВАНИЕ (ОПРЕДЕЛЕНИЕ И КОНТРОЛЬ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТИРОВКИ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИНЫ)

(А Т Л А С, 26, 27)

Прозрачная для электронов металлическая фольга ( $\sim 0,1$  мкм) чаще всего получается утонением массивных образцов с помощью химического или электролитического полирования. Толщину исходного материала целесообразно брать предельно малую. Обычные конструкционные материалы можно довести до толщины около 0,1 мм с помощью холодной прокатки, но во всех случаях необходимо иметь в виду возможные различия в структуре металла при разной толщине, когда он подвергается термической и другим видам обработки, а также иметь в виду возможные изменения микроструктуры в процессе утонения при изготовлении препарата.

*Химическое утонение алюминия* и сплавов на алюминиевой основе производят в 40%-ном водном растворе NaOH. При температуре ванны 50—60°С толщина образца уменьшается от 0,1 мм примерно до 0,1 мкм за 3—6 мин. После образования множества мелких отверстий фольгу извлекают из раствора щелочи и промывают сначала в теплой воде, затем — в холодной и, наконец, в 30%-ном растворе азотной кислоты и снова в холодной воде.

*Химическое утонение железа и низкоуглеродистой стали* проводят в реактиве, состоящем из 10 см<sup>3</sup> ортофосфорной кислоты, 100 см<sup>3</sup> перекиси водорода с добавлением 1 г щавелевой кислоты. Для ускорения

процесса реактив слегка подогревают (до 40°С). При наступлении очень бурной реакции образец переносят в свежий неподогретый реактив. При исходной толщине около 0,1 мм общая продолжительность утонения составляет примерно 2 ч.

Режим электролитического полирования должен обеспечивать медленное утонение образца, чтобы процесс можно было регулировать продолжительностью выдержки. Для сокращения времени подготовки образца полирование часто проводят в два этапа, используя на первом этапе более эффективный режим.

В связи с преимущественным растворением металла по краям важно брать образцы, достаточно большие по площади. Для уменьшения растворения краев периметр образца покрывают защитным слоем лака и применяют специальные зажимы или оправки (см. рис. 132). Часто полирование проводят с двух сторон, регулируя расстояние между катодами; катоды делают либо плоскими с большой площадью, чтобы обеспечить наибольшую однородность поля, либо, наоборот, в виде игл для утонения определенных участков. Участки фольги необходимой толщины обычно получают у отверстий.

Режимы электролитического полирования для ряда металлов и сплавов приведены в приложении 53.

При решении почти всех задач анализа структуры металлической фольги в просвечивающем электронном микроскопе необходимо знать кристаллографическую ориентировку объекта — плоскость кристалла, в которой проектируется и рассматривается изображение его внутренней структуры. Определение индексов действующих отражений необходимо знать для того, чтобы разобраться в природе дифракционного контраста в изображении разных деталей структуры объекта и соответственно разобраться в природе самих элементов структуры (например, определить вектор Бюргерса дислокаций и тип дислокаций — краевой или винтовой). Определение кристаллографической плоскости, параллельной поверхности фольги, и индексов действующих отражений проводят по методике, описанной в работе 39.

При наличии гониометрического столика объекта (а при его отсутствии с помощью стереомеханизма) можно в довольно широких пределах изменить ориентацию образца относительно освещающего пучка и изменить действующие отражения. Для определения ориентации самой фольги (определение индексов плоскости, параллельной поверхности фольги) выгодна точная ориентация зоны (параллельность оси зоны освещающему пучку). При этом на электронограмме должно быть симметричное расположение рефлексов (по числу и по интенсивности). Формирование микроскопического изображения связано с действием большого числа отражений, поэтому дифракционный контраст оказывается низким. Максимальный контраст светлополюсного изображения наблюдается при действии какого-либо одного сильного отражения, хотя при этом могут быть невидимыми некоторые детали изображения (прежде всего дислокации, для которых вектор Бюргерса параллелен отражающей плоскости или  $\vec{b}r^* = 0$ ). Точное вульф-брэгговское (В—Б) положение для какого-либо отражения можно легко установить, если кристалл достаточно толст и совершенен. В этих случаях наблюдаются так называемые линии Кикучи. Линии Кикучи представляют собой области усиления и соответственно ослабления интенсивности фона из-за того, что электроны, диффузно рассеянные от верхней части кристалла, при дальнейшем прохождении через толстый кристалл испытывают дифракционное рассеяние (рис. 157, а). В первом приближении можно рассматривать линии Кикучи как результат отражения электронов,

претерпевших диффузное рассеяние в верхних слоях толстого объекта на большой интервал углов и встречающихся подходящим образом ориентированные плоскости  $HKL$  ( $R$  и  $Q$ ).

При этом уменьшение интенсивности фона в направлениях типа  $RR$  не компенсируется соответствующими отраженными лучами, в направлениях типа  $RQ$  действует обратное соотношение, что связано с тем,

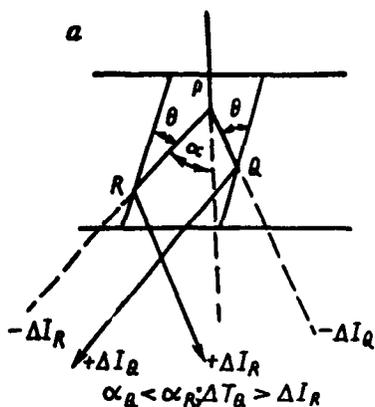
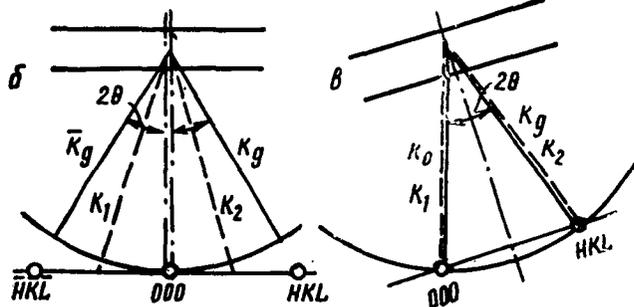


Рис. 157. Использование линий Кикучи для точного определения ориентации объекта:

$a$  — схема, объясняющая происхождение линий Кикучи;  $b$  — схема положения линий Кикучи при точной ориентации оси зоны;  $в$  — схема положения линий Кикучи при точном вольф-брегговском положении для плоскости  $HKL$



что с возрастанием угла рассеяния ( $\alpha$ ) интенсивность рассеянных электронов резко уменьшается; в результате на фоне электронограммы возникают для каждой отражающей или близкой к положению отражения системы плоскостей пара линий — темная (недостаток интенсивности фона) и светлая (избыток интенсивности фона). Эти линии являются гиперболами — следами пересечения конуса с пластинкой, имеющего угол при вершине  $\pi - 2\theta$ , ось конуса — нормаль к плоскостям  $HKL$ . Расстояние между этими линиями ( $S$ ) связано через постоянную электронографа ( $C$ ) с соответствующим межплоскостным расстоянием  $S = \frac{C}{d_{HKL}}$ .

Если кристалл находится в точном В—Б положении, то соответствующие линии Кикучи проходят точно через след прямого пучка (область пониженной интенсивности) и через след отраженного пучка (область избыточной интенсивности) (рис. 157, б). При наклоне образца линии Кикучи движутся, тогда как точечные рефлексы только меняют

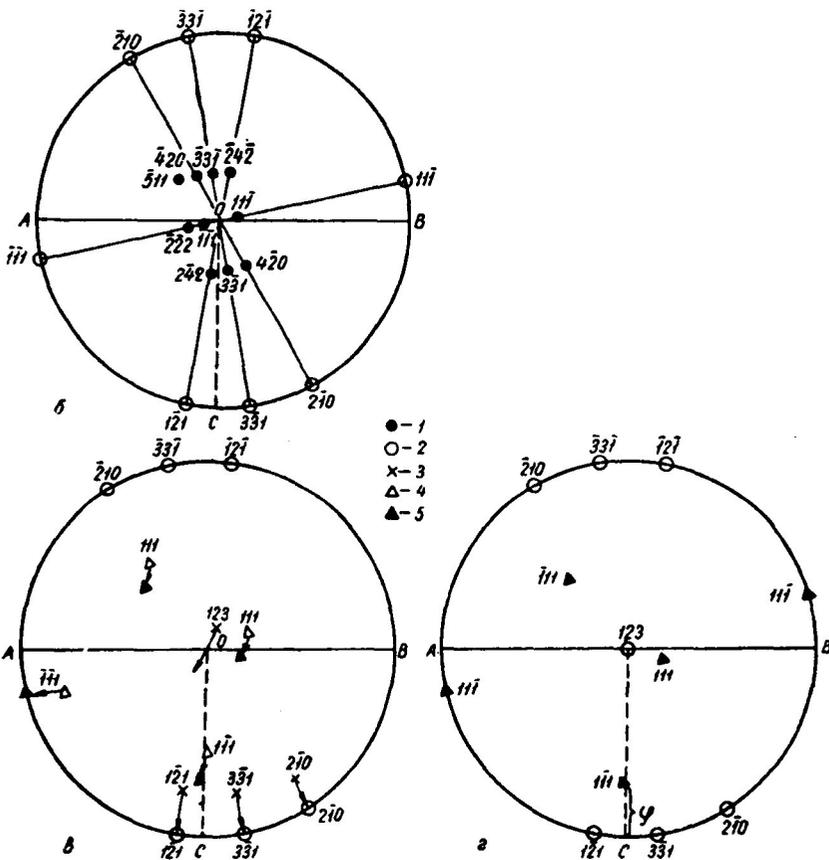
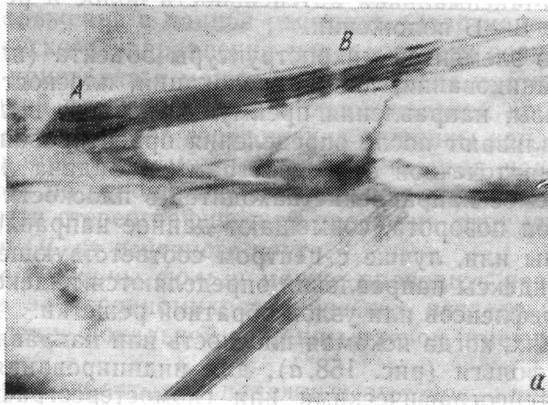


Рис. 158. Определение ориентации плоскости дефекта упаковки в фольге:

*a* — изображение дефектов упаковки в сплаве  $\text{Si} + 2,3 \text{ Fe}$ . (Закалка с  $820^\circ \text{C}$ , отпуск при  $150^\circ \text{C}$  в течение 1 ч,  $\times 20000$ ); *б* — схема электронограммы и гномостереографические проекции отражающих плоскостей; *AB* — след плоскости дефекта упаковки; *OC* — геометрическое место гномостереографических проекций возможных выходов нормалей к плоскости дефекта упаковки; *φ* — переход от стандартной сетки проекций  $[11\bar{3}]$  к  $[12\bar{3}]$  ( $[12\bar{3}]$  — ось зоны электронограммы); *г* — определение угла наклона плоскости дефекта упаковки к плоскости фольги ( $[11\bar{1}]$  — нормаль к плоскости дефекта упаковки;  $\Phi$  — угол наклона плоскости дефекта к плоскости фольги); *l* — рефлексы электронограммы; *2* — гномостереографические проекции отражающих плоскостей (зона  $[12\bar{3}]$ ); *3* — гномостереографические проекции некоторых плоскостей зоны  $[12\bar{3}]$  в проекции на плоскость  $(11\bar{3})$ ; *4* — гномостереографические проекции плоскостей  $[11\bar{1}]$  в проекции на плоскость  $(11\bar{3})$ ; *5* — то же, для плоскости проекции  $(12\bar{3})$

интенсивность. Максимальная интенсивность полос и рефлексов достигается в точном В—В положении.

Ориентацию элементов микроструктуры объекта (плоскости скольжения или двойникования, линии дислокаций, плоскости габитуса частиц второй фазы, направления преимущественного выделения частиц и т. д.) устанавливают после определения ориентировки самой фольги и индцирования точечной электронограммы. Задача легко решается, если анализируемое направление находится в плоскости фольги. В этом случае, зная угол поворота, совмещают данное направление с центром электронограммы или, лучше с центром соответствующей сетки обратной решетке. Индексы направления определяются индексами соответствующего ряда рефлексов или узлов обратной решетки.

В тех случаях, когда искомая плоскость или направление наклонны к поверхности фольги (рис. 158, а), для индцирования, следует воспользоваться стереографическими или гномостереографическими проекциями. После определения ориентировки фольги следует выполнить следующие операции:

1. Построить гномостереографические проекции отражающих плоскостей. Поскольку все эти плоскости находятся в одной зоне, то в центре круга проекций можно записать уже найденные индексы оси зоны (см. работу 34), а на основном круге отметить проекции отражающих плоскостей, продолжая соответствующие радиусы-векторы электронограммы, совмещенной с центром проекции, до пересечения с основным кругом проекции (рис. 158, б).

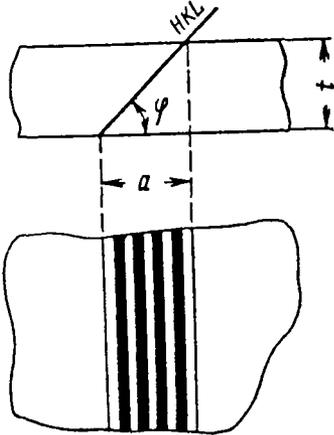


Рис. 159. Определение толщины фольги по проекции известного элемента микроструктуры (например, когерентная граница двойника, дефект упаковки в г. ц. к. решетке и т. д.)

2. Нанести на круг проекции искомое направление (или нормаль к искомой плоскости) в виде линии (ОС), совмещая данное направление на микрофотографии с центром круга проекции и учитывая угол поворота<sup>1</sup>. Эта линия является ортогональной проекцией искомого направления, а на данной плоскости проекции представляет геометрическое место точек стереографических проекций направлений, проектирующихся на микрофотографии в виде одной и той же линии (рис. 158, б).

3. Наложить построенную проекцию на одну из стандартных проекций так, чтобы определить угол и направление поворота, необходимого для совмещения

этих проекций. Далее можно либо перенести на круг проекции те точки стандартной проекции в окрестностях линии ОС, которые после поворота, необходимого для совмещения нашей проекции и данной стандартной проекции, примерно совпали бы с этой линией, либо, наоборот, найти положение линии ОС в стандартной проекции (см. работу № 38).

4. Индексы анализируемого направления определить из индексов точек, расположенных на линии ОС, пользуясь какими-либо общими соображениями о возможных рациональных кристаллографических на-

<sup>1</sup> Практически удобно для выполнения этих операций приготовить на кальке точные схемы электронограммы и направлений анализируемых элементов микроструктуры, наложенные с учетом угла поворота.

правлениях для данного физического направления (индексы плоскостей двойниковая, скольжения в данной решетке). Однозначное определение кристаллографического направления или плоскости возможно, если известна толщина кристалла и может быть измерена протажность соответствующих линий или плоскостей в ортогональной проекции на микрофотографии (рис. 159). Из соотношения толщины кристалла и длины соответствующих проекций можно определить угол наклона анализируемых элементов по отношению к поверхности фольги, т. е. по отношению к плоскости стереографической проекции. Этот угол следует отложить на линии  $OC$  от основного круга.

**Определение толщины фольги** можно проводить разными способами. Однако при электронномикроскопических исследованиях важным является определение локальной толщины пленок, имеющих неоднородную толщину.

Один из самых простых и надежных методов — определение толщины по проекциям известных элементов микроструктуры объекта: двойников, дефектов упаковки, плоскостей скольжения, геликоидов и т. п. При известной кристаллографической ориентировке самой фольги с помощью только что описанного способа определяют угол наклона  $\varphi$

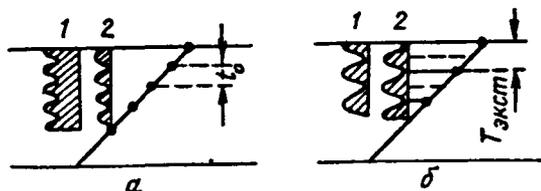


Рис. 160. Схематическое представление изменений интенсивности прямого и дифрагированного лучей с изменением толщины кристалла:

$a$  — по кинематической теории для кристалла, находящегося не в точном вульф-брэгговском положении ( $w \neq 0$ );  $b$  — по динамической теории. Расстояние или глубина экстинкции, т. е. толщина кристалла, при которой интенсивность дифрагированного луча за счет повторного отражения уменьшается до нуля,  $T = T_0$  для точного вульф-брэгговского положения ( $w = 0$ ); при отклонении от точного отражающего положения эта толщина возрастает ( $T'_0 > T_0$ ): 1 — прямая волна; 2 — дифрагированная волна

данных элементов структуры к плоскости фольги, т. е. решается задача, обратная описанной ранее. Толщину пленки определяют по формуле

$$t = a_{\text{пр}} \cdot \text{tg } \varphi.$$

В примере на рис. 158 ширина проекции плоскости дефекта упаковки (рис. 158,  $a$ )  $a_{\text{пр}} = 2700 \text{ \AA}$ ;  $\varphi = 33^\circ$ ; толщина фольги  $t \approx 1700 \text{ \AA}$ . Основная ошибка может быть связана с тем, что поверхность фольги не параллельна плоскости изображения. Однако при наклоне под углом до  $5^\circ$  ошибка не превышает 5—10%.

Около отверстий или у края фольги возможно определение толщины по контурам экстинкции (рис. 160). Число экстинкционных («толщинных») полос подсчитывают от края фольги. При изображении в светлом поле светлые полосы наблюдаются при отношении  $t/T_0 = 0, 1, 2, 3, \dots$ , где  $t$  — толщина кристалла;  $T_0$  — экстинкционное расстояние или глубина экстинкции. Если кристалл находится в точном В—Б положении, то для известных материала, длины волны электронов и действующего отражения значения  $T_0$  могут быть определены расчетом или взяты из таблиц<sup>\*1</sup>. В этом случае ошибка в определении толщины связана

<sup>\*1</sup> Для ряда важнейших металлов значения экстинкционного расстояния приведены в приложении 49.

только с точностью подсчета полос и может не превышать 5%\*. В общем случае эффективное расстояние экстинкции определяется в зависимости от величины отклонения  $\omega$  от В—Б положения:

$$T'_0 = T_0 (1 + \omega^2)^{1/2}.$$

Это отклонение точно неизвестно и ошибка может составить 200—300%.

Примерное задание

1. Определить ориентации двойниковых границ в фольге аустенитной хромоникелевой стали.
2. Определить толщину фольги по описанным способам. При измерениях по экстинкционным полосам использовать гониометрическое устройство для выведения объекта в точное В—Б положение.

#### РАБОТА 41

### ИССЛЕДОВАНИЕ СУБСТРУКТУРЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ДИСЛОКАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ

[А Т Л А С, 26—35]

Исследование субструктуры методами дифракционной просвечивающей микроскопии включает:

- 1) определение действующих систем скольжения и двойникового;
- 2) выявление блоков и определение их размеров и разориентировки;
- 3) определение типа дислокаций и дислокационных конфигураций;
- 4) определение плотности дислокаций;
- 5) определение типа и ширины дефекта упаковки.

Определение действующих систем скольжения и двойникового рассмотрено в работе № 40.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЗАИМНОЙ РАЗОРИЕНТИРОВКИ ЗЕРЕН (БЛОКОВ)

Такое определение можно провести непосредственно по электронограммам в двух случаях:

- 1) если электронограммы представляют собой одну и ту же плоскость обратной решетки. В этом случае определяют угол поворота, необходимого для совмещения рефлексов или сеток обратной решетки;
- 2) если электронограммы представляют собой известные сечения обратной решетки и содержат идентичные узловые прямые или идентичные ряды рефлексов на электронограммах.

В этом случае находят угол  $\alpha$  между осями зон или плоскостями обратной решетки, соответствующих данным электронограммам<sup>1</sup>.

Если угол между идентичными рядами рефлексов анализируемых зерен  $\beta$ , то для полного совмещения решеток, кроме поворота одного из

\* Это относительная ошибка. Из-за неточности в теоретических расчетах экстинкционного расстояния и действия таких факторов, как многократное отражение, участие отражений других порядков и др., расчетная толщина оказывается несколько больше действительной.

<sup>1</sup> Угол между плоскостью  $(h_1 k_1 l_1)_1$ , параллельной поверхности объекта в одном зерне, и плоскостью  $(h_2 k_2 l_2)_2$ , параллельной поверхности объекта в другом зерне, который подсчитан по известной формуле (табл. 2 приложений), равен углу между однотипными плоскостями. Например,  $(h_1 k_1 l_1)_1$  в первом зерне и  $(h_1 k_1 l_1)_2$  в другом зерне, или  $(h_2 k_2 l_2)_1$  в первом зерне и  $(h_2 k_2 l_2)_2$  в другом зерне.



зерен на угол  $\alpha$  вокруг оси, лежащей в плоскости объекта, необходим поворот на угол  $\beta$  вокруг нормали к плоскости объекта. В зависимости от ориентации границ зерен по отношению к оси поворота для совмещения зерен различают границы кручения (ось поворота перпендикулярна плоскости границ) и границы наклона (ось поворота находится в плоскости границы). В общем случае для определения разориентировки и характера границы следует пользоваться стереографическими проекциями.

Для определения малых разориентаций и прецизионных<sup>1</sup> измерений необходимо гониометрическое устройство, а также анализ интенсивностей рефлексов или анализ положения линий Кикучи.

### ОЦЕНКА РАЗМЕРОВ БЛОКОВ

Размеры блоков оценивают по светло- и темнопольным микрофотографиям, наблюдая за изменением контраста и отмечая области одинакового контраста. В случае очень дисперсных блоков, значительно меньших области микродифракции, представление о размерах блоков дает число рефлексов, равноудаленных от центра электронограммы, отнесенное к объему области микродифракции (см. работу 18).

### АНАЛИЗ ИЗОБРАЖЕНИЙ ДИСЛОКАЦИЙ

Дислокации, расположенные параллельно поверхности фольги, имеют однородный контраст, если действует только одно отражение и вектор Бюргера не параллелен отражающей плоскости ( $\vec{r}^*\vec{b}=0$ ). Если действуют два разных сильных отражения, удовлетворяющих этому условию, то может наблюдаться двойное изображение. Наклонные винтовые дислокации иногда дают осциллирующий контраст того же типа, что и осциллирующий контраст в изображениях дефекта упаковки. Для полного объяснения этого типа контраста изображения дислокации необходимо привлечение динамической теории.

Краевые дислокации, расположенные перпендикулярно поверхности фольги («торчковые» дислокации), в положении кристалла, близком к отражающему, видны в виде двух лепестков — темного и светлого. Соотношение контраста зависит от положения кристалла, но направление розетки не изменяется, поскольку оно связано с ориентацией вектора Бюргера. Вектор Бюргера винтовых торчковых дислокаций оказывается параллельным оси зоны всех отражающих плоскостей, если первичный электронный пучок, как обычно, перпендикулярен поверхности фольги, т. е.  $\vec{r}^*\vec{b}=0$ . Однако эти дислокации также дают розетку контраста, но в отличие от краевых дислокаций направление розетки винтовых дислокаций меняется с изменением действующего отражения (направление розетки перпендикулярно нормали к отражающей плоскости). Если дислокация является смешанной, то могут быть видны обе пары розеток. В табл. 1 и 2 приведены произведения векторов  $\vec{r}^*\vec{b}$  для полных (табл. 1) и частичных (табл. 2) дислокаций в г.ц.к. решетке.

*Определение вектора Бюргера дислокации* основано на том, что контраст изображения исчезает, когда действует одно сильное отражение, и вектор Бюргера находится в отражающей плоскости, т. е.  $\vec{r}^*\vec{b}=0$ . Пользуясь гониометрическим устройством, можно найти такие

<sup>1</sup> Один из прецизионных методов описан в работе Л. М. Утевского (Заводская лаборатория, 1966, № 1, с. 1363).

плоскости, которые однозначно определяют направление вектора Бюргера (см. табл. 1, 2). Можно ограничиться определением одной отражающей плоскости, в которой расположен вектор Бюргера; вторая плоскость, определяющая вектор Бюргера, может быть найдена как плоскость скольжения.

Таблица 1

**ПРОИЗВЕДЕНИЯ  $\vec{r}^* \vec{b}$  ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕКТОРОВ БЮРГЕРА ДИСЛОКАЦИЙ В Г. Ц. К. - РЕШЕТКЕ**

$\vec{b}$	$\vec{r}^* \vec{b}$ при $\vec{r}^*$		
	$\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}11$	$1\bar{1}\bar{1}$
$1/2 [110]$	0	0	1
$1/2 [101]$	1	0	0
$1/2 [011]$	0	1	0
$1/2 [\bar{1}\bar{1}0]$	1	$\bar{1}$	0
$1/2 [\bar{1}01]$	0	$\bar{1}$	1
$1/2 [0\bar{1}\bar{1}]$	1	0	$\bar{1}$

Таблица 2

**ПРОИЗВЕДЕНИЕ  $\vec{r}^* \vec{b}$  ДЛЯ ЧАСТИЧНЫХ ДИСЛОКАЦИЙ В Г. Ц. К. - РЕШЕТКЕ<sup>1</sup>**

$\vec{r}^*$	$\vec{r}^* \vec{b}$ при $\vec{b}$			
	$1/6 [\bar{2}11]$	$1/6 [1\bar{2}1]$	$1/6 [11\bar{2}]$	$1/3 [111]$
$\bar{1}\bar{1}1$	$2/3$	$-1/3$	$-1/3$	$1/3$
$1\bar{1}\bar{1}$	$-1/3$	$2/3$	$-1/3$	$1/3$
002	$1/3$	$1/3$	$-2/3$	
$2\bar{2}0$	-1	+1	0	0

<sup>1</sup> Отражающие положения соответствуют ориентации нормали [110] вдоль электронного пучка.

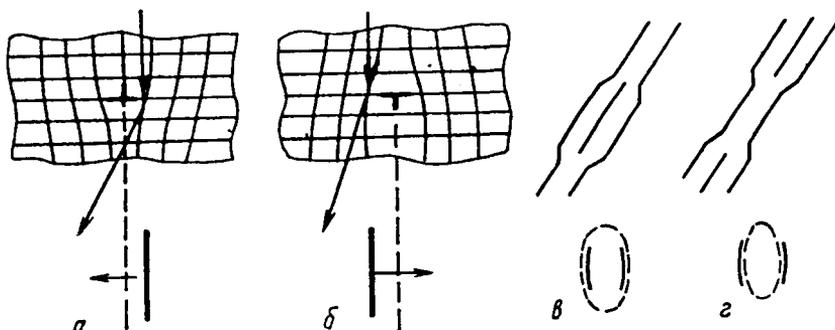


Рис. 161. Изменения положения изображения линии дислокации в зависимости от знака вектора Бюргера

*Определение знака дислокаций* необходимо при анализе дислокационных петель (рис. 161), при выявлении дислокационных диполей, выявлении парных дислокаций в упорядочивающихся сплавах (рис. 162).

При подходящем наклоне объекта, когда изменяется знак вектора несоответствия ( $w$ ) вульф-брэгговскому положению для данного действующего отражения, движение изображений дислокаций с разным знаком вектора Бюргера происходит в разные стороны (рис. 161, а, б); подобный переход изображения с одной стороны проекции линии дислокации на другую происходит возле изгибного контура экстинкции.

Выявление парных дислокаций и дислокационных диполей основано на анализе соотношения знаков соседних дислокаций (если знаки противоположны — дислокационный диполь, если знаки совпадают — парная дислокация). Для определения знаков следует изменить условия дифракции наклоном фольги. Изображение линии дислокации всегда несколько смещено по отношению к точному положению проекции линии дислокации. Величина этого смещения и его знак (слева справа) зависят от действующего отражения<sup>1</sup>. Если при наклоне фольги движение изображений дислокаций будет происходить в одну сторону, то знак дислокаций совпадает (см. рис. 161). Тип дислокационных петель определяют подобным способом. На рис. 161 показаны схемы для дислокационных петель типа внедрения ( $\theta$ ) и вакансионного типа ( $g$ ).

Изображения дислокаций диполя движутся в противоположные стороны, поэтому расстояние между ними изменяется (рис. 162, а, б), парные дислокации в упорядочивающемся сплаве имеют одинаковый знак вектора Бюргера, поэтому их изображения движутся в одну сторону и расстояние между ними не изменяется (рис. 162, в, г) (проекции дислокаций показаны пунктирными линиями, их изображения — сплошными).

Определение плотности дислокаций  $\rho$  наиболее просто осуществляется подсчетом числа пересечений дислокационных линий с поверхности (верхней и нижней) фольги. Очевидно, число этих точек ( $N$ ) следует отнести к величине измеренной площади ( $A$ ) и разделить на два:

$$\rho = \frac{N}{2A}.$$

Однако этот метод пригоден только для случая не слишком большой плотности ( $\leq 3 \times 10^9$  линий/см). При больших значениях плотности дислокаций удобнее определять общую протяженность линий дислокаций на единицу объема. При произвольной ориентации этих линий их

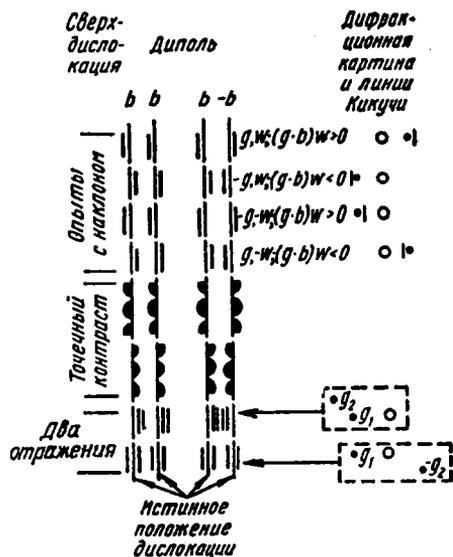


Рис. 162. Изменения положения изображения парных дислокаций и диполей при наклоне кристалла

<sup>1</sup> Удобно использовать области изображения около экстинкционных контуров; возле них не только имеется самый сильный контраст изображения (если он вообще при данном действующем отражении существует), но и по обе стороны контура наблюдается разный знак отклонения от В—Б-положения. Для определения соотношения знаков можно также использовать наблюдение контраста между линиями дислокации (при разном знаке упругие поля суммируются, при одинаковом компенсируются) и сравнение характера осцилляционного контраста самих дислокационных линий (см. рис. 162).

действительная длина связана с измеряемой длиной их ортогональных проекций соотношением

$$R = \frac{4}{\pi} \cdot R_{\text{пр.}}$$

Плотность дислокаций подсчитывается по формуле

$$\rho = \frac{R}{At},$$

где  $t$  — толщина фольги;  $A$  — анализируемая площадь. Для оценки  $R$  можно использовать известный метод секущих: подсчитывается число  $N$  — пересечений случайных линий общей длиной  $L$  с дислокациями на площади  $A$ :

$$R_{\text{пр.}} = \pi NA/2L \text{ и } \rho = 2N/Lt.$$

Этот метод пригоден для оценки плотности дислокаций вплоть до  $10^{11}$ — $10^{12}$ .

Осложнения в определении абсолютных значений плотности дислокаций связаны, во-первых, с потерей дислокаций при утонении, во-вторых, с перекрытием дислокаций в границах блоков и в сплетениях, кроме того, если действует ограниченное число отражений, часть дислокаций может быть не видна. В связи с этим надо фотографировать при разной ориентации фольги или, предполагая статистическое распределение дислокаций по  $\bar{b}$ , вносить поправку из геометрического анализа (табл. 3 и 4).

Таблица 3

**ДОЛЯ ВИДИМЫХ ДИСЛОКАЦИЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ОТРАЖАЮЩИХ ПОЛОЖЕНИЯХ Г. Ц. К. КРИСТАЛЛА (дислокации  $\bar{b} = 1/2 \langle 110 \rangle$ )**

Отражение $HKL$	111	200	220	311	331	420
Доля видимых дислокаций	$1/2$	$2/3$	$5/6$	$5/6$	$5/6$	1

Таблица 4

**ДОЛЯ ВИДИМЫХ ДИСЛОКАЦИЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ОТРАЖАЮЩИХ ПОЛОЖЕНИЯХ О. Ц. К. КРИСТАЛЛА (дислокации  $\bar{b} = 1/2 \langle 111 \rangle$ )**

Отражение $HKL$	110	200	211	220	310
Доля видимых дислокаций	$1/2$	1	$3/4$	$1/2$	1

### АНАЛИЗ ДЕФЕКТОВ УПАКОВКИ И ДВОЙНИКОВ

Плоские границы зерен, наклонные к поверхности фольги, границы двойников и дефектов упаковки обнаруживают один и тот же тип контраста — систему чередующихся светлых и темных полос. Обычно определение типа элемента структуры происходит без затруднений кроме дефектов упаковки и очень тонких двойников, а также случаев наложения изображений дефектов упаковки (в различных плоскостях скольжения одной системы) и некогерентной границы двойника, которую можно представить рядом частичных дислокаций (двойникообразные

дислокации). Существует ряд признаков в изображении, которые можно использовать для идентификации указанных элементов микро-структуры, однако самым надежным и простым является анализ дифракционной картины: при наличии двойников должна быть система двойниковых рефлексов, которые можно анализировать с помощью

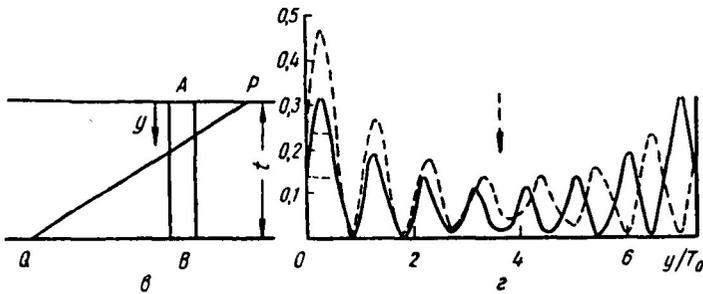
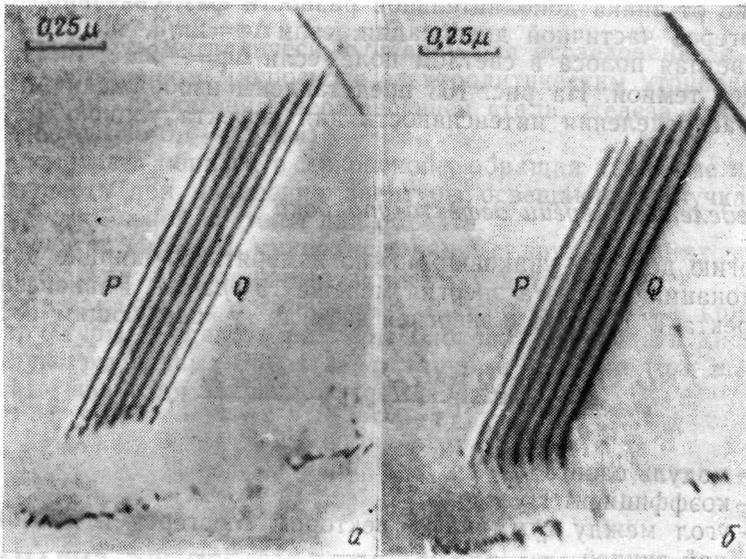


Рис. 163. Изображения дефекта упаковки в сплаве  $\text{Si}+7\% \text{Al}$ :

$a$  — в светлом поле;  $b$  — в темном поле;  $\theta$  — схема расположения дефекта в фольге ( $a$  —  $B$  — нижняя поверхность фольги);  $\varepsilon$  — вычисленное распределение интенсивности в светлополюсном (сплошная линия) и в темнопольном изображении (пунктирная линия) для толщины фольги  $t=7,25 T_0$  с учетом поглощения, которое соответствует в данном примере  $T_0/\tau_0=0,075$ , отклонению от отражающего положения  $T_0\omega=-0,2$  и сдвигу фазы из-за дефекта упаковки на  $\Delta\varphi=2\pi/3$ . Из-за явления поглощения темнопольное изображение является дополнительным по отношению к светлополюсному только для нижней части фольги, а в средней части изображения контраст полос может быть очень малым. Первая яркая полоса (от верхней части фольги) соответствует для данных условий дефекту упаковки типа вычитания (А. Хови)

стереографических проекций (задаваясь ориентацией плоскости двойникования) или аналитически (так же как при изменении системы координат). Для анализа таких сложных структур целесообразно применение метода темного поля. Получая темнопольные изображения в разных рефлексах, можно как бы разложить на простые элементы сложную структуру. Очень тонкие двойники могут привести к появлению в обратной решетке и на электронограмме вытянутых штабов в направлении, перпендикулярном плоскости двойникования.

Наличие дефектов упаковки в большом количестве, но преимущественно в одной системе, может привести к удвоению некоторых рефлексов<sup>1</sup>.

Дефекты упаковки могут быть типа внедрения и вычитания. Теория контраста, учитывающая поглощение, доказывает, что в достаточно толстой фольге ( $t > 6T_0$ ) вид первой полосы от верхнего края зависит только от знака дополнительной разности фаз, связанной с вектором Бюргерса частичной дислокации: если  $\Delta\varphi = 2\pi/3$ , то наблюдается первая светлая полоса в светлом поле, если  $\Delta\varphi = -2\pi/3$ , то первая полоса будет темной. На рис. 163 представлены изображения и рассчитанные распределения интенсивности для дефекта упаковки при  $\Delta\varphi = 2\pi/3$ .

### Определение энергии дефекта упаковки

Энергию дефекта упаковки можно измерять по ширине расщепления дислокации, если эта энергия меньше  $15 \text{ эрг/см}^2$ . Равновесная ширина дефекта  $W$  связана с энергией дефекта  $\gamma$  следующим соотношением:

$$W = \frac{Gb_1 b_2}{2\pi\gamma} \left( \frac{2-\nu}{1-\nu} \right) \left( 1 - \frac{2\nu \cos 2\alpha}{2-\nu} \right),$$

где  $G$  — модуль сдвига;  
 $\nu$  — коэффициент Пуассона;  
 $\alpha$  — угол между суммарным вектором Бюргерса и дислокационной линией.

Эта формула не точна из-за изменения равновесия при пересечении дефекта упаковки с поверхностью фольги. Кроме того, положение

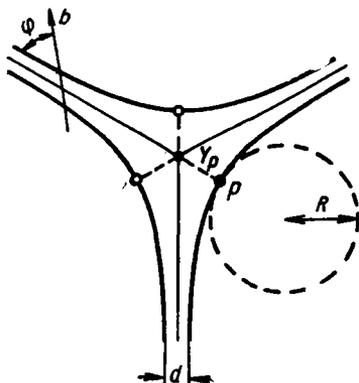


Рис. 164. Схема тройного узла расщепленных дислокаций (к определению энергии дефекта упаковки)

осложняется из-за взаимодействия разных дислокаций. Наиболее точная оценка энергии дефекта упаковки возможна по тройным узлам, возникающим в г.ц.к. кристаллах при пересечении дислокаций двух систем  $a/2 <110>$ . В конфигурации, изображенной на рис. 164,  $a$ , кривизна частичных дислокаций уравнивается поверхностной энергией дефекта упаковки. Для оценки энергии дефекта нужно измерить радиус кривизны ( $R$ ) частичных дислокаций у растянутых узлов:

$$\gamma = \frac{Gb^2}{4\pi R} \ln \left( \frac{R}{b} \right).$$

Однако надежнее использовать формулу для ширины расщепления в узле:

$$\gamma = \frac{0,3Gb^2}{Y_p}.$$

<sup>1</sup> Из-за мозаичности кристалла и малости его величины все узлы обратной решетки могут быть вытянуты в направлении, перпендикулярном плоскости фольги, а из-за дефектов упаковки некоторые узлы (см. работу 22) должны вытягиваться перпендикулярно плоскости дефектов (111).

Для измерений следует использовать симметричные узлы, без заметного влияния со стороны других дислокаций или входящие в состав регулярной сетки, на максимальном удалении от поверхности, т. е. в середине фольги.

### Примерное задание

1. Приготовить металлическую пленку для исследования в просвечивающем электронном микроскопе электролитическим утонением массивного образца (алюминия, нержавеющей стали, железа в виде ленты толщиной около 0,1—0,2 мм).

2. Рассмотреть образец в микроскопе, обращая внимание на изменения контраста при изменении апертуры освещающего пучка и при наклоне осветительной системы или объекта.

3. Получить картины микродифракции с двух соседних участков объекта; определить разориентировку этих участков.

Сделать заключение о характере и плотности дефектов кристаллической структуры и оценить размеры блоков. Сопоставить дислокационные структуры разных объектов: различные решетки (о. ц. к., г. ц. к.) и различные значения энергии дефектов упаковки  $\gamma$ .

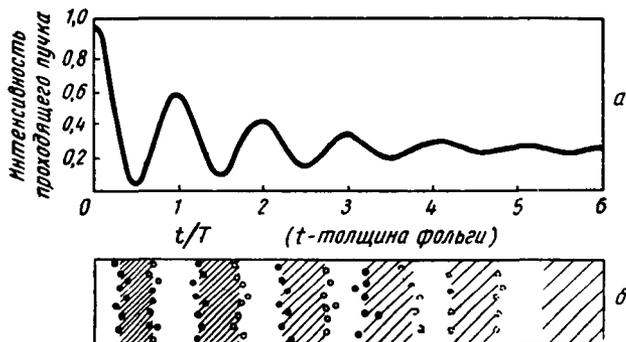
### РАБОТА 42

## АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОННООПТИЧЕСКОГО КОНТРАСТА В ИЗОБРАЖЕНИЯХ ВКЛЮЧЕНИЙ (АНАЛИЗ ГЕТЕРОГЕННОГО СПЛАВА)

(АТЛАС, 35—43)

В изображениях включений (частиц) в металлической фольге может действовать различный механизм контраста в зависимости от природы включения, состояния и природы матрицы и оптических условий наблюдения. В большинстве случаев контраст носит дифракционный

Рис. 165. Изменение интенсивности проходящего пучка при изменении толщины объекта (а) и схематическое изображение объекта (б). Период колебаний интенсивности определяется расстоянием экстинкции  $T_0$  по оси абсцисс толщина фольги отложена в числе экстинкционных расстояний ( $t/T_0$ ). Штриховкой показаны полосы минимумов интенсивности в изображении матрицы, изображения частиц, отличающихся по структурному фактору от матрицы в случае, когда расстояние экстинкции для частиц  $T_0^B$  меньше, чем для матрицы. В противоположном случае ( $T_0^B > T_0^M$ ) темные и светлые изображения частиц меняются местами



характер вследствие различий кристаллической структуры, различий структурного (атомного) фактора рассеяния в случае изоморфных структур и, наконец, из-за влияния поля упругих искажений самой частицы и окружающей матрицы, независимо от различия кристалличес-

кой структуры включения и матрицы. Последний случай, очевидно, соответствует условиям когерентного выделения. Характерные изображения для таких случаев контраста схематически представлены на рис. 165 и 166.

Если частица имеет структурный фактор  $\bar{F}_{HKL}$  больший или меньший структурного фактора матрицы в связи с различиями рассеивающей способности частицы и матрицы (различия атомного фактора), то им должны соответствовать разные значения расстояния экстинкции:

$$T_0 \approx \frac{\cos \vartheta}{\lambda S_{HKL}}.$$

Включения таких частиц будут изменять интенсивности в большей степени при такой толщине фольги или в тех участках фольги переменной толщины, где интенсивность особенно резко изменяется с изменением толщины:  $T/T_0 = 1/4, 3/4 \dots$  (см. рис. 165). В связи с этим явлением следует ожидать существенный дифракционный контраст от пустот, для которых  $T'_0 = \infty$ . Таким образом, по обе стороны от экстинкционной полосы частицы должны иметь обратный контраст. Зная, в каком направлении изменяется толщина фольги, можно судить о природе включений, т.е. о соотношении структурных факторов матрицы и включения.

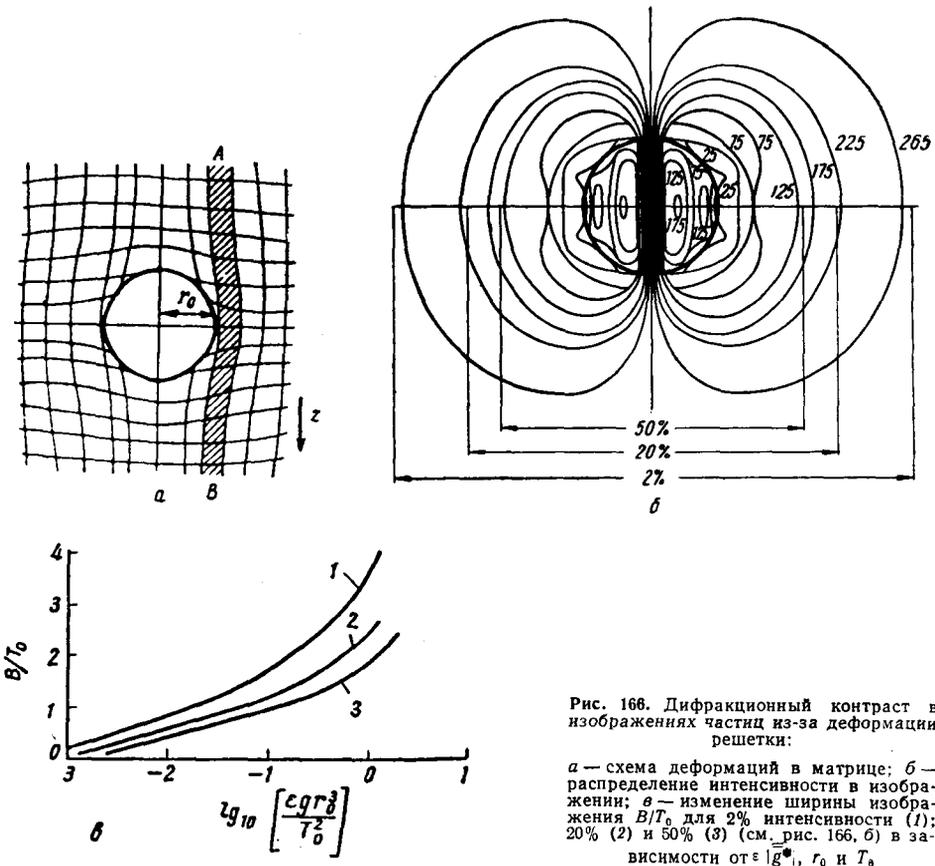


Рис. 166. Дифракционный контраст в изображениях частиц из-за деформации решетки:

*a* — схема деформаций в матрице; *b* — распределение интенсивности в изображении; *v* — изменение ширины изображения  $v/T_0$  для 2% интенсивности (1); 20% (2) и 50% (3) (см. рис. 166, б) в зависимости от  $\varepsilon$ ,  $g$ ,  $r_0$  и  $T_0$ .



Для наблюдения экстинкционного контраста от включений целесообразно применять тонкие пленки. Изменение интенсивности можно оценить из выражения

$$\frac{\Delta I}{I} = 2\pi h \left( \frac{1}{T_0^B} - \frac{1}{T_0^M} \right),$$

где  $h$  — толщина включения;

$T_0^M$  — расстояние экстинкции для матрицы;

$T_0^B$  — расстояние экстинкции для включения (см. табл. 34 приложений). Достаточный контраст соответствует  $\frac{\Delta I}{I} \geq 0,1$ .

Расчет для пустот в меди при отражении [111] дает  $h_{\min} = 15 \text{ \AA}$ .

Наиболее простой случай деформационного контраста наблюдается в случае сферического включения. При этом, если матрица изотропна, то симметрия поля деформации будет также сферической. Смещения в матрице

$$R = \frac{\varepsilon r_0^3}{r^2} \text{ при } r \geq r_0,$$

$$R = \varepsilon r \text{ при } r \leq r_0.$$

Коэффициент  $\varepsilon$  характеризует силу поля упругой деформации. Если модуль упругости матрицы и включения примерно одинаковы, то

$$\varepsilon = 2/3\delta,$$

где  $\delta = -\frac{a_m - a_b}{a_m}$ ;  $a_m, a_b$  — периоды решеток матрицы и включения.

Во всяком случае,  $\frac{1}{2}\delta \leq \varepsilon \leq \delta$ . Величину и знак  $\delta$  можно оценить по электронной микрофотографии.

Поскольку смещения в матрице и в частице радиальны, атомная плоскость, проходящая через центр включения, не искривляется<sup>1</sup>. Поэтому если кристалл расположен возле любого вульф-брегговского положения, в изображении через центр частицы должна проходить область нулевого контраста (перпендикулярно  $\vec{r}^*$ ). При изменении действующего отражения соответственно поворачивается область нулевого контраста (см. рис. 166).

Теоретический анализ, в соответствии с опытом, показал, что светлополюсное изображение симметрично, если включение находится в середине зольги; светлополюсное и темнопольное изображения включения возле верхней поверхности объекта примерно одинаковы, а возле нижней поверхности — взаимодополняющие. Асимметрия яркости темнопольных изображений малых включений в толстой фольге ( $r_0 \ll T$ ,  $T \geq 3T_0$ ) зависит только от знака  $\varepsilon$  и  $\vec{r}_{HKL}^*$ . Это дает возможность различать включения типа внедрений и типа вакансий.

Зная радиус частицы  $r_0$ , ширину изображения  $B$ , действующий вектор решетки  $\vec{r}_{HKL}^*$ , расстояние экстинкции при данном положении кристалла  $T_0$ , можно оценить  $\varepsilon$  и величину расстройки решеток  $\delta$ . Для это-

<sup>1</sup> Смещения атомов находятся в той же плоскости.

го следует воспользоваться графиками, приведенными на рис. 164, в. Ширину изображения оценивают по относительной интенсивности<sup>1</sup>, радиус частицы можно оценить по протяженности области нулевого контраста ( $2r_0$ ).

По существу тот же тип контраста возникает и при пластинчатой форме частицы, хотя количественный его анализ затруднителен.

В заключение следует отметить, что в реальных изображениях может действовать несколько механизмов контраста.

Сравнительно крупные некогерентные выделения карбидных или других фаз металлических сплавов, которые имеют более низкую симметрию решетки, либо имеют большей размер ячейки и характеризуются большим числом отражающих положений по сравнению с числом таких положений для типичных металлических решеток. Поэтому в электроннооптических изображениях частицы этих фаз обычно кажутся непрозрачными — темными в светлопольных изображениях.

### Примерное задание

1. Подсчитать толщину частицы фазы, которая даст заметный контраст из-за различий атомного фактора рассеяния при выделении в Си-матрице с решеткой г. ц. к.

2. Приготовить фольгу гетерогенного сплава и провести анализ деформационного контраста.

---

<sup>1</sup> Ширина 2; 20 или 50% — изображения по сравнению с интенсивностью фона.

### ЛИТЕРАТУРА

- Вайнштейн Б. К. Структурная электронография. Изд-во АН СССР, 1956.  
Панченко Е. В., Скаков Ю. А. и др. Лаборатория металлографии. Металлургиздат, 1963.  
Пинскер З. Дифракция электронов, Изд-во АН СССР, 1949.  
Сб. «Новые электрономикроскопические исследования». Metallurgizdat, 1961.  
Томас Г. Электронная микроскопия металлов. ИЛ, 1963.

# РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

РАБОТА 43

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПО СПЕКТРОГРАММЕ [КАЧЕСТВЕННЫЙ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ]

### ПРИНЦИП МЕТОДА

Известно, что любой элемент, помещенный на анод рентгеновской трубки, к которой приложена разность потенциалов выше критической, становится источником рентгеновских характеристических лучей. Те же лучи возникнут как вторичные характеристические рентгеновские лучи, если этот элемент будет облучен рентгеновскими лучами, имеющими меньшую длину волны. Анализируя спектральный состав рентгеновского излучения, можно определить химический состав излучающего объекта.

### МЕТОДЫ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

*Эмиссионный* метод предполагает помещение исследуемого вещества непосредственно на анод разборной трубки, часто ионной, реже электронной. Исследуемые лучи оказываются в этом случае первичными и интенсивными; экспозиции сокращаются. Однако препарат при этом методе распыляется, что существенно снижает ценность метода, ограничивая его применение качественным анализом. При эмиссионном спектральном анализе рентгеновские лучи от образца дифрагируют на кристалле-анализаторе и фиксируются на фотопленку.

*Флюоресцентный* метод состоит в облучении препарата жесткими первичными рентгеновскими лучами, возбуждающими в нем вторичное характеристическое рентгеновское излучение, которое и регистрируется. Он надежен, пригоден для количественных измерений и не уничтожает препарат. В настоящее время более распространен флюоресцентный метод, требующий, однако, ионизационной регистрации спектра ввиду малой интенсивности вторичного излучения.

Облучающее излучение должно быть достаточно жестким. Практически достаточно в исследуемом веществе возбудить излучение с длиной волны от 3,0 до 0,4 Å, что возможно при применении трубки с вольфрамовым анодом. При этом элементы от скандия до иода будут представлены *K*-серией, а элементы от цезия до урана — *L*-серией. Элементы более легкие — от бериллия до скандия, собственное излучение которых интенсивно поглощается воздухом, могут быть обнаружены только в вакуумном спектрографе с ионизационной регистрацией.

Чувствительность рентгеноспектрального анализа тем выше, чем больше номер обнаруживаемого элемента.

### КРИСТАЛЛЫ-АНАЛИЗАТОРЫ

Выбор кристалла для спектрального анализа определяется длиной волн исследуемых веществ. Так как межплоскостное расстояние кристалла-анализатора должно, во всяком случае, превосходить половину длины волны исследуемого излучения, для средних и коротких волн обычно пользуются каменной солью, кварцем и исландским шпатом, а для длинноволнового излучения — аквамаринном и слюдой.

Анализируемый спектр, образующийся в результате дифракции на кристалле, должен быть достаточно интенсивным. Важно также, чтобы кристалл допускал упругий изгиб с радиусом изгиба 200—300 мм, так как некоторые схемы спектрографов требуют изгиба кристалла.

В табл. 1 приведены данные о кристаллах-анализаторах

Таблица 1

ХАРАКТЕРИСТИКА КРИСТАЛЛОВ-АНАЛИЗАТОРОВ

Кристалл	Рабочая плоскость (отражение)	Межплоскостное расстояние	Интенсивность отражения (по отношению к кальциту)	Упругость
Слюда . . . . .	002	9,927	0,1	Совершенная
Аквамарин . . . . .	10 $\bar{1}0$	8,061	0,3	Плохая
Кварц . . . . .	10 $\bar{1}1$	3,341	0,3	Средняя
Кальцит . . . . .	200	3,030	1	Очень плохая
Каменная соль . . . . .	200	2,814	1,7	Средняя
Фтористый литий . . . . .	200	2,010	2,2	Очень плохая

### СХЕМЫ СЪЕМКИ

Различают спектрографы с плоским или изогнутым кристаллом.

Спектрограф с плоским кристаллом (рис. 167, а) представляет собой цилиндрическую камеру, в центре которой укреплен кристалл, который может вращаться вокруг оси, параллельной его отражающей плоскости. Пучок лучей, излучаемый исследуемым веществом, попадая на кристалл при его определенном положении, удовлетворяющем условию Вульфа — Брэгга, дает отраженный луч, фиксируемый пленкой или ионизационным счетчиком. Если диафрагма, отражающая плоскость кристалла, и пленка (ионизационный счетчик) расположены на одной окружности, то спектрограф будет фокусирующим.

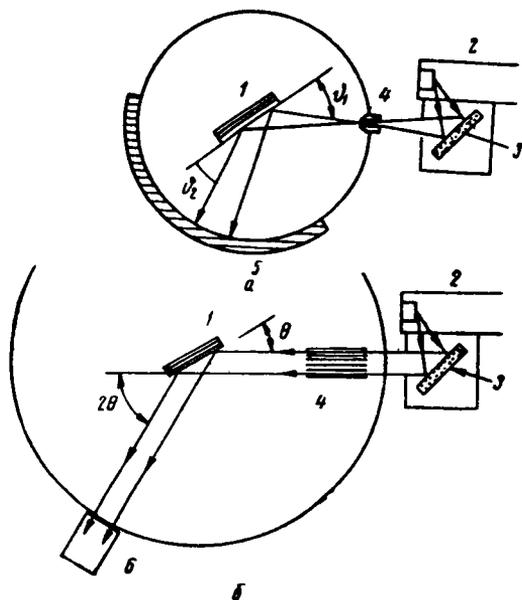


Рис. 167. Схема съемки в спектрографе с плоским кристаллом:

а — съемка с фоторегистрацией; б — съемка с ионизационной регистрацией; 1 — кристалл; 2 — трубка; 3 — образец; 4 — система диафрагм; 5 — пленка; 6 — счетчик

Расчет спектрограммы проводят по реперным линиям меди, всегда содержащейся в исследуемом излучении, так как лодочка, в которую помещают образец, выполнена из меди. Начиная спектральную съемку, устанавливают кристалл параллельно пучку, идущему от образца, и получают на пленке тень кристалла, край которой соответствует углу  $\vartheta = 0^\circ$ . Поскольку брегговский угол для линий меди

$$\vartheta_{Cu} = \arcsin \frac{n\lambda_{Cu}}{2d},$$

зная  $l_{Cu}$  (расстояние до линии меди), можно вычислить линейную дисперсию спектрометра ( $\kappa$ ) в минутах на миллиметр. Вычислив ее из трех линий меди  $\lambda_{\alpha_1}$ ,  $\lambda_{\alpha_2}$  и  $\lambda_{\beta}$ , можно затем вычислить длины волн исследуемых линий из выражения  $\vartheta_i = l_i \kappa$ .

Спектрографы с плоским вращающимся кристаллом просты в эксплуатации, компактны, но требуют больших экспозиций при съемке на пленку, так как в отражении в каждый момент времени принимает участие лишь небольшой участок кристалла. При ионизационной регистрации интенсивности такую схему спектрографа применяют часто, хотя при этом требуется многократное усиление импульса; ее можно осуществить на установке УРС-50И (рис. 168, б). В таком случае требуется лишь установить кристалл на место образца и установить трубку с вольфрамовым анодом.

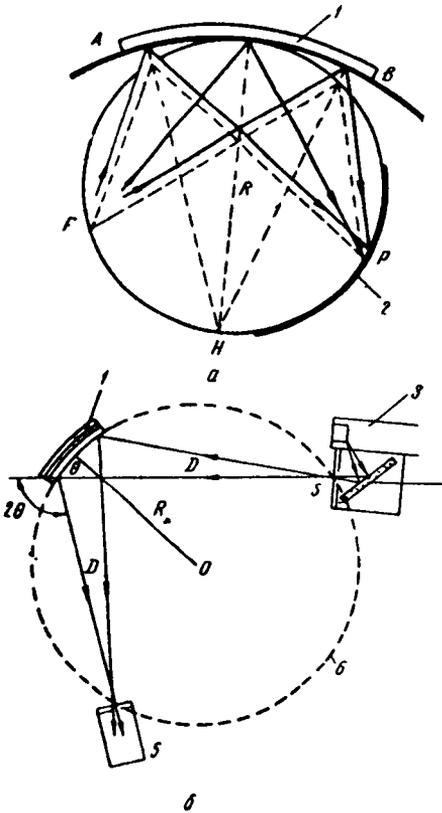


Рис. 168. Спектрограф с изогнутым кристаллом, работающий на отражение:

а — с фоторегистрацией; б — с ионизационной регистрацией; 1 — кристалл; 2 — пленка; 3 — трубка; 4 — образец; 5 — счетчик; б — окружность фокусировки; F и S — щели диафрагмы

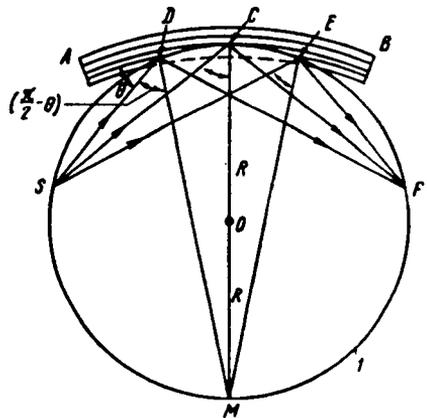


Рис. 169. Фокусирующий спектрограф с изогнутым кристаллом, работающий на отражение:

1 — окружность фокусировки

Спектрограф с изогнутым кристаллом (рис. 168), работающий на отражение, позволяет значительно сократить экспозиции при фоторегистрации спектрограмм благодаря изгибу кристалла. При этом в дифракции принимает участие вся поверхность кристалла одновременно,

если пучок исследуемых лучей расходящийся. Для того чтобы отражение происходило одновременно от всей поверхности кристалла, изгиб должен быть выполнен по радиусу, равному диаметру окружности фокусировки, однако в этом случае условие фокусировки частично нарушается, так как не вся поверхность кристалла находится на фокусирующей окружности и спектральная линия приобретает ширину

$$B = \frac{s^2}{8R} \operatorname{ctg} \vartheta,$$

где  $s$  — длина облучаемого участка кристалла;  
 $R$  — радиус изгиба кристалла;  
 $\vartheta$  — брэгговский угол.

Линия имеет резкую границу со стороны больших длин волн. Фокусировка улучшается с увеличением угла  $\vartheta$ , т. е. с ростом длин волн.

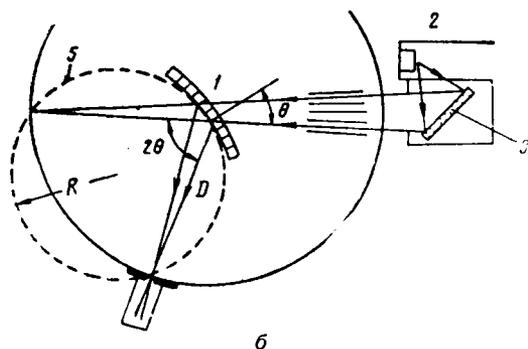
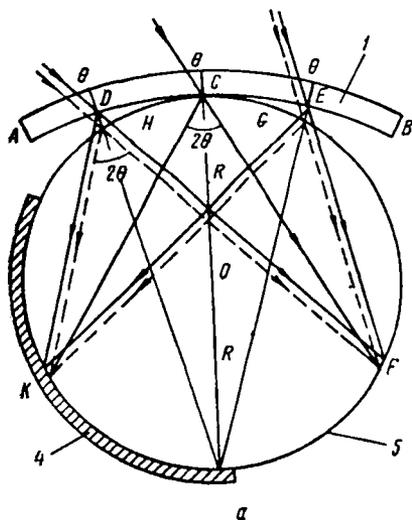


Рис. 170. Спектрограф с изогнутым кристаллом, работающий на просвет:

$a$  — с фоторегистрацией;  $b$  — с неионизационной регистрацией; 1 — кристалл; 2 — трубка; 3 — образец; 4 — пленка; 5 — окружность фокусировки

Спектрограф, работающий на отражение, дает хорошие результаты в области длинноволнового излучения при углах  $\vartheta > 20^\circ$ . Интенсивность линий по сравнению со съемкой от плоского кристалла увеличивается в 40—60 раз.

Фокусировку в этой схеме можно сделать совершенной, если кристалл изогнуть по цилиндрической поверхности, радиус которой равен диаметру фокусирующей окружности, а затем шлифовать его по цилиндрической поверхности, имеющей радиус, равный радиусу фокусирующей окружности (рис. 169). Ширина линии  $\Delta b$  в этом случае определится только упругими свойствами кристалла и качеством его механической обработки. Небольшое инструментальное уширение будет происходить ввиду падения лучей на пленку под косыми углами:

$$\Delta b = \tau \operatorname{ctg} \vartheta,$$

где  $\tau$  — толщина эмульсии пленки.

При ионизационной регистрации спектра методом флюоресцентной рентгеновской спектроскопии на установке УРС-50И следует для

соблюдения условий фокусировки вращать кристалл вокруг оси гониометра с угловой скоростью, вдвое меньшей, чем счетчик  $a$ , расположив

щель, кристалл и щель счетчика на одной окружности. Счетчик нуждается также в синхронном повороте вокруг вертикальной оси, чтобы его окно всегда было перпендикулярно дифрагированному лучу (рис. 168, б).

*Спектрограф с изогнутым кристаллом*, работающий «на просвет» (рис. 170, а), требует сходящегося пучка лучей и отличается от спектрографа, работающего «на отражение», тем, что в разложении на спектр участвуют плоскости кристалла, перпендикулярные его базе, а разлагаемое в спектр излучение направляется на выпуклую сторону кристалла, радиус изгиба которого по-прежнему вдвое больше радиуса фокальной окружности.

Прошедшее кристалл первичное излучение фокусируется во мнимом фокусе  $F$ , а испытывшее дифракцию — в действительном фокусе  $K$ . Фокусировка несовершенная. Ширина спектральной линии определяется из выражения

$$B = \left( a + \frac{s^2}{8R} \right) \operatorname{tg} (\vartheta \pm \alpha),$$

где  $a$  — толщина кристалла;  
 $s$  — длина облучаемого участка кристалла;  
 $R$  — радиус изгиба кристалла;  
 $\vartheta$  — брэгговский угол;  
 $\alpha$  — угол между отражающей плоскостью и нормалью к поверхности кристалла.

Спектральная линия резко ограничивается со стороны меньших длин волн. Фокусировка улучшается с уменьшением угла  $\vartheta$ , т. е. с уменьшением длин волн.

Спектрограф, работающий на просвет, успешно заменяет спектрограф, работающий на отражение в области коротковолнового излучения. Интенсивность линий по сравнению со съемкой от плоского кристалла увеличивается в 20—80 раз.

При ионизационной регистрации спектра по методу флюоресцентной спектроскопии на установке УРС-50И необходимо соблюдать условия фокусировки, выполняя приемы, описанные выше. При этом необходимо синхронно изменять изгиб кристалла так, чтобы его радиус изгиба  $R$  составил  $\frac{G}{\cos \vartheta}$ , где  $G$  — радиус гониометра (рис. 170).

#### **РАСЧЕТ СПЕКТРОГРАММ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИЗОГНУТОГО КРИСТАЛЛА**

##### *Съемка на фотопленку*

Из рис. 168 и 170 можно видеть, что для съемки на просвет

$$l = R\vartheta = R \arcsin \frac{n\lambda}{2d};$$

для съемки на отражение

$$l = R \left( \frac{\pi}{2} - \vartheta \right) = R \left( \frac{\pi}{2} - \arcsin \frac{n\lambda}{2d} \right),$$

где  $l$  — расстояние от спектральной линии до центрального диаметра спектрографа (дуга  $HP$  на рис. 168, а);  
 $R$  — радиус изгиба кристалла;  
 $\vartheta$  — брэгговский угол в радианах.

Поэтому расстояния между спектральными линиями находятся в линейной зависимости от брэгговских углов, но не от длин волн, и расчет не может включать линейной интерполяции по длинам волн.

Спектрограммы, снятые от изогнутого кристалла, рассчитывают по реперным линиям, за которые обычно принимают линии *K*-серии меди. Для повышения точности расчета реперные линии должны располагаться близко к исследуемым. Для расчета берут расстояние  $\Delta l$  между краем *K* полосы поглощения брома в эмульсии фотоматериала ( $\lambda_K = 0,918 \text{ kX}$ ) и линиями *K*-серии меди и определяют линейную дисперсию

$$\kappa = \frac{\vartheta_{K_{\alpha} \text{ Cu}} - \vartheta_{K_{\beta_2} \text{ Br}}}{\Delta l_{\text{Cu-Br}}}$$

За  $\kappa_{\text{cp}}$  берут среднее из измерений всех реперных линий.

После определения линейной дисперсии выбирают за начало отсчета ту из реперных линий, длина волны которой минимальна (обычно *K*-край полосы поглощения брома), и измеряют  $\Delta l_i$  для всех линий спектрограммы. Одновременно оценивают интенсивность по обычной визуальной пятибалльной оценке. Зная линейную дисперсию  $\kappa$  и брэгговский угол  $\vartheta_p$  репера, принятого за начало отсчета, рассчитывают брэгговские углы для всех спектральных линий по формуле

$$\vartheta_i = \vartheta_p \pm \Delta l_{i-p} \cdot \kappa.$$

Длины волн рассчитывают по формуле Вульфа — Брэгга

$$\lambda_i = 2d_{HKL} \cdot \sin \vartheta_i.$$

Межплоскостное расстояние  $d_{HKL}$  берут для отражения с учетом законов погасаний решетки кристалла-анализатора.

Вычисления желательно проводить с помощью пяти- или семизначных таблиц логарифмов.

Расчеты сводят в табл. 2.

Таблица 2

**РАСЧЕТ СПЕКТРОГРАММЫ**

Схема съемки . . . . . Метод анализа . . . . .  
 Реперное вещество . . . . .

**Расчет линейной дисперсии**

№	<i>l</i>	$\Delta l$	$\lambda$	$\vartheta$	$\Delta \vartheta$	$\kappa$	$\kappa_{\text{cp}}$

**Расчет спектрограммы**

№	<i>l</i>	$\Delta l$	$\vartheta$	$\sin \vartheta$	$\lambda$	Анализ спектрограммы				
						элемент	серия	линия	порядок отражения	$\lambda$ табличная



## АНАЛИЗ СПЕКТРОГРАММЫ {ИНДИЦИРОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ}

Установить принадлежность каждой спектральной линии определенному элементу и серии удается сопоставлением рассчитанных длин волн с табличными (приложение 51). Возможные наложения, осложняющие выбор, вызванные малостью линейной дисперсии спектрографа и появлением спектров высших порядков, устраняются по следующим правилам:

1. Все линии одной серии определенного элемента возбуждаются одновременно.

2. Интенсивности линий в пределах одной серии постоянны и примерно характеризуются соотношениями:

$$I_{K\alpha_1} : I_{K\alpha_2} : I_{K\beta_1} : I_{K\beta_2} = 100 : 50 : 20 : 5;$$
$$I_{L\alpha_1} : I_{L\alpha_2} : I_{L\beta_1} : I_{L\beta_2} : I_{L\gamma_1} : I_{L\gamma_2} = 100 : 50 : 90 : 30 : 40 : 5 \text{ и т. д.}$$

3. На спектрограмме появляются прежде всего интенсивные линии.

Исходя из этих правил, следует считать надежным установление элемента по  $K$ -серии, если обнаружены линии  $K_{\alpha_1}$  и  $K_{\alpha_2}$ . Если его содержание велико, то должно быть обнаружено и  $K_{\beta_1}$ . Установление элемента по  $L$ -серии достоверно, если найдены линии  $L_{\alpha_1}$ ,  $L_{\beta_1}$ ,  $L_{\alpha_2}$ . Если элемента в препарате много, то обнаружатся также  $L_{\beta_2}$  и  $L_{\gamma_1}$ .

Что касается спектров высших порядков, то следует принять за правило, что линию можно отнести к высшему порядку, если имеется одноименная линия в первом порядке. Спектрографы, работающие с изогнутым кристаллом, позволяют при неподвижном кристалле охватить интервал брэгговских углов в  $10$ — $12^\circ$ , что может привести к появлению трех порядков отражений.

Примерное задание. Произвести качественный анализ рудного минерала.

### ЛИТЕРАТУРА

Блохин М. А. Основы рентгеноспектрального анализа. Физматгиз, 1959.

### РАБОТА 44

#### ЛОКАЛЬНЫЙ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Рентгеноспектральный анализ с помощью электронного зонда позволяет определить химический состав в очень малых объемах образца, поперечные размеры которых на исследуемой поверхности имеют порядок микрона. Такой анализ проводят в специальных устройствах, получивших название микроанализаторов.

Микроанализатор является сложным прибором, в котором объединены два устройства: 1) для получения узкого пучка электронов, фокусирования его на определенную область объекта (диаметр  $0,5$ — $2 \text{ мк}$ ), выбора этой области; 2) для наблюдения исследуемой области, разложения возбужденного в объекте рентгеновского излучения в спектр и анализа его интенсивности.

Колонна микроанализатора (рис. 172) имеет следующие узлы<sup>1</sup>:

1. Электронную пушку, которая может наклоняться относительно оптической оси колонны.
2. Конденсорную электромагнитную линзу (конденсорная линза вместе с пушкой может перемещаться в горизонтальной плоскости).
3. Неподвижную объективную линзу.

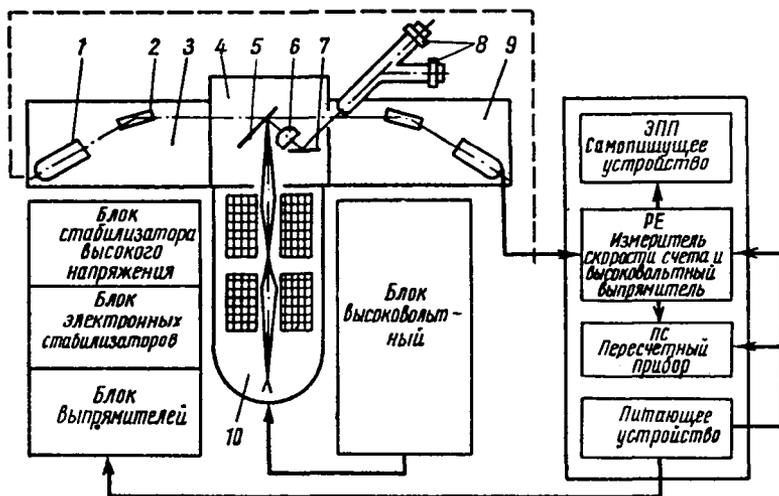


Рис. 171. Функциональная схема микроанализатора:

1 — счетчик Гейгера; 2 — кристалл; 3 — спектрометр невакуумный; 4 — камера образцов; 5 — держатель образцов; 6 — объектив светового микроскопа; 7 — зеркало; 8 — тубус светового микроскопа; 9 — спектрометр вакуумный; 10 — колонна

4. Камеру образцов (рис. 173), которая имеет девять ячеек для образцов и обеспечивает всевозможные их перемещения по отношению к пучку электронов.

5. Оптическую систему для наблюдения образцов, состоящую из осветителя, объектива, зеркала и тубуса.

Наблюдение за формой и размерами пучка проводят по флуоресценции на кристалле флюорита ( $\text{CaF}_2$ ), который используют вместо образца.

По обе стороны от колонны расположены рентгеновские спектрометры (см. рис. 171). На рис. 174 представлен невакуумный (левый) спектрометр.

Рентгеновские лучи от объекта проходят через ширму 1 (для поглощения неиспользуемого излучения) и попадают на кристалл-анализатор 3.

Отраженные от кристалла рентгеновские лучи определенной длины волны (согласно условию Вульфа — Брэгга) попадают в счетчик квантов 8.

Спектрометр сконструирован таким образом, что место попадания электронов на образец, кристалл-анализатор и приемная щель счетчика всегда расположены на одной окружности (окружность Роуланда)

<sup>1</sup> Электронная пушка, конденсорная и объективная линзы по своей конструкции аналогичны соответствующим узлам электронного микроскопа ЭМ-5 (см. работу № 37).

радиусом 250 мм. Кристалл-анализатор изогнут по удвоенному радиусу. Этим обеспечивается фокусировка расходящегося из источника рентгеновского пучка на приемной щели счетчика (схема Иоганна).  
 Меняя угол между кристаллом и падающим пучком (угол  $\theta$ ), мож-

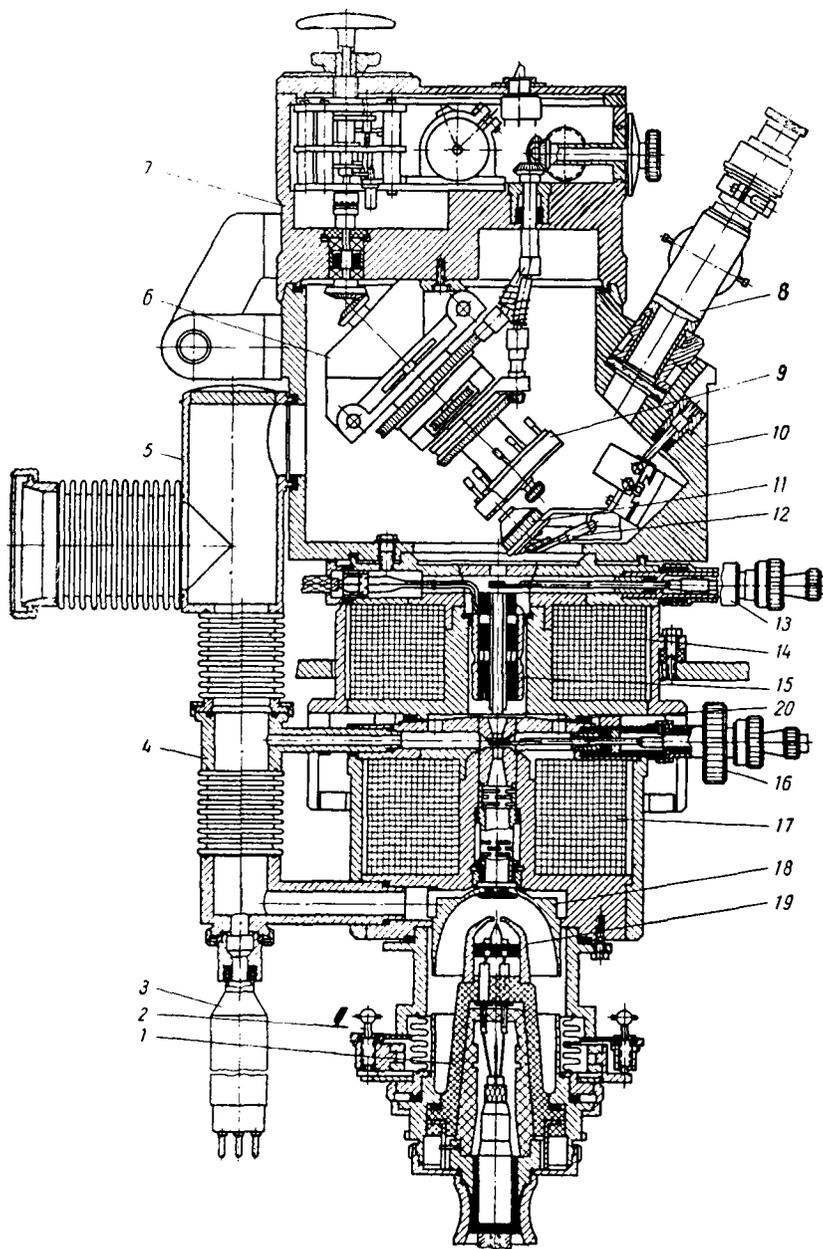


Рис. 172. Колонна и камера образцов:

1 — электронная пушка; 2 — механизм перемещения электронной пушки; 3 — лампа вакуумметра (ЛМ-2); 4 — вакуум-провод колонны; 5 — вакуум-провод камеры образцов; 6 — механизм движения держателя образцов; 7 — откидная часть камеры образцов; 8 — тубус светового микроскопа; 9 — держатель образцов; 10 — камера образцов; 11 — объектив светового микроскопа; 12 — зеркало светового микроскопа; 13 — перемещение диафрагмы объективной линзы; 14 — объективная линза; 15 — стигматор; 16 — перемещение диафрагмы конденсорной линзы; 17 — конденсорная линза; 18 — анод; 19 — катодная часть; 20 — механизм перемещения осветительной системы (пушки вместе с конденсором)

но направлять в счетчик излучение определенной длины волны; угол поворота счетчика всегда вдвое больше угла поворота кристалла-анализатора.

Так как из-за конструктивных особенностей спектрометров угол  $\vartheta$  может меняться лишь от 18 до 40°, то для того, чтобы анализировать

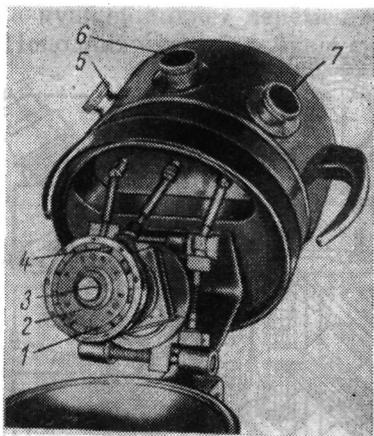


Рис. 173. Откидная часть камеры образцов:

1 — образцы; 2 — держатель образцов; 3 — винт крепления держателя образцов; 4 — винты крепления образцов; 5 — рукоятка фокусировки оптического изображения образцов; 6 — рукоятка смены образцов; 7 — рукоятка перемещения образцов

характеристическое излучение элементов от магния до урана, необходимо использовать набор кристаллов с разным межплоскостным расстоянием.

На кристаллодержателе вакуумного спектрометра (правого) смонтированы два кристалла [кварц с рабочей плоскостью (1010) и слюда

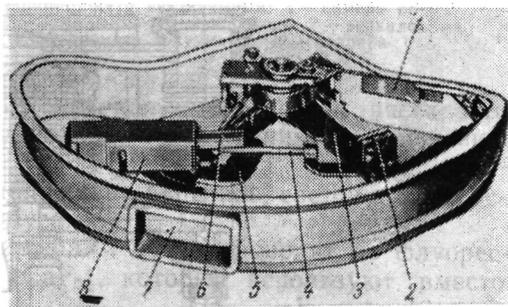


Рис. 174. Невакуумный спектрометр:

1 — щелевая ширма; 2 — кристаллодержатель; 3 — каретка кристаллодержателя; 4 — штанга разворота счетчика; 5 — каретка моста счетчика; 6 — бленда счетчика; 7 — кронштейн предусилителя счетчика; 8 — счетчик Гейгера-Мюллера в кожухе

с рабочей плоскостью (00.1)]. Они могут работать попеременно в качестве анализаторов, причем смена их осуществляется без нарушения вакуума.

Для регистрации мягкого излучения ( $\lambda \geq 5 \text{ \AA}$ ) используют счетчик СИ-1Р. Он так же, как и МСТР-4, работает в режиме счетчика Гейгера — Мюллера, но имеет входное окно из бериллия.

Смену счетчиков можно проводить без нарушения вакуума.

Невакуумный спектрометр имеет один кристалл-анализатор (кварц с рабочей плоскостью (1340)).

Значение угла  $\vartheta$  можно устанавливать вручную и регистрировать по шкале. Возможно автоматическое изменение угла со скоростями 1,5; 25 и 125 угловых минут в минуту.

Импульсы тока в счетчике преобразуются в импульсы напряжения и усиливаются предусилителем; затем они падают на регистриру-

ющую систему, тождественную регистрирующей стойке дифрактометра УРС-50ИМ (см. работу 4).

Интенсивность характеристического излучения какого-либо элемента можно регистрировать с помощью электромеханического счетчика или записывать на ленте потенциометра.

Исследуемый образец может перемещаться автоматически со скоростью 0,05; 0,25; 1,25 и 6,25 *мкм/сек*.

При этом анализируется содержание элемента в полосе образца шириной, равной диаметру зонда.

Образцы (в виде металлографических шлифов) помещают в специальные ячейки, каждая из которых в процессе исследования может помещаться под зонд вращением рукоятки *б* (см. рис. 173). Плоскость анализируемого образца наклонена к электронному пучку под углом 45°.

Окуляр оптического микроскопа снабжен объект-микрометром для отсчета перемещения фиксированной точки объекта. Увеличение микроскопа составляет 450 раз.

Блоки электрического питания включают стабилизатор напряжения питания; источник высокого напряжения (ступени напряжения: 10, 15, 25, 35 и 50 *кв*); питание нити накала, электромагнитных линз, стигматора, отклоняющих катушек; устройства для включения, регулировки и контроля главных и вспомогательных цепей электрического питания (пульт управления).

Вакуумная система анализатора включает в себя насос предварительного вакуума, бустерный насос, насос высокого вакуума, форвакуумный баллон, указатель степени разрежения (лампа ЛТ или ЛМ), вакуумный переключатель, кран для напуска воздуха в насос предварительного вакуума, металлические и резиновые вакуум-проводы.

#### *Основные технические данные МАР-1*

1. Проведение локального рентгеноспектрального анализа на содержание элементов от магния (*Z-12*) до урана (*Z-92*).
2. Минимальный диаметр исследуемой площади около 2 *мк*.
3. Чувствительность анализа в среднем 0,1%.
4. Точность анализа в среднем 5%.
5. Нестабильность тока электронного пучка за 30 *мин* не более 0,9%.

#### *Подготовка к работе и порядок включения микроанализатора МАР-1*

1. Включить общее питание прибора и регистрирующей системы. Включить мотор форвакуумного насоса и поставить переключатель вакуумной системы в положение «Воздух» (В).

2. После напуска воздуха в колонну открыть крышку камеры образцов и вставить образцы в держатель, записав номер ячейки и шифр образца.

3. Включить осветитель светового микроскопа и вращением зеркала добиться того, чтобы на бумажном экране, помещенном в фокусе объектива, было изображение светящегося тонкого кольца с яркой точкой в центре.

4. Закрыть камеру образцов и поставить переключатель вакуумной системы в положение «Предварительный вакуум» (ПВ).

При обычной работе вакуумный переключатель вращать по часовой стрелке.

5. По достижении предварительного вакуума (контроль по вакуумметру) поставить переключатель в положение «Высокий вакуум» (ВВ), включить воду для охлаждения ловушки и нагрев плиток насосов высокого вакуума. Через 40—45 мин прибор готов к работе (стрелка термопарного вакуумметра отклоняется в крайнее правое положение).

6. Поставить ячейку с кристаллом флюорита в рабочее положение и рукояткой 5 (см. рис. 173) сфокусировки оптического микроскопа сфокусировать изображение поверхности кристалла.

7. Включить питание колонны, через минуту включить тумблер «Накал катода» и «Высокое напряжение». При неудовлетворительном вакууме или других нарушениях загорается лампа «Перегрузка». В этом случае сразу выключить высокое напряжение и питание нити накала и устранить нарушение.

8. Включить питание линз и стигматора. Получить светящееся изображение на кристалле и сфокусировать его до минимального размера изменением тока в объективной линзе (ток конденсорной линзы устанавливается по паспорту прибора в зависимости от ускоряющего напряжения).

При хорошо отъюстированной колонне пучок должен изображаться эллипсом с отношением осей  $1 : \sqrt{2}$ , так как плоскость кристалла наклонена на  $45^\circ$  к оси пучка.

9. Перевести под электронный зонд образец-эталон анализируемого элемента (обычно чистый элемент) и установить (согласно таблице) в левом или правом спектрометре кристалл-анализатор под требуемым углом  $\phi$ . Медленным вращением маховика перемещения кристалла и счетчика найти максимум интенсивности по прямопоказывающему прибору регистрирующей системы.

10. Наклоном пушки (рукоятки 2, см. рис. 172) добиться увеличения интенсивности. После этого установить желаемую интенсивность характеристического излучения эталона небольшим изменением тока конденсорной линзы. Затем по кристаллу флюорита вновь сфокусировать пучок и вывести его в центр поля зрения оптического микроскопа перемещением всей электронной осветительной системы (рукоятка 20, см. рис. 172).

11. Записать с помощью электронного потенциометра или зарегистрировать электромеханическим счетчиком интенсивность эталона.

12. Выбрать желаемое место анализа на образце и зафиксировать интенсивность исследуемого излучения в выбранной точке или при автоматическом перемещении образца в выбранном направлении.

13. Окончив анализ, выключить высокое напряжение и накал катода, через 3—5 мин (время, необходимое для остывания нити катода) впустить воздух в колонну и сменить образцы. Время восстановления рабочего вакуума после смены образцов 5 мин.

14. После завершения работы выключить питание колонны и нагрев плитки насоса высокого вакуума. По охлаждении насоса выключить водяное охлаждение, поставить вакуумный переключатель в нейтральное положение (0), выключить механический насос и впустить в него воздух.

Затем выключить общее питание.

#### **КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ НА МИКРОАНАЛИЗАТОРЕ MAP-1**

В большинстве задач локального рентгеноспектрального анализа используют количественный анализ элементов в выбранном микрообъ-

еме объекта. Количественный анализ проводят при исследовании ликвации и равномерности распределения легирующих элементов внутри зерен и по границам, при определении состава включений и фаз в сплаве, при изучении процессов диффузии (в случаях сварки, пайки и т. п.), при построении диаграмм состояния и др.

В самом грубом приближении интенсивность возбужденного в объекте характеристического излучения элемента  $A$  пропорциональна его весовой концентрации, т. е.

$$I^A = kW_A.$$

Тогда относительная интенсивность

$$I_A = \frac{I^A}{I_{100.A}} = W_A.$$

Однако возбужденное излучение при выходе из образца частично поглощается, причем поглощение в общем случае неодинаково для образца и эталона. Доля поглощенного рентгеновского излучения зависит от глубины проникновения электронов в объект (от ускоряющего напряжения), угла выхода  $\psi^{*1}$  рентгеновского излучения, попадающего затем в спектрометр, и от химического состава образца.

Величина поправки на поглощение тем меньше, чем ниже ускоряющее напряжение<sup>\*2</sup> (уменьшается толщина слоя, в котором возбуждается излучение), чем больше угол выхода (меньше путь, проходимый рентгеновскими лучами в образце) и чем меньше отличие коэффициентов поглощения образца и эталона.

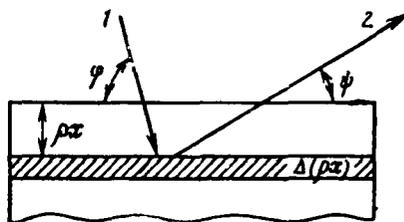
#### Поправка на поглощение

Если принять, что  $\Phi(\rho x)$  — функция возбуждения равна интенсивности излучения, возбужденного в тонком слое  $\Delta(\rho x)$  на глубине  $\rho x$ <sup>\*3</sup> (рис. 175), то интенсивность выходящих лучей от этого слоя:

$$\Delta I^A = \Phi(\rho x) \Delta(\rho x) W_A \exp(-\mu' \rho x \operatorname{cosec} \psi), \quad (1)$$

Рис. 175. Возбуждение рентгеновских лучей (2) электронами (1) в слое  $\Delta(\rho x)$  на глубине  $\rho x$ :

$\rho$  — плотность образца,  $мг/см^3$ ,  $x$  — расстояние по нормали к поверхности образца,  $см$ . Пучок электронов направлен под углом  $\varphi$  к поверхности шлифа, а возбуждаемое рентгеновское излучение выходит под углом  $\psi$



где  $\mu'$  — массовый эффективный коэффициент поглощения излучения элемента  $A$  в сплаве, равный

$$\mu' = \sum_i \mu_i W_i.$$

<sup>\*1</sup> Угол  $\psi$  измеряется по отношению к поверхности объекта, в микроанализаторе MAP-1  $\psi$  зависит от угла дифракции и определяется выражением  $\operatorname{cosec} \psi = \sqrt{2} \operatorname{cosec} (68^\circ - \theta)$ .

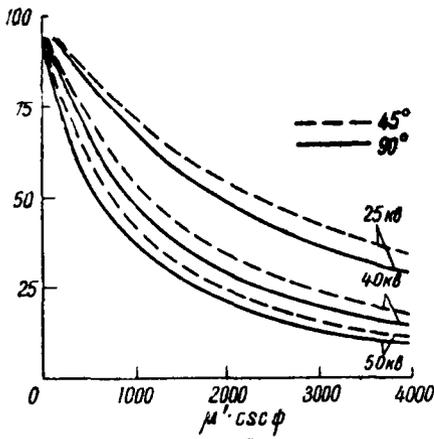
<sup>\*2</sup> Напряжение, однако, должно быть достаточным для возбуждения интенсивного характеристического излучения данного элемента.

Наилучшее соотношение интенсивности характеристического излучения к интенсивности сплошного спектра наблюдается при  $V \approx 3V_{\text{возб}}$ .

<sup>\*3</sup> Глубину  $\rho x$  измеряют в  $мг/см^2$ .

Суммарная интенсивность от всех слоев  $\Delta(\rho x)$  будет равна

$$I^A = W_A \sum \Phi(\rho x) \Delta(\rho x) \exp(-\mu' \rho x \cos \psi).$$



Если это выражение просуммировать по всем слоям  $\Delta(\rho x)$  при известном виде зависимости  $\Phi(\rho x)$ , то отношение

$$\frac{I^A}{W_A} = \sum \Phi(\rho x) \Delta(\rho x) \exp(-\mu' \rho x \cos \psi)$$

будет функцией только  $\mu' \cos \psi$  и масштаба  $\Phi(\rho x)$ .

Если теперь нормировать это отношение на значение суммы при  $\mu' \cos \psi = 0$ , то

$$\frac{1}{W_A \sum \Phi(\rho x) \Delta(\rho x)} = F$$

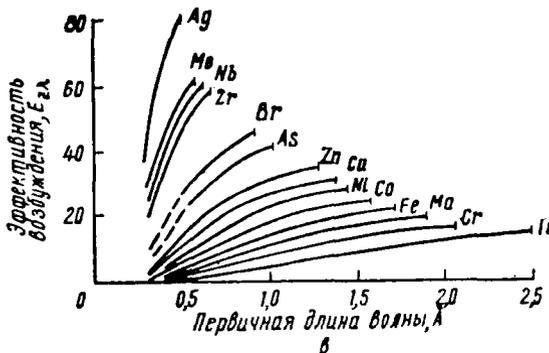
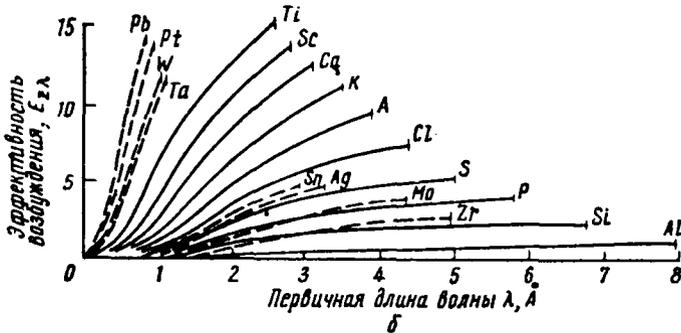


Рис. 176. Кривые для определения функции интенсивности  $F$  (а), эффективности возбуждения  $E_{z\lambda}$  для излучения К-серий элементов от алюминия до титана, L-серий элементов от циркония до свинца (б) и эффективности возбуждения  $E_{z\lambda}$  К-серий элементов от титана до серебра (в)

будет функцией лишь  $\mu' \cos \psi$  при  $V = \text{const}$ ,  $F = 1$  (или 100) при  $\mu' \cos \psi = 0$  и  $W_A = 1$ .

На рис. 176, а приведен график  $F = f(\mu' \cos \psi)$  для разных напряжений и двух углов падения электронов на образец (90 и 45°). Теперь

$$\frac{I^A}{W_A} = F_A, \text{ тогда } \frac{I^A}{I_{100A}} = \frac{F_A \cdot W_A}{F_{100A}} = I_A.$$



Определив для сплава и эталона  $\mu' \cos \psi$ , можно по графику найти  $F_A$  и  $F_{100A}$  и определить (по величине  $I_A$ )  $W_A$ :

$$W_A = \frac{I_A \cdot F_{100A}}{F_A}. \quad (2)$$

### Поправка на флуоресценцию

При бомбардировке электронами в образце возбуждается характеристическое излучение ряда элементов. Возможно, что наряду с анализируемым элементом  $A$  возбуждается более жесткое излучение элемента  $B$ . Тогда за счет вторичного возбуждения излучения элемента  $A$  излучением элемента  $B$  интенсивность первого возрастает.

Расчет, аналогичный приведенному, показывает, что прирост интенсивности будет равен  $k_F$ :

$$k_F = 0,6 E_{AB} W_B \frac{\mu_{AB}}{\mu'_B} \cdot \frac{(V - V_{OB})^2}{(V - V_{OA})^2}, \quad (3)$$

где  $E_{AB}$  — эффективность возбуждения излучения элемента  $A$  характеристическим излучением элемента  $B$  ( $E_{\lambda_2}$ , см. рис. 176, б, в);

$W_B$  — весовое содержание элемента  $B$ ;

$\mu_{AB}$  — массовый коэффициент поглощения элементом  $A$  излучения элемента  $B$ ;

$V$  — ускоряющее напряжение;

$V_{OA}$  и  $V_{OB}$  — потенциал возбуждения характеристического излучения элементов  $A$  и  $B$  соответственно.

Тогда полная интенсивность излучения элемента  $A$ :

$$I^A = \alpha W_A F_A (1 + k_F)$$

$$\text{и} \quad W_A = \frac{I^A}{I_{100A}} \cdot \frac{F_{100A}}{F_A} \cdot \frac{1}{1 + k_F} = I_A \frac{F_{100A}}{F_A} \cdot \frac{1}{1 + k_F} \quad (4)$$

(приложение 50).

### Поправка на различие атомных номеров

Если средний атомный номер образца  $Z_{cp} = \sum_i z_i W_i$  значительно отличается (на 5—10) от атомного номера эталона, то глубина проникновения электронов в образец и эталон существенно различна, и для определения  $F_A$  следует ввести поправку на различие атомных номеров. Тогда аргументом при определении  $F_A$  является не  $\mu' \cos \psi$ , а  $\rho_z \mu' \cos \psi$ . Величина множителя  $\rho_z$  зависит от  $Z$  и  $V$  и определяется по специальной таблице (Л. С. Биркс).

Если требуемая точность в определении количества элементов не превосходит 5% (отн.), то поправку можно не вводить.

### Пример расчета

Определить содержание никеля и железа во включениях сплава этих элементов, находящихся в шлаке. Размер включений  $\sim 50$  мкм. Исходные данные:  $V_{раб} = 25$  кВ;  $\psi_{NiK\alpha} = 22^\circ 56'$ ;  $\psi_{FeK\alpha} = 27^\circ 04'$ .  $\sim$

Спектрометр — вакуумный; кристалл-анализатор — кварц ( $10\bar{1}0$ ), счетчик — МСТР-4;  $I_{100}^{Ni} = 790$  *имп/сек*,  $I_{спл}^{Ni} = 360$  *имп/сек*,  $I_{100}^{Fe} = 635$  *имп/сек*,  $I_{спл}^{Fe} = 450$  *имп/сек*.

Вначале определим истинную интенсивность излучения от образца и эталона. Дело в том, что детектор рентгеновского излучения — счетчик Гейгера — Мюллера — имеет большое мертвое время  $\tau_m$  (см. работу № 4). Поэтому истинная интенсивность не совпадает с измеренной из-за просчетов счетчика:

$$I_{ист} = \frac{I_{изм}}{1 - I_{изм} \tau_m}. \quad (5)$$

Мертвое время следует определять обязательно для каждого счетчика. В приводимом примере  $\tau_m = 4 \cdot 10^{-4}$  *сек*. Тогда после исправления по формуле (5) получим

$$I_{Ni} = \frac{I_{спл}^{Ni}}{I_{100}^{Ni}} = \frac{420}{1160} = 0,36; \quad I_{Fe} = \frac{I_{спл}^{Fe}}{I_{100}^{Fe}} = \frac{550}{850} = 0,65.$$

$\lambda Ni K_{\alpha} < \lambda Fe K_{\alpha}$ , поэтому на интенсивность излучения никеля будет влиять только поглощение, а на интенсивность излучения железа — поглощение и флуоресценция. Различием в атомном номере для данной системы можно пренебречь.

#### Определение содержания никеля

В качестве первого приближения примем  $W_{Ni} = I_{Ni}$ , тогда сплав будет содержать 36% Ni и 64% Fe.

По номограмме (табл. 296 приложений) найдем массовый коэффициент поглощения  $\mu$  излучения  $Ni K_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,66 \text{ \AA}$ , табл. 8 приложений) в никеле и железе ( $\mu_{NiNi}$  и  $\mu_{NiFe}$  соответственно).

$$\mu_{NiNi} = 59; \quad \mu_{NiFe} = 400;$$

$$\mu'_{Ni} = 0,36 \cdot 59 + 0,64 \cdot 400 = 277;$$

$$\text{cosec } \psi = \sqrt{2} \cdot \text{cosec } (68^{\circ} - 22^{\circ}56') = 2;$$

$$\mu'_{Ni} \text{ cosec } \psi = 277 \cdot 2 = 554;$$

$$\mu_{NiNi} \text{ cosec } \psi = 59 \cdot 2 = 118;$$

$$F_{Ni} = 83 \text{ (рис. 176, a);}$$

$$F_{100Ni} = 96;$$

$$I_{Ni} = \frac{F_{Ni}}{F_{100Ni}} W_{Ni} = \frac{83}{96} \cdot 0,36 = 0,31.$$

Таким образом, рассчитанная интенсивность  $I_{Ni}$  значительно меньше наблюдаемой, значит, предполагаемое содержание никеля (36%) занижено. Следует задаться большим содержанием никеля, например 40%, и провести расчет вновь.

Тогда получим:  
 $I_{Ni} = 0,355.$

Теперь различие между наблюдаемой и рассчитанной интенсивностью мало и можно определить  $W_{Ni}$  из предположения о линейной зависимости между  $W_{Ni}$  и  $I_{Ni}$ . Тогда

$$W_{Ni} = 40\% \frac{0,36}{0,355} = 40,5\%.$$

#### Определение содержания железа

При анализе  $FeK_{\alpha}$ -излучения необходимо вводить поправку на поглощение и флуоресценцию. Интенсивность излучения железа  $I_{Fe} = 0,65$ . Зададимся составом 60% Fe и 40% Ni. Тогда

$$\begin{aligned} \mu_{FeFe} &= 76; & \mu_{FeNi} &= 94; \\ \mu'_{Fe} &= 0,6 \cdot 7,6 + 0,4 \cdot 94 = 83,2; \\ \operatorname{cosec} \psi &= 2,15; \\ \mu'_{Fe} \operatorname{cosec} \psi &= 83,2 \cdot 2,15 = 179; \\ \mu_{FeFe} \operatorname{cosec} \psi &= 76 \cdot 2,15 = 163; \\ F_{100Fe} &= 93,5; & F_{Fe} &= 94. \end{aligned}$$

Рассчитаем  $k_F$ . По таблице  $V_{0Fe} = 7,1$  кв;  $V_{0Ni} = 8,2$  кв. Из графика, приведенного на рис. 176, в,  $E_{FeNi} = 0,213$  ( $\lambda_{NiK_{\alpha}} = 1,66 \text{ \AA}$ ).

Тогда

$$k_F = 0,6 \cdot 0,213 \cdot 0,4 \frac{400}{263,6} = 0,069.$$

Теперь

$$I_{Fe} = 0,6 \cdot \frac{94}{93,5} (1 + 0,069) = 0,645.$$

Этот результат очень близок к экспериментальному значению  $I_{Fe} = 0,65$ .

Тогда

$$W_{Fe} = 60 \frac{0,65}{0,645} = 60,5\%.$$

Таким образом, состав исследованного включения будет следующим: 40,5% Ni; 60,5% Fe (сумма составляет 101%, т.е. суммарная ошибка 1%, что вполне удовлетворительно).

#### Примерное задание

1. Начертить функциональную схему микроанализатора МАР-1.
2. Освоить устройство и порядок включения микроанализатора.
3. Получить значение интенсивности  $I_{100Ni}$  на чистом никеле и сплаве, содержащем никель, и определить относительную интенсивность

$$I_{Ni} = \frac{I_{спл}^{Ni}}{I_{100Ni}}.$$

4. Провести количественный анализ химического состава включения.

5. При отсутствии условий для работы с прибором большой группе студентов рекомендуется выдать следующее задание. Определить содержание никеля и железа во включении, если  $I_{100}^{Ni} = 810$  *имп/сек*;  $I_{обр}^{Ni} = 670$  *имп/сек*;  $I_{100}^{Fe} = 630$  *имп/сек*;  $I_{обр}^{Fe} = 195$  *имп/сек*;  $V_{раб} = 25$  *кв*;  $\tau_m = 4 \cdot 10^{-4}$  *сек*.

Анализ проводили на микроанализаторе MAP-1 с кристаллом кварца (10 $\bar{1}$ 0), при этом использовали второй порядок отражения.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Биркс Л. С. Рентгеновский микроанализ с помощью электронного зонда. Изд-во «Металлургия», 1966.  
Боровский И. Б., Рыдник В. И. Заводская лаборатория, 1967, № 8. с. 955.  
Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. Физматгиз. 1963.

# СТРУКТУРНАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

## РАБОТА 45

### ЭЛЕМЕНТЫ СТРУКТУРНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Кристаллическим веществом называется такое, в котором материальные частицы (атомы, ионы, молекулы) расположены с правильной периодичностью в трех направлениях.

Под структурой кристалла понимают расположение частиц кристалла в пространстве.

В кристалле можно мысленно соединить между собой центры тяжести одинаковых атомов (ионов, радикалов, молекул), причем получится система равных параллелепипедов, находящихся в параллельном положении, касающихся друг друга целыми гранями и целиком, без промежутков, заполняющих все пространство (рис. 177).

Такая система, называемая *пространственной решеткой*, это — геометрический образ, характеризующий расположение атомов (частиц) в кристалле.

Наименьший параллелепипед, с помощью которого можно построить всю пространственную решетку непрерывными параллельными переносами в трех направлениях, называется *элементарной ячейкой*.

Три основных вектора, являющихся ребрами элементарной ячейки, называют *трансляциями* или осевыми единицами. Абсолютную величину трансляций  $a$ ,  $b$ ,  $c$  называют *периодами решетки*.

Периоды решетки и три угла между ребрами ячейки  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (осевые углы) однозначно характеризуют элементарную ячейку.

Трансляции можно выбирать разными способами. Принято выбирать их так, чтобы периоды имели наименьшее значение, а форма элементарной ячейки была возможно ближе к прямоугольному параллеле-

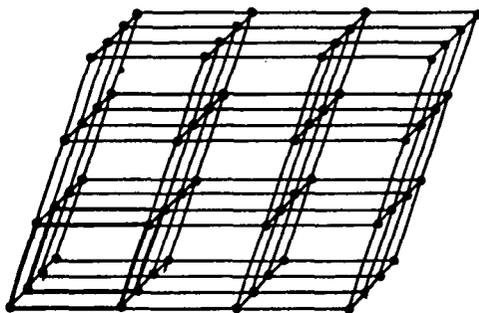


Рис. 177. Пространственная решетка

лепипеду при условии, что элементарная ячейка сохранит симметрию, свойственную кристаллу в целом.

Все многообразие пространственных решеток разделяют на семь систем — *сингоний*, исходя из соотношения между осевыми единицами и углами.

В основу классификации было положено наличие тех или иных элементов симметрии в кристалле.

Перечень и описание элементов симметрии приведены в приложении 59.

В табл. 1 приведены наименования сингоний, соотношения между периодами и осевыми углами для каждой из них, а также определяющие сингонию элементы симметрии.

ХАРАКТЕРИСТИКИ СИНГОНИЙ КРИСТАЛЛОВ

Т а б л и ц а 1

Наименование сингоний	Соотношение между периодами	Соотношение между осевыми углами	Определяющий элемент симметрии <sup>1</sup>
Кубическая	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$4 \times 3$
Гексагональная	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	6 или $\bar{6}$
Тетрагональная	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$4, \bar{4}$
Ромбоэдрическая	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	3 или $\bar{3}$
Ромбическая	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$3 \times 2$ или $3 \times \bar{2}$
Моноклиная	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$	2 или $\bar{2}$
Триклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	1 или $\bar{1}$

<sup>1</sup> Цифра означает порядок оси симметрии. В случае произведения двух цифр первая означает число осей симметрии, порядок которых указан второй цифрой.

Структуры, имеющие одни и те же определяющие элементы симметрии, принадлежат одной и той же сингонии. Однако реальный набор элементов симметрии структуры, кроме определяющих, может включать и дополнительные элементы симметрии. Число независимых сочетаний элементов симметрии решетки (пространственных групп) составляет 230. По наличию сходственных элементов симметрии 230 пространственных групп можно объединить в 32 точечных группы (классы симметрии).

Пространственные решетки реальных структур, кроме имеющихся элементов симметрии, различаются способами распространения (трансляции) частиц в пространстве кристалла.

Если все частицы кристалла, принадлежащие одной элементарной ячейке, заменить их центрами тяжести, то окажется, что в пространстве их можно периодически распространить (транслировать) четырнадцатью разными способами.

Условия, с помощью которых из бесконечного возможного числа параллелепипедов можно выбрать определенный, характеризующий решетку в целом, сформулированы Бравэ:

- 1) сингония выбранного параллелепипеда должна быть такой же, как и сингония всей решетки;
- 2) число прямых углов между ребрами параллелепипеда должно быть максимальным;

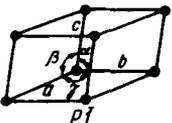
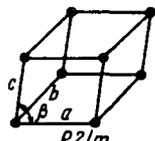
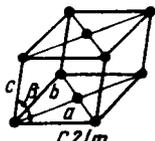
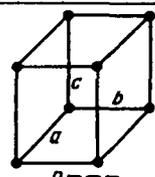
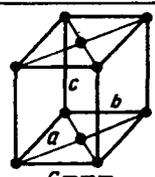
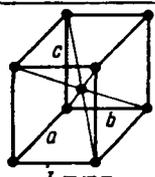
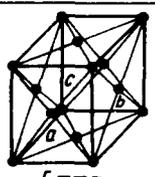
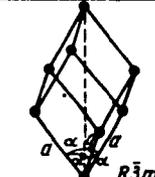
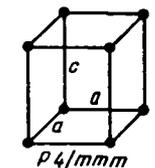
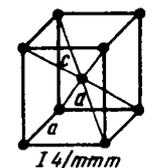
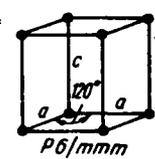
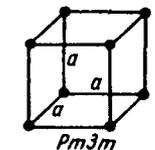
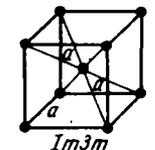
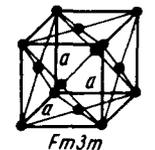
Симметрия	Решетка Бравэ			
	Примитивная (P)	Базоцентрированная (C)	Объемноцентрированная (I)	Гранецентрированная (F)
Триглияная				
Моноклиная				
Ромбическая				
Ромбоэдрическая				
Тетрагональная				
Гексагональная				
Кубическая				

Рис. 178. 14 трансляционных решеток Бравэ

3) число равных осевых отрезков должно быть также максимальным;

4) при соблюдении первых трех условий объем его должен быть минимальным.

С помощью правил Бравэ можно однозначно выбрать параллелепипед повторяемости в структурах, принадлежащих всем сингониям, кроме триклинной и моноклинной.

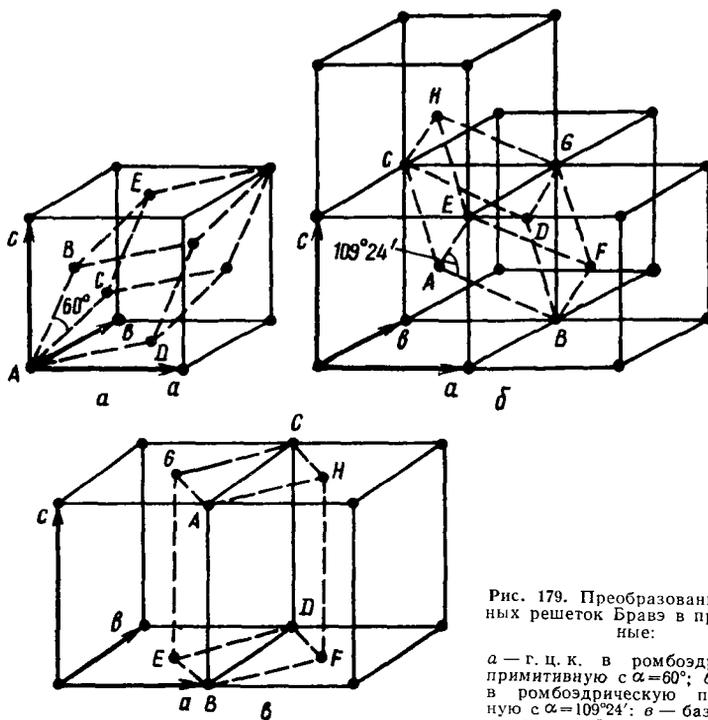


Рис. 179. Преобразование сложных решеток Бравэ в primitive:

$a$  — г. ц. к. в ромбоэдрическую primitive с  $\alpha = 60^\circ$ ;  $b$  — о. ц. к. в ромбоэдрическую primitive с  $\alpha = 109^\circ 24'$ ;  $\sigma$  — базоцентрированной в primitive

Таким образом, существуют 14 трансляционных решеток Бравэ. Их символы, распределение по сингониям и схемы приведены на рис. 178. Семь трансляционных решеток Бравэ primitive, содержат трансляции только к вершинам, остальные — сложные и содержат трансляции не только к вершинам (узлам), но и к другим точкам. Семь primitive решеток Бравэ однозначно определяются тремя осевыми трансляциями  $a$ ,  $b$  и  $c$ ; для остальных семи, кроме осевых трансляций, задаются дополнительными (диагональными) по плоской или пространственной диагонали решетки. Необходимость введения последних определяется тем, что трансляционная решетка и ее элементарный параллелепипед должны обладать симметрией, свойственной кристаллу в целом. Так, сложную кубическую гранецентрированную решетку  $F$ , казалось бы, можно было заменить primitive ромбоэдрической решеткой  $R$  (рис. 179), но тогда элементарный параллелепипед ее не будет обладать симметрией, свойственной кубу, что противоречит правилам выбора трансляционной ячейки.

Иногда нарушают принцип соответствия симметрии кристалла симметрии трансляционной ячейки для гексагональной сингонии, изображая ее ячейку не в виде шестигранной базоцентрированной призмы,



а в виде прямой ромбической призмы с углом  $120^\circ$  при вершине ромба (рис. 180).

Наиболее распространенные среди металлов пространственные решетки относительно просты и совпадают с трансляционными: объемноцентрированная кубическая (о. ц. к.,  $I$ ), гранецентрированная кубическая (г. ц. к.,  $F$ ). Компактная гексагональная (г. к.), среди металлов, а среди полупроводников — кубическая типа алмаза (рис. 181) не менее широко распространены, но представляют удвоенную трансляционную.

Кроме атомов в вершинах (узлах), ячейки этих решеток содержат по одному атому: о. ц. к. — в центре куба, г. ц. к. — в центрах каждой из шести граней куба, г. к. — в центре одной из двух трехгранных призм, образующих элементарный параллелепипед, типа алмаза — в центре каждой грани и в четырех тетраэдрических порах (из восьми) внутри ячейки.

В примитивной пространственной решетке на долю одной элементарной ячейки приходится всего один атом<sup>1</sup>.

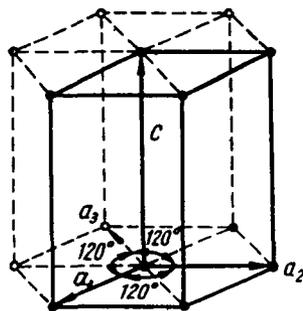


Рис. 180. Гексагональная трансляционная решетка и ее установка в четырех осях

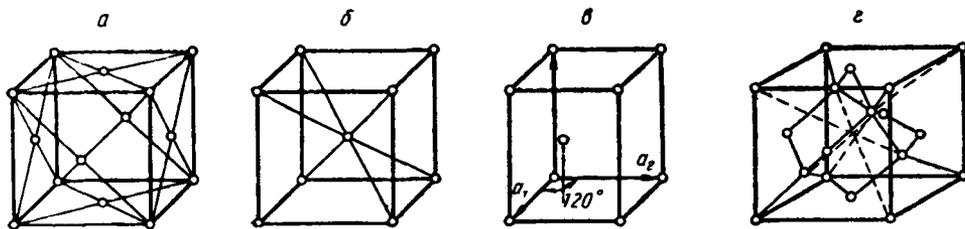


Рис. 181. Распространенные решетки металлов (а—в) и полупроводников (г): а — г. ц. к.; б — о. ц. к.; в — г. к.; г — решетка алмаза

В сложных пространственных решетках на долю одной элементарной ячейки приходится несколько атомов. Атом, расположенный внутри ячейки, приходится целиком на долю данной ячейки. Атом, расположенный на грани ячейки, входит одновременно в две ячейки и, следовательно, на долю ячейки приходится одной второй своей частью. Атом, расположенный на ребре, приходится на долю одной ячейки одной четвертой частью. Сложные решетки можно рассматривать как совокупность нескольких примитивных решеток, вставленных друг в друга. Число этих примитивных решеток равно числу атомов, принадлежащих на долю сложной элементарной ячейки.

*Сложные решетки* называются чаще решетками с *базисом*. Под базисом решетки понимают совокупность координат минимального числа частиц, выраженная в осевых единицах, трансляцией которых в трех осевых направлениях образуется данная решетка. Базис записывается в двойные квадратные скобки.

В табл. 2 приведены данные о базисе наиболее распространенных решеток, коэффициенте заполнения объема  $\eta$  (отношении объема, за-

<sup>1</sup> Каждый из восьми атомов, расположенный в вершинах, принадлежит одновременно восьми соседним ячейкам, т. е. одной ячейке соответствует  $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$ .

**БАЗИС, КОЭФФИЦИЕНТ ЗАПОЛНЕНИЯ ОБЪЕМА И КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО  
НЕКОТОРЫХ РАСПРОСТРАНЕННЫХ РЕШЕТОК МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ**

Тип решетки	Число атомов на элементарную ячейку	Базис решетки	Координационное число	Коэффициент заполнения, %
Примитивная кубическая	1	$[[000]]$	6	52
О. ц. к.	2	$\left[ \left[ 000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right] \right]$	8	68
Г. ц. к.	4	$\left[ \left[ 000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right] \right]$	12	74
Алмаза	8	$\left[ \left[ 000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}; \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4} \right] \right]$	4	38
Гексагональная компактная	2	$\left[ \left[ 000; \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2} \right] \right]$	12	74

нимаемого атомами, к объему элементарной ячейки) и *координационном числе* — к.ч. (т.е. числе частиц одного сорта, ближайших к рассматриваемой частице в решетке). Понятие о координационном числе применимо лишь к так называемым координационным структурам, где каждая частица «окружена» некоторым числом одинаковых других частиц.

Данные о типе решетки и размерах элементарных ячеек для наиболее распространенных простых веществ приведены в приложении 1.

### **КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ИНДЕКСЫ ПЛОСКОСТЕЙ И НАПРАВЛЕНИЙ**

Прямые и плоскости, проходящие через узлы пространственной решетки, называют соответственно узловыми прямыми и плоскостями. Все узловые прямые или плоскости, одинаково ориентированные в пространстве, составляют семейство прямых или плоскостей. Они кристаллографически идентичны и обладают одинаковыми периодами идентичности или соответственно межплоскостным расстоянием.

#### *Индексы плоскостей*

Ориентировка семейства направлений и плоскостей в решетке однозначно определяется кристаллографическими индексами.

Под кристаллографическими индексами плоскости понимают три взаимно простых целых числа  $h, k, l$ , обратно пропорциональных числу осевых единиц, отсекаемых любой плоскостью данного семейства на кристаллографических координатных осях  $x, y, z$ .

Совокупность индексов плоскости, взятая в круглые скобки  $(hkl)$ , называется символом плоскости.

Системы координатных осей выбирают различно для разных сингоний. Кристаллографические координатные оси выбирают так, чтобы они были параллельны основным трансляциям (ребрам элементарной ячейки), а масштаб по каждой оси был равен соответствующей осевой единице (периоду). Принято также направление координатных осей связывать с имеющимися элементами симметрии. Установка кристаллов разных систем приведена в приложении 60.

Для определения индексов плоскости необходимо вначале определить отрезки, отсекаемые данной плоскостью на координатных осях, затем взять величины, обратные этим отрезкам, и привести отношение этих обратных значений к отношению трех взаимно простых чисел.

Поясняющий пример приведен на рис. 182.

В случае, если плоскость пересекает кристаллографическую ось в отрицательном направлении, над соответствующим индексом следует ставить знак «минус». Так, символ плоскости  $II$  на рис. 182 обозначается  $(\bar{3}\bar{3}2)$ .

Для плоскостей, параллельных какой-либо координатной оси, соответствующий индекс равен нулю (отсекаемый отрезок равен  $\infty$ ).

Плоскости, отсекающие на каждой оси по равному числу осевых единиц, обозначают символом  $(111)$ . В кубической решетке их называют плоскостями октаэдра, так как система подобных плоскостей, равноотстоящих от начала координат, образует октаэдр.

Плоскости, отсекающие на двух осях по равному числу осевых единиц и параллельные третьей оси (например оси  $z$ ), обозначают  $(110)$ . В кубической сингонии их называют плоскостями ромбического додекаэдра, так как система подобных плоскостей образует двенадцатигранник, каждая грань которого — ромб.

Плоскости, пересекающие одну ось и параллельные двум другим (например, осям  $y$  и  $z$ ), обозначают  $(100)$  и называют в кубической решетке плоскостями куба, так как система подобных плоскостей образует куб.

На рис. 183 показаны важнейшие плоскости в кубической решетке и их индексы.

В гексагональной сингонии принято пользоваться системой координат из одной вертикальной оси  $z$  и трех горизонтальных осей  $x, y$  и  $t$ , параллельных ребрам основания и составляющих друг с другом углы в  $120^\circ$ . При таком выборе осей кристаллографически идентичные семейства плоскостей описываются индексами одного и того же числового значения, стоящими в зависимости от положения плоскостей в пространстве в разном порядке или под разными знаками. Из четырех индексов плоскости  $(hkil)$ , стоящих как обычно в круглых скобках, третий  $i$ , соответствующий горизонтальной оси  $t$ , определяется первыми

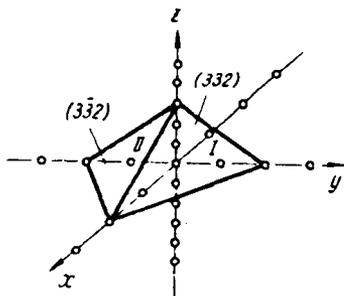


Рис. 182. Связь между количеством единичных отрезков, отсекаемых плоскостями  $I$  и  $II$  на координатных осях, и индексами плоскостей

двумя:  $i = -(h+k)$ . Часто им пренебрегают, так как этот индекс не является независимым. Тогда вместо него в индексе плоскости ставят точку  $(hk.l)$ . Важнейшие плоскости в гексагональной решетке и их индексы показаны на рис. 184.

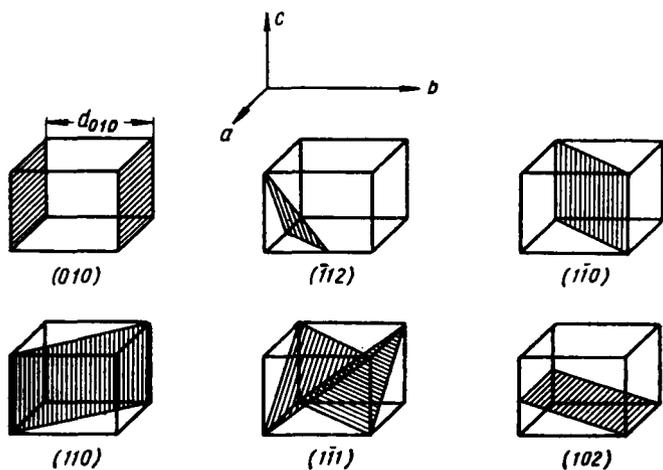


Рис. 183. Важнейшие плоскости кубической решетки и их индексы

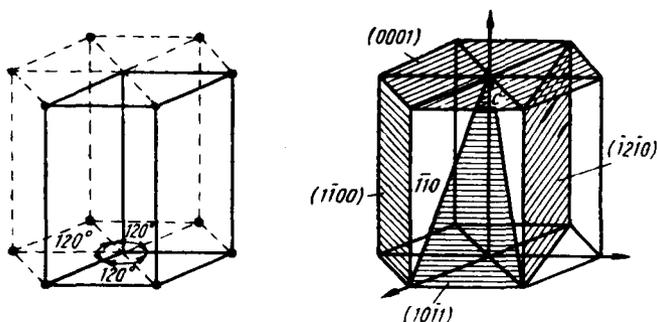


Рис. 184. Важнейшие плоскости гексагональной решетки и их индексы

### Индексы направлений

Под кристаллографическими индексами направления понимают три целых взаимно простых числа, пропорциональных координатам любого атома, расположенного на данном направлении, измеренным в осевых единицах.

При установлении кристаллографических индексов данного направления его необходимо перенести параллельно самому себе в начало координат.

Кристаллографические индексы направлений заключают в квадратные скобки и обозначают буквенно  $[uvw]$ .

Индексы важнейших направлений в кубической решетке приведены на рис. 185.

Индексы направлений в гексагональной решетке показаны на рис. 186.

Для кубической сингонии индексы направления  $[uvw]$ , перпендикулярного к плоскостям  $(hkl)$ , численно равны индексам этой плоскости.

Так, индексы оси  $x$  равны [100], а индексы плоскости, перпендикулярной оси  $x$ , равны (100).

Индексы направления, связывающего две частицы в решетке, равны разности координат этих узлов, приведенных к целому виду.

Индексы направления  $[uvw]$ , по которому пересекаются две плоскости, связаны с индексами этих плоскостей  $(h_1k_1l_1)$  и  $(h_2k_2l_2)$  следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} u &= k_1 l_2 - k_2 l_1, \\ v &= l_1 h_2 - l_2 h_1, \\ w &= h_1 k_2 - h_2 k_1. \end{aligned}$$

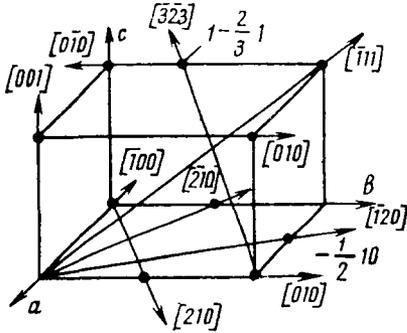


Рис. 185. Важнейшие направления кубической решетки и их индексы

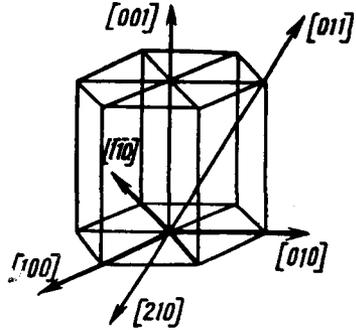


Рис. 186. Важнейшие направления гексагональной решетки и их индексы

Аналогично индексы плоскости  $(hkl)$ , в которой лежат два направления  $[u_1v_1w_1]$  и  $[u_2v_2w_2]$ , определяются из симметричной системы:

$$\begin{aligned} h &= v_1 w_2 - v_2 w_1, \\ k &= w_1 u_2 - w_2 u_1, \\ l &= u_1 v_2 - u_2 v_1. \end{aligned}$$

Описанные уравнения позволяют определить индексы плоскости, проходящей через три узла с известным базисом. Определение начинают с установления индексов двух направлений (одну из точек принимают за начало координат, по отношению к которому записывают направления) и заканчивают определением плоскости по направлениям.

Угол между двумя направлениями в кубической сингонии с индексами  $[u_1v_1w_1]$  и  $[u_2v_2w_2]$  может быть найден из уравнения

$$\cos \varphi = \frac{u_1 u_2 + v_1 v_2 + w_1 w_2}{\sqrt{u_1^2 + v_1^2 + w_1^2} \sqrt{u_2^2 + v_2^2 + w_2^2}}. \quad (1)$$

Угол между двумя плоскостями находят из аналогичного симметричного уравнения.

Соответствующие формулы для других сингоний приведены в приложении 2.

Серия семейств плоскостей, параллельных одному направлению  $[uvw]$  в решетке, называется *кристаллографической зоной* (рис. 187), а само направление — *осью зоны*.

Между индексами оси зоны  $[uvw]$  и индексами  $(hkl)$  плоскостей, входящих в данную зону, существует следующая зависимость:

$$hu + kv + lw = 0. \quad (2)$$

Уравнение (2) определяет, таким образом, условие зональности.

Каждое семейство плоскостей с индексами  $(hkl)$  характеризуется также своим межплоскостным расстоянием  $d$ , т. е. расстоянием между двумя соседними параллельными плоскостями.

В случае сложной решетки, состоящей как бы из нескольких про-

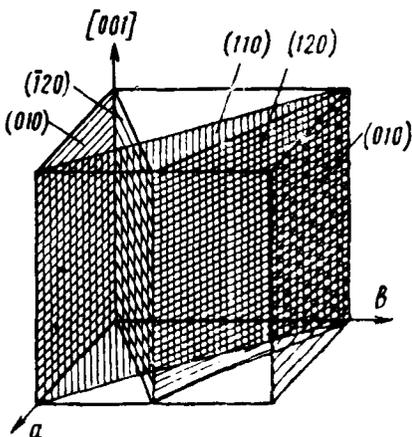


Рис. 187. Зона  $[001]$

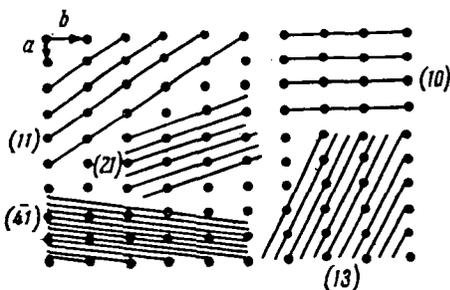


Рис. 188. Семейства плоскостей с разными индексами, указанными в скобках

стых, межплоскостное расстояние равно расстоянию между соседними параллельными кристаллографически идентичными плоскостями, принадлежащими одной простой решетке. Так, в случае о. ц. к. решетки межплоскостное расстояние для плоскостей  $(100)$  равно периоду  $a$ , но не  $\frac{a}{2}$ . Чем больше индексы плоскости, тем меньше межплоскостное расстояние этого семейства плоскостей (рис. 188). Чем больше межплоскостное расстояние, тем плотнее заполнена элементами структуры соответствующая плоскость.

Между индексами  $(hkl)$ , величиной  $d$  и периодами решетки  $a, b, c$  существует математическая зависимость, различная для каждой сингонии. Ниже приведены те, которыми часто пользуются в рентгеноструктурном анализе поликристаллов (см. также приложение 2).

Формулы для межплоскостного расстояния имеют следующий вид: *кубическая сингония*

$$d^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (3)$$

*тетрагональная сингония*

$$d^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2 \cdot \frac{a^2}{c^2}}, \quad (4)$$

*гексагональная сингония*

$$d^2 = \frac{a^2}{4 \cdot 3 (h^2 + k^2 + hk) + l^2 \cdot \frac{a^2}{c^2}}. \quad (5)$$

Все кристаллографически идентичные семейства плоскостей, т. е. семейства плоскостей с одинаковым межплоскостным расстоянием, обра-

зуют совокупность плоскостей, обозначаемую фигурными скобками  $\{hkl\}$ .

Так, в кубической сингонии совокупность плоскостей куба  $\{100\}$  содержит шесть кристаллографически идентичных семейств плоскостей:  $(100)$ ,  $(\bar{1}00)$ ,  $(010)$ ,  $(0\bar{1}0)$ ,  $(001)$  и  $(00\bar{1})$ . Если, например, с помощью различных операций симметрии повернуть решетку так, что на месте плоскостей  $(100)$  разместятся плоскости  $(001)$  или любые из остальных четырех семейств плоскостей, то новое положение решетки совпадает с начальным. В этом и заключается кристаллографическая идентичность.

Важнейшим признаком кристаллографически идентичных плоскостей является то, что они обладают одинаковым межплоскостным расстоянием.

Поэтому количество кристаллографически идентичных плоскостей (семейств плоскостей) для любой совокупности равно числу возможных перестановок местами и знаками индексов, входящих в данную совокупность, не изменяющих величины межплоскостного расстояния с учетом симметрии кристалла.

В качестве примера рассмотрим те же шесть плоскостей.

В случае кубической сингонии, согласно формуле (3), для всех шести семейств плоскостей куба  $d=a$  и они входят в одну совокупность.

В случае тетрагональной сингонии [см. формулу (4)] эти шесть плоскостей разбиваются на две совокупности. В одну из них  $\{100\}$  входят четыре плоскости  $(100)$ ,  $(\bar{1}00)$ ,  $(010)$  и  $(0\bar{1}0)$ . Для них  $d=a$ .

Во вторую совокупность  $\{100\}$  входят две плоскости  $(001)$  и  $(00\bar{1})$ . Для них  $d=c$ .

Количество кристаллографически идентичных плоскостей  $p$  для совокупностей с разными индексами для тех кристаллов кубической сингонии, которые имеют центр инверсии, приведено в табл. 3.

Таблица 3

ЧИСЛО СЕМЕЙСТВ ПЛОСКОСТЕЙ, ОБРАЗУЮЩИХ СОВОКУПНОСТИ  
В КРИСТАЛЛАХ КУБИЧЕСКОЙ СИНГОНИИ

Индексы	$\{100\}$	$\{110\}$	$\{111\}$	$\{hko\}$	$\{hkk\}$	$\{hkl\}$
$p$	6	12	8	24	24	48

Более подробные данные для всех сингоний приведены в приложении 24.

### Примерное задание

1. Изобразить элементарную ячейку одной из сингоний и показать трансляции  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (масштабные осевые векторы и углы между ними  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ ).

2. Определить коэффициент заполнения  $\eta$  одной из решеток (примитивной кубической, о.д.к., г.д.к., г.к., алмаза). Показать графически расположение атомов, из которого определяли связь между атомным радиусом и периодом ячейки.

3. Найти координационное число, указать решетку Бравэ и написать базис элементарной ячейки (W, Cu, Mg, NaCl, CsCl, TiO<sub>2</sub>, Sn, Si).

4. Найти индексы плоскости, отсекающей на координатных осях отрезки:

1; 2; 3; 2; 1; 4; 1;  $\infty$ ; 2; 3;  $-1$ ; 5;  $-2$ ; 1; 3...

5. Показать плоскости с индексами (110), (101), (010), (111), ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ), (211), (121), (210), (013), ...

Координатные оси выбрать одной из следующих сингоний: ромбической, тетрагональной, кубической, гексагональной.

6. Определить (в буквенной форме) межплоскостное расстояние для плоскостей (001), (110), (101), (111), (210), (211), ... в решетке следующих сингоний: кубической, тетрагональной, гексагональной, ромбической.

7. Изобразить в кубической сингонии плоскость с произвольно взятыми индексами и направление с индексами, численно равными индексам данной плоскости.

8. Найти две-три плоскости, входящие в данную зону, если дана одна из следующих осей зон: [001], [110], [101], [111]..

9. Выписать индексы всех плоскостей, входящих в кубической сингонии в одну из совокупностей: {100}, {110}, {111}, {210}, {211}, {310}, {123}.

Определить число этих плоскостей  $p$ .

Определить, на сколько совокупностей разобьется данная совокупность в случае тетрагональной, ромбической или гексагональной сингоний. Каковы индексы плоскостей, входящих в каждую из этих совокупностей, и каково их число.

10. Найти индексы плоскости ( $hkl$ ), в которой находятся направления [113] и [...].

11. Найти индексы направления, проходящего через узлы [...] и [...].

12. Найти индексы направления, по которому пересекаются плоскости (...) и (...).

13. Найти индексы плоскости, в которой расположены узлы [...] и [...].

14. Какова плотность заполнения в простой гексагональной и простой ромбоэдрической упаковке?

15. Показать, какие направления в решетках средних систем останутся перпендикулярными плоскостям с численно равными индексами.

15. Показать графически, что в ромбической системе возможны решетки  $C$  и  $F$ , но невозможны решетки, центрированные одновременно по двум парам граней.

Отчет по работе должен содержать ответы на вопросы, поставленные в задании, с необходимыми зарисовками и расчетами.

#### РАБОТА 46

#### СТЕРЕОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЕКЦИИ

Для решения ряда задач кристаллографии и структурного анализа необходимо наглядное изображение симметрии кристалла и его ориентировки. Способ изображения должен передавать угловые соотношения между узловыми плоскостями и направлениями в решетке кристалла, а также давать возможность проводить количественные расчеты этих соотношений.

Такое наглядное изображение достигается с помощью различного рода проекций, общий принцип построения которых заключается в том,



что вместо ребер и граней кристалла или вместо плоскостей и направлений в решетке рассматривают следы их пересечения со сферой или плоскостью. При этом кристалл заменяют кристаллическим или чаще полярным комплексом. Таким образом, проекции изображают не сам кристалл, а его комплекс.

Под кристаллическим комплексом понимают совокупность плоскостей и направлений, параллельных плоскостям и направлениям кристалла (решетки) и проходящих через одну точку — центр комплекса.

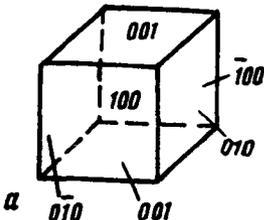
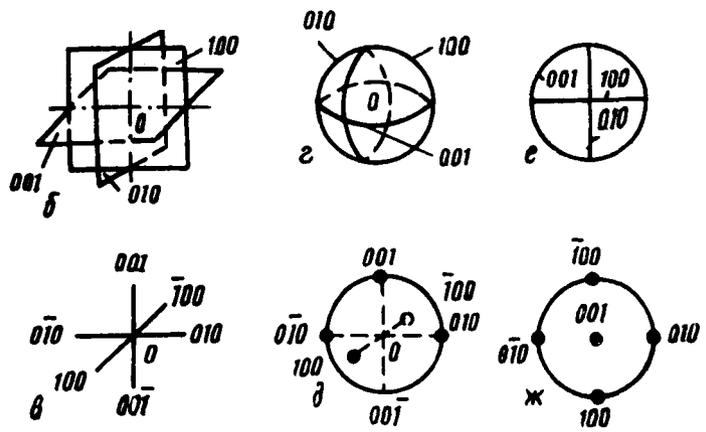


Рис. 189. Куб (а), его кристаллический (б) и полярный (в) комплексы; сферическая (г), гномосферическая (д) проекции комплексов; стереографическая (е) и гномостереографическая (ж) проекции куба



Если плоскости заменить нормальными к ним, получим полярный комплекс.

Ясно, что при таком переходе от кристалла к комплексу угловые соотношения не изменяются.

На рис. 189, а изображены грани куба и соответствующие им кристаллический (рис. 189, б) и полярный (рис. 189, в) комплексы.

Если поместить кристаллический (полярный) комплекс в центр сферы — точку *O* (рис. 189, г и д) произвольного радиуса — так называемой *сферы проекций* — и продолжать его до пересечения элементов комплекса со сферой, то следы этого пересечения образуют объемную сферическую проекцию.

На рис. 189, г, д показаны сферические проекции граней куба при использовании кристаллических и полярных комплексов.

Грани куба пересекаются со сферой по трем взаимно перпендикулярным большим кругам сферы. Нормали к этим граням пересекают сферу в шести точках, называемых полюсами, также отстоящих друг от друга на 90°.

Однако для практических целей объемная проекция мало пригодна. Более удобной является плоская стереографическая проекция. Ее получают с помощью той же сферической проекции.



круга проекций и есть стереографическая проекция горизонтальной плоскости.

Стереографические проекции вертикальных плоскостей изображаются прямыми линиями — диаметрами круга проекций (рис. 191, б). Наклонные плоскости в стереографической проекции изображаются кривыми линиями — дугами, опирающимися на концы диаметров круга проекций (рис. 191, а).

Более простыми и удобными для количественных расчетов оказываются проекции полярного комплекса. В этом случае при построении проекции плоскости пользуются не самой плоскостью, а нормалью к ней.

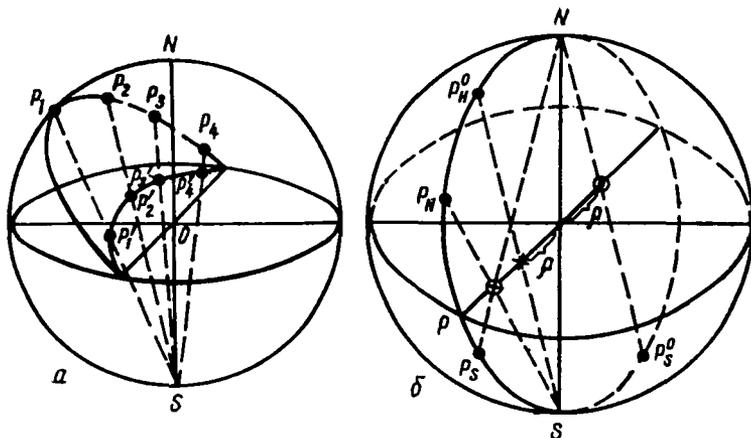


Рис. 191. Стереографическая проекция плоскости

Такие стереографические проекции полярного комплекса называют в литературе *гномостереографическими проекциями*.

Гномостереографическую проекцию плоскости строят так же, как стереографическую проекцию направления. Нетрудно теперь понять следующие простые закономерности гномостереографических проекций.

Гномостереографические проекции плоскостей изображаются точками.

Гномостереографические проекции горизонтальных плоскостей изображают точкой, находящейся в центре круга проекций (так как все нормали к ним пересекают сферу в точке  $N$ , а стереографическая проекция  $N$  лежит в центре круга проекций).

Гномостереографические проекции вертикальных плоскостей изображаются точками, лежащими на окружности круга проекций.

Гномостереографические проекции наклонных плоскостей изображают точками внутри круга проекций. Чем круче наклон плоскости (чем меньше угол между плоскостью и осью проекций), тем дальше находится точка от центра круга проекций.

В геометрической и структурной кристаллографии при решении ряда задач необходимо строить стереографические проекции элементов симметрии кристалла или решетки. Проекции осей симметрии получают так же, как и стереографические проекции направлений, а проекции плоскостей симметрии — как стереографические проекции плоскостей в кристаллическом комплексе.

Выходы осей симметрии на проекции изображают особыми знаками, отражающими порядок соответствующей оси симметрии: для оси 6-го порядка — шестиугольник; 4-го — квадрат; 3-го — треугольник;

2-го — эллипс. Наличие центра симметрии отмечают знаком  $C$  у центра проекций. Поворотные оси изображают черными многоугольниками, инверсионные — контурными. О символах более подробно см. приложение 59.

Если на стереографической проекции показывают проекции плоскостей симметрии, то их обычно отмечают двойными линиями, чтобы отличить от проекций других плоскостей.

На рис. 192 показана стереографическая проекция элементов симметрии куба для случая, когда с осью проекций совпадает ось симметрии 4-го порядка.

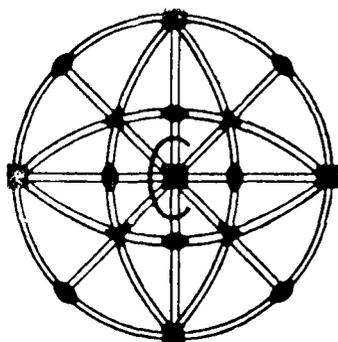


Рис. 192. Стереографическая проекция элементов симметрии куба

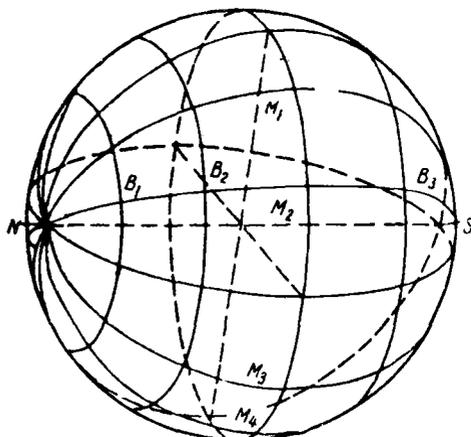


Рис. 193. К построению сетки Вульфа

Ясно, что для другой ориентировки кристалла проекция будет выглядеть иначе.

Стереографическая проекция позволяет в наглядной форме изобразить кристаллы или кристаллическую решетку с их элементами симметрии, а также их ориентировку в пространстве. Кроме того, они позволяют относительно легко проводить количественные расчеты угловых соотношений между направлениями (плоскостями) в кристалле, определять ориентировку кристаллов, выявлять плоскости двойникования и т. д.

Такие расчеты проводят с помощью сетки, предложенной одним из основателей рентгенографии, крупнейшим русским кристаллографом Ю. В. Вульфом и получившей название сетки Вульфа (см. рис. 193 и приложение 40).

Сетка Вульфа, построение которой поясняется на рис. 193, представляет собой стереографическую проекцию системы меридианов и параллелей, нанесенных на сферу (глобус) при условии, что плоскость проекции  $ПП$  проходит через линию, соединяющую северный  $N$  и южный  $S$  полюсы сферы (глобуса). Система меридианов, проходящих через северный и южный полюсы, соединяет все точки равной долготы, представляя следы пересечения сферы плоскостями  $M$ , проходящими через центр сферы (как в кристаллическом комплексе) и имеющими различные углы наклона относительно плоскости, проходящей через нулевой меридиан. Параллели, концентрически расположенные вокруг северного и южного полюсов, соединяют точки равной широты, представляя следы пересечения сферы плоскостями  $B$ , перпендикулярными оси  $N-S$ , равноотстоящими друг от друга, из которых только одна проходит через

центр сферы (эти параллельные круги называют еще малыми кругами) (см. рис. 193).

Обычные стандартные сетки Вульфа имеют диаметр 20 см, меридианы и широты проводят через  $2^\circ$ .

Они обеспечивают проведение всех расчетов и построений с точностью до  $1^\circ$ .

Если плоскость проекций расположить так, чтобы она была перпендикулярна оси  $NS$  (оси, проходящей через северный и южный полюсы), то проекция меридианов и широт будет иметь вид, показанный на рис. 95. Такая сетка была предложена известным кристаллографом Болдыревым и также находит применение (приложение 41).

С помощью сетки Вульфа можно легко определять угловые соотношения между плоскостями или направлениями в кристалле, изображенными стереографическими или гномостереографическими проекциями.

Для практического пользования сеткой на листе кальки вычерчивают круг такого же диаметра, как и круг сетки Вульфа, представляющий круг проекций.

На этот круг проекций (кальку) наносят проекции плоскостей и направлений, которые получают с помощью рентгенографических или иных данных. Затем центр кальки совмещают с центром сетки Вульфа и, концентрически вращая кальку вокруг этого центра (не смещая его), добиваются определенных положений, позволяющих вести количественные расчеты.

Для таких количественных расчетов необходимо знание следующих правил и свойств стереографических проекций, а также приемов решения типовых задач.

### *Угловые (сферические) координаты направлений*

Положение любой точки (проекции направления) на круге проекции может быть указано с помощью угловых координат — углов  $\varphi$  (азимут) и  $\rho$  (широта) (рис. 194). На сфере им соответствуют сферические координаты  $\varphi$  и  $\rho$  (рис. 195).

Как показано на рис. 194, угол  $\rho$  отсчитывается от центра круга проекций в радиальном направлении до окружности круга проекций и меняется в пределах от 0 до  $90^\circ$ .

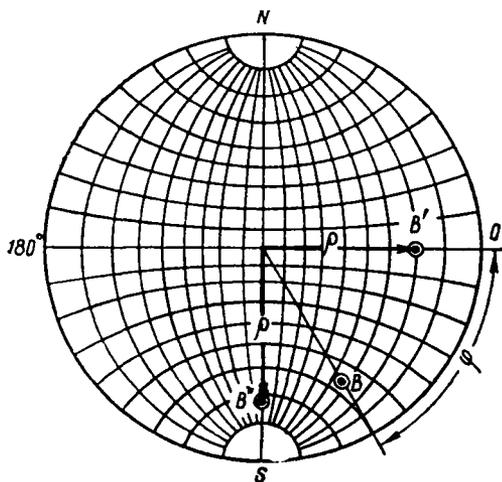


Рис. 194. Построение точки по ее угловым координатам

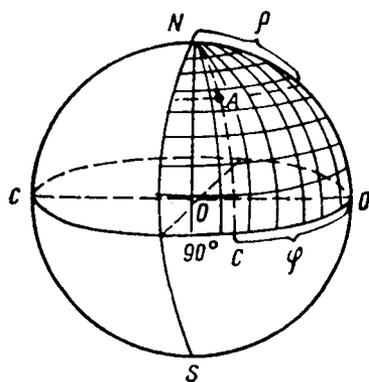


Рис. 195. Построение точки по ее сферическим координатам

Если положение точки на кальке совпадает с вертикальным или горизонтальным диаметром сетки Вульфа, то угол  $\rho$  отсчитывается непосредственно по этому диаметру. Если положение точки на кальке не совпадает с каким-либо из этих диаметров, то следует концентрическим вращением кальки вывести искомую точку на один из этих диаметров и отсчитать по нему угол  $\rho$ .

Угол  $\varphi$  отсчитывается вдоль окружности круга проекций от правого конца горизонтального диаметра, где помещается начало отсчета  $\varphi=0$ , по часовой стрелке, меняясь от 0 до  $360^\circ$ .

Если положение точки на кальке совпадает с окружностью круга проекций, то угол  $\varphi$  отсчитывается непосредственно. Если точка находится внутри круга проекций, то через нее необходимо провести радиус на круге проекций или, что проще, концентрическим поворотом кальки привести точку на горизонтальный диаметр. Угол между точкой пересечения радиуса с окружностью и точкой начала отсчета равен углу  $\varphi$  искомой точки.

*Определение кристаллографических индексов плоскости по ее гномостереографической проекции, заданной угловыми (сферическими) координатами*

Между индексами плоскости ( $hkl$ ) и сферическими координатами  $\varphi$  и  $\rho$  нормали к этой плоскости существует строгая математическая зависимость. Вид зависимости различен для разных сингоний и расположений кристалла. Для кубической сингонии при условии, что одна из плоскостей куба (001) находится в плоскости проекций:

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \varphi &= \frac{h}{k}, \\ \operatorname{tg} \rho &= \frac{\sqrt{h^2 + k^2}}{l}, \end{aligned}$$

$$h:k:l = \sin \varphi : \cos \varphi : \operatorname{ctg} \rho.$$

*Связь между положением круга на сфере и его стереографической проекцией*

Сtereoграфические проекции любых кругов на сфере проекций представляют собой также круги на плоскости проекций. Поэтому и меридианы и параллели сетки Вульфа — дуги окружности.

*Связь между положением проекций взаимнопараллельных плоскости и направления*

Если искомое направление лежит в данной плоскости, то точка, изображающая проекцию этого направления, должна находиться на дуге, изображающей стереографическую проекцию данной плоскости.

*Определение угла между двумя направлениями по стереографическим проекциям*

Два пересекающихся направления (только с таким направлением мы и имеем дело в кристаллическом или полярном комплексе) всегда располагаются в одной плоскости. В этой плоскости лежит и угол, рав-

ный углу между двумя направлениями. Чтобы определить этот угол по сетке Вульфа, необходимо, чтобы обе точки, изображающие проекции этих направлений, лежали на линии, изображающей проекцию данной плоскости, т. е. на проекции одной из дуг большого круга. Проекциями плоскостей, проходящих через центр сферы (секущих сферу по большим кругам), являются только меридианы или экваториальная широта. Остальные широты этому требованию не удовлетворяют. Отсюда

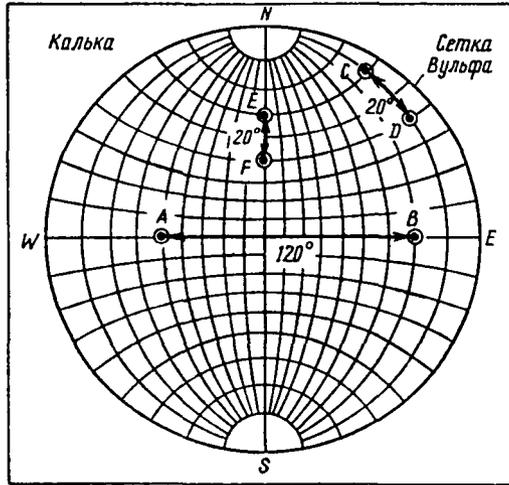


Рис. 196. Определение угла между плоскостями по их гномостереографическим проекциям

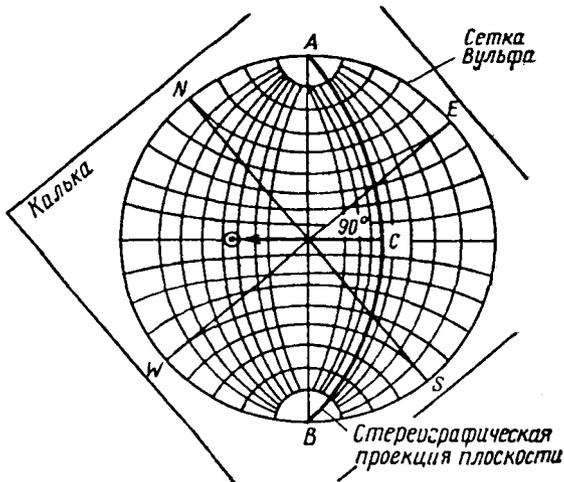


Рис. 197. Построение полюса плоскости

следует очень важное правило: угол между двумя направлениями, изображенными их проекциями, т. е. двумя точками, равен разности их широт, если они лежат на одном меридиане или разности их долгот, если они располагаются на экваторе. Чтобы определить угол между проек-

циями двух направлений, нужно концентрическим вращением кальки установить их на один меридиан или на экватор и отсчитать угол между ними по сетке.

*Определение угла между двумя плоскостями по гномостереографическим проекциям*

Такое определение выполняют в соответствии со сказанным для стереографических проекций направлений, так как гномостереографические проекции плоскостей представляют собой прямые стереографические проекции нормалей к плоскостям, а угол между двумя плоскостями равен углу между нормальными к ним (рис. 196).

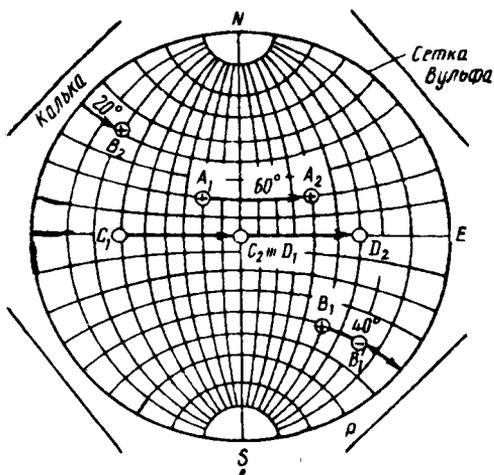
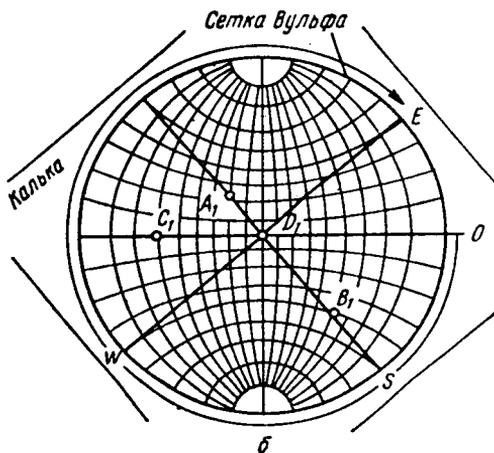
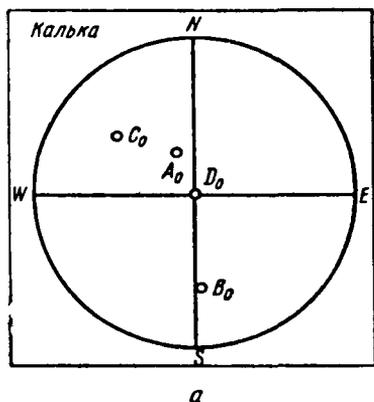


Рис. 198. Поворот плоскостей проекции:

*а* — исходное положение; *б* — поворот вокруг вертикальной оси; *в* — поворот вокруг оси, лежащей в плоскости проекций

*Построение гномостереографической проекции плоскости по ее стереографической проекции (построение нормали к плоскости)*

Если направление перпендикулярно двум пересекающимся направлениям, лежащим в данной плоскости, то оно перпендикулярно и самой плоскости.

Практически концентрическим вращением кальки добиваются того, чтобы данная стереографическая проекция плоскости совпала с одним из меридианов сетки Вульфа. В этом положении от точки пересечения проекцией плоскости эква-

тора отсчитываем по экватору  $90^\circ$ . Найденная точка и есть гномостереографическая проекция (полюс) данной плоскости (рис. 197).



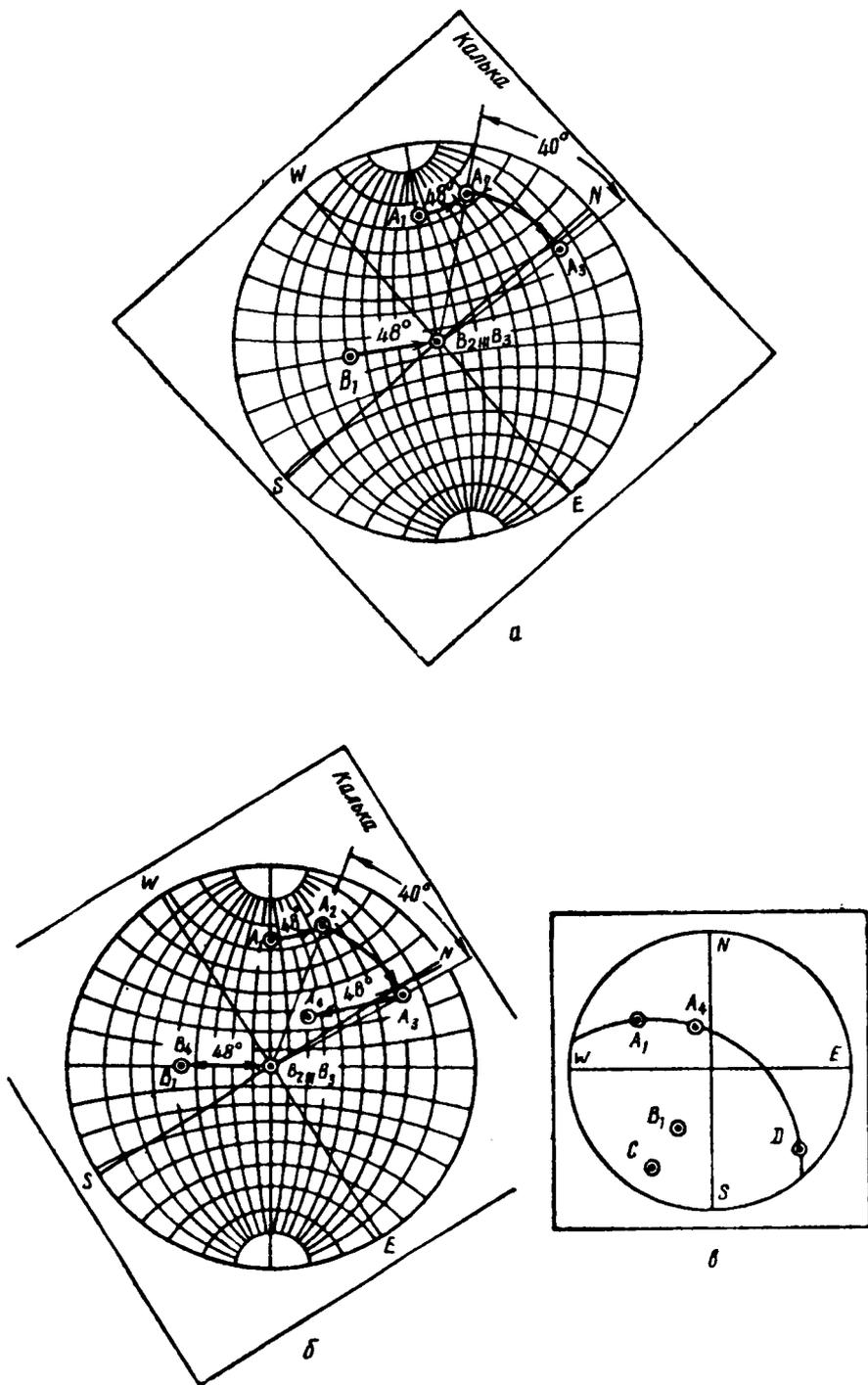


Рис. 199. Поворот осей проекций:

а — исходное положение и поворот плоскости проекций; б — возвращение осей проекций в исходное положение; в — построение траектории движения

*Определение проекций плоскостей кристалла при изменении плоскости проекций*

Пусть даны гномостереографические проекции четырех плоскостей (точки  $A_0B_0C_0D_0$ ) при данной ориентировке кристалла, когда с осью проекций совпадает плоскость  $D$  (рис. 198). Найти проекции этих же плоскостей при таком изменении ориентировки кристалла, когда с плоскостью проекций совпадает плоскость  $C$ .

Задача состоит в последовательном двухкратном повороте заданной плоскости сперва около вертикальной оси проекций (осуществляется поворотом кальки на необходимый угол) (рис. 198, б), а затем около оси, находящейся в плоскости проекций (совершается по широтам или экватору сетки Вульфа) (рис. 198, в), до совмещения заданной оси с центром проекций:

Практически поступают следующим образом:

- 1) концентрическим вращением кальки выводят точку  $C$  на экватор;
- 2) отсчитывают в новом положении угловое расстояние от точки  $C$  до центра сетки;
- 3) переносят точку  $C$  в центр кальки, а остальные точки на угол  $\alpha$  по широтам в том же направлении.

Если при этом какая-либо из точек окажется за пределами круга, например точка  $B$  (рис. 198, а), т. е. в нижней половине сферы, то в верхнюю полусферу должна выйти точка пересечения со сферой другого конца данного направления (точка  $B_2$ ), отстоящая на  $180^\circ$  от точки, ушедшей в нижнюю часть сферы. Для построения ее проекции после поворота необходимо переместить точку  $B$  по ширине до пересечения с внешней окружностью сетки Вульфа, скажем на угол  $\beta < \alpha$ .

Затем из полученного положения провести прямую через центр сетки и по другую сторону от центра перемещать точку по симметричной широте в том же направлении на угол  $\gamma$  так, чтобы  $\gamma + \beta = \alpha$ . Полученная точка  $B_2$  и будет искомой.

*Вращение проекций плоскостей около наклонной оси вращения на угол  $\alpha$  (рис. 199)*

Дана гномостереографическая проекция плоскостей  $A$  и  $B$  (рис. 199, а). Нужно повернуть плоскость  $A$  на  $40^\circ$  вокруг нормали к плоскости  $B$ . Показать новое положение проекции плоскости  $A$  и траекторию ее движения.

Операцию совершают в пять приемов:

1. Концентрическим поворотом кальки выводят заданную ось ( $B$ ) на экватор, определяют ее расстояние от центра (рис. 199, а).
2. Переносят заданную ось проекций в центр проекций, а остальные проекции — на соответствующий угол по широтам.
3. Концентрическим поворотом кальки смещают все проекции на необходимый угол  $\alpha$ .

В этом положении необходимый поворот сделан при плоскости проекций, выбранной перпендикулярно заданной оси. Для окончательного решения необходимо вернуть заданную ось в прежнее положение.

4. Возвращают ось вращения в первоначальное положение, смещая проекции на угол  $\alpha$  в обратном направлении (рис. 199, б).

5. Траектория движения проекции  $A$  около проекции  $B$  есть окружность. Угловой радиус этой окружности равен углу между проекциями  $A$  и  $B$ . Окружность траектории движения проекции  $A$  строят по

двум принадлежащим ей точкам  $A_1$  и  $A_4$  и третьей  $D$ , находящейся от точки  $B$  на том же угловом расстоянии (рис. 199, в). Одновременно определяют проекцию центра окружности  $C$ , не совпадающей с осью поворота  $B$ .

### *Построение зоны (в гномостереографической проекции)*

Зона — совокупность плоскостей кристалла, параллельных определенному направлению (оси зоны), или иначе — совокупность плоскостей, перпендикулярных определенной плоскости. Поэтому проекции плоско-

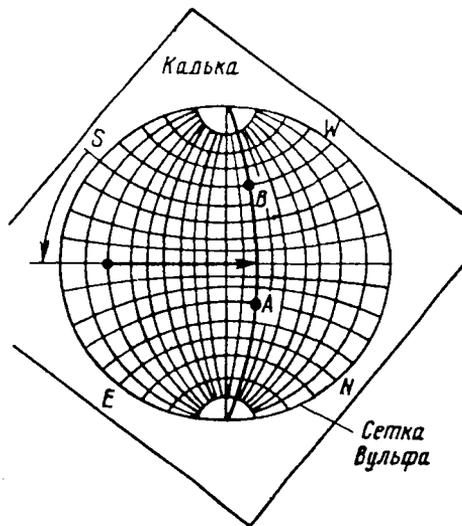


Рис. 200. Построение зоны

стей, принадлежащие зоне, располагаются на угловом расстоянии  $90^\circ$  от проекции, изображающей ось зоны, находятся на одном меридиане сетки Вульфа, если проекция оси зоны располагается на экваторе.

Практически если заданы две плоскости и надо найти их зону и ее ось, то следует концентрическим поворотом кальки установить проекции плоскостей на меридиан (рис. 200) и от точки его пересечения с экватором отсчитать  $90^\circ$  к центру проекций. Полученная на экваторе точка и будет проекцией оси зоны, так как отстоит на  $90^\circ$  от любой из точек меридиана.

### *Построение стандартных проекций*

При изучении ориентировок кристалла, текстур и др. пользуются так называемыми стандартными проекциями, наглядно изображающими взаимное расположение важнейших плоскостей кристалла по отношению друг к другу и к внешним координатным осям при данной ориентировке. Такие стандартные проекции можно построить, совместив какую-либо плоскость кристалла с малыми индексами (001), (110), (111), (112) для кубических кристаллов, (0001) для гексагональных с плоскостью проекций и определив угловое положение других плоскостей кристалла по отношению к выбранной плоскости проекций. Для кубической сингонии эти углы можно рассчитать или найти в табли-

цах (приложение 3), для кристаллов других сингоний — рассчитать по формулам, приведенным в приложении 60, используя данные об элементарной ячейке кристалла, так как в отличие от кубической сингонии стандартные проекции кристаллов средних и низших сингоний заведомо отличаются от размеров элементарной ячейки кристалла.

Однако проще выполнить графическое построение стандартных проекций, воспользовавшись законом зон.

Каждая плоскость кристалла принадлежит, по крайней мере, двум зонам.

Пусть  $(hkl)$  — индексы плоскости, принадлежащей зоне, а  $[uvw]$  — индексы оси ее.

Если известны индексы двух плоскостей, принадлежащих зоне, то на основании закона зон индексы зоны могут быть найдены из следующих соотношений:

$$u = k_1 l_2 - l_1 k_2, \quad v = l_1 h_2 - l_2 h_1, \quad w = h_1 k_2 - h_2 k_1.$$

Аналогично, если известны индексы двух осей зон, которым принадлежит плоскость, то ее индексы определяются из подобных соотношений:

$$h = v_1 w_2 - v_2 w_1, \quad k = w_1 u_2 - w_2 u_1, \quad l = u_1 v_2 - u_2 v_1.$$

Помимо этого, плоскость, индексы которой — сумма одноименных индексов двух плоскостей зоны  $[uvw]$ , принадлежит той же зоне  $[uvw]$ .

Для построения стандартных проекций с помощью закона зон достаточно в качестве исходных данных знать положение четырех непараллельных друг к другу плоскостей кристалла [трех координатных и единичной (111)]. Поскольку каждая плоскость кристалла принадлежит, по крайней мере, двум зонам, то положение ее определится точкой пересечения зон. Четыре исходные плоскости (001), (010), (100) и (111) на рис. 201 принадлежат шести зонам, индексы оси которых определяются, как это указано выше. Проведя эти зоны как соответствующие меридианы, находят в точках пересечения их новые плоскости, индексы которых вновь определяются по закону зон.

Затем операции продолжают, приняв во внимание новые зоны и точки их пересечения. В приложении 42 показаны стандартные проекции кубических кристаллов при различных плоскостях проекций. Строить каждую из них независимо друг от друга из закона зон нет смысла. Достаточно, построив одну из проекций, совершить поворот к новой плоскости проекций, как это изложено на стр. 336.

В приложении 43 изображена стандартная проекция гексагонального компактного кристалла при плоскости проекций (001).

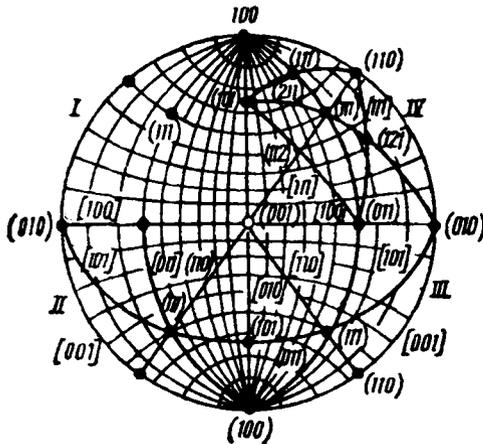


Рис. 201. Построение стандартных сеток. Стадии I—IV

Для ее построения необходимо знать положение единичной грани, поскольку угловое положение последней зависит от соотношения осей.

## Определение положения идентичных плоскостей в двойнике

Задача решается поворотом кристалла в положение, симметричное относительно плоскости двойниковогоания.

На рис. 202 изображены плоскости (001), (010) и (100) гранецентрированного кристалла, принадлежащие одной части двойника, и плоскость двойниковогоания ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ). Для определения положения тех же плоскостей во второй половине двойника необходимо перенести проекцию плоскости двойниковогоания в центр (стр. 334) и найти новые положения проекции заданных плоскостей после поворота, перенеся их по широте на соответствующий угол.

Проекции второй части двойника на рис. 202 отмечены контурными квадратами, проекции первой части — сплошными квадратами.

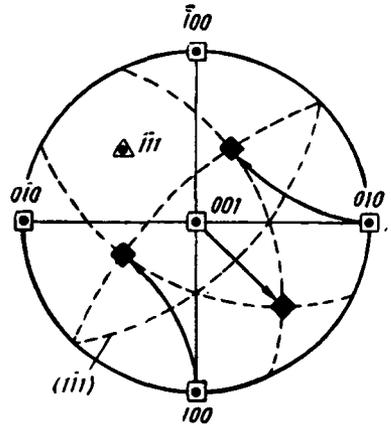


Рис. 202. Определение идентичных плоскостей в двойнике

### Примерное задание

1. Определить сферические координаты направления, проекция которого задана.
2. Даны проекции двух направлений. Найти стереорографическую проекцию плоскости, в которой лежат оба эти направления.
3. Даны гномостереорографические проекции двух пересекающихся плоскостей. Найти проекцию направления, которому параллельны обе эти плоскости (по которому они пересекаются).
4. Построить проекцию направления, расположенного диаметрально противоположно данному.
5. Построить стереорографическую проекцию малого круга на сфере с угловым диаметром  $60^\circ$ ,  $20^\circ$  и углом между осью проекций и направлением, проведенным в центр малого круга, равным  $50^\circ$  и  $30^\circ$ .
6. Построить гномостереорографические проекции плоскостей  $A$  и  $B$ , заданных координатами  $\varphi$  и  $\rho$ . Определить угол между этими плоскостями; индексы этих плоскостей, если плоскость проекции совпадает с (001), а сингония кристалла кубическая; повернуть плоскость проекций так, чтобы она совпала с плоскостью  $D$ , установить индексы новой плоскости проекций. Нанести траекторию поворота; повернуть плоскость  $A$  и  $B$  около оси  $C$  на заданный угол и показать малый круг, описываемый  $A$ , и его центр в плоскости проекции; указать зону, к которой принадлежат плоскости  $A$  и  $B$ , найти индексы оси зоны и ее положение.
7. Построить:
  - а) стереорографическую проекцию плоскостей симметрии куба, октаэдра, ромбического додекаэдра, тетраэдра, тетрагональной призмы, ромбоэдра, прямого параллелепипеда;
  - б) стереорографическую проекцию осей симметрии тех же многогранников.
8. Построить стандартную проекцию (210) кубического кристалла, указав плоскости совокупности  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{111\}$ , и важнейшие зоны, к которым эти плоскости принадлежат.
9. Построить стандартную проекцию (001) белого олова (тетрагональная сингония,  $c/a=0,545$ ), указав плоскости совокупности  $\{100\}$ ,

{001}, {101}, {110}, {111} и важнейшие зоны, к которым эти плоскости относятся.

10. Построить стандартную проекцию (101) цинка (гексагональная сингония,  $c/a=1,86$ ), указав плоскости совокупности  $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ ,  $\{10\bar{1}0\}$ ,  $\{2\bar{1}\bar{1}1\}$  и важнейшие зоны, к которым эти плоскости относятся.

11. В двойнике кубического кристалла  $\alpha$ -железа с плоскостью проекций совпадает (001), а плоскостью двойникования является плоскость (110). Показать положения плоскостей куба в двойнике.

12. В двойнике кубического кристалла меди с плоскостью проекций совпадает плоскость (001), а плоскостью двойникования является плоскость ( $\bar{1}\bar{1}1$ ). Определить положение плоскостей куба в двойнике и показать, что полученная ориентировка может быть получена: а) отражением в одной из плоскостей {112}, указать какой; б) вращением около оси  $\langle 111 \rangle$  на  $180^\circ$ , указать какой; в) вращением на  $60^\circ$  около оси  $\langle 111 \rangle$ , указать какой.

Покажите траектории поворота плоскостей куба при вращении.  
Варианты условий к задаче 6.

Плос- кости	Координаты проекции плоскости	Варианты условий									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	Ф	0	8	25	45	45	60	60	75	75	82
	р	90	60	67	54	11	51	62	90	38	47
B	Ф	180	180	198	217	217	225	225	240	245	270
	р	19	45	74	50	90	90	36	80	66	27
C	Ф	90	135	270	225	27	315	0	345	325	295
	р	45	54	45	54	25	54	0	75	39	60
D	Ф	0	0	45	45	45	45	45	45	72	72
	р	0	0	90	90	54	54	36	36	90	90

Отчет должен содержать:

1. План решения задачи.
2. Кальку с поэтапными построениями.
3. Результат и его анализ.

#### РАБОТА 47

### СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛА.

#### КЛАССЫ СИММЕТРИИ И ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ

Симметрия является общим свойством кристаллического тела, а анализ ее — одним из главнейших методов кристаллографии. Анизотропия строения кристалла проявляется в анизотропии свойств. При этом, согласно основному положению кристаллофизики — принципу Неймана, симметрия любого физического свойства кристалла не может быть выше симметрии строения кристалла.

Для выяснения связи между структурой и анизотропией свойств нужно уметь анализировать узоры (мотивы) повторения материальных частиц в пространстве. Этот анализ приводит к выводу о том, что расположение материальных частиц (точек) в пространстве может быть охарактеризовано с помощью так называемых элементов симметрии.

*Элемент симметрии* — геометрический образ, воздействие которого на периодически повторяющуюся систему точек приводит к совмещению этой системы точек со своим первоначальным положением в пространстве.

Анализ элементов симметрии используют для классификации кристаллов. Кристаллы, обладающие одинаковой совокупностью элементов симметрии, имеют одинаковые узоры пространственного расположения материальных частиц.

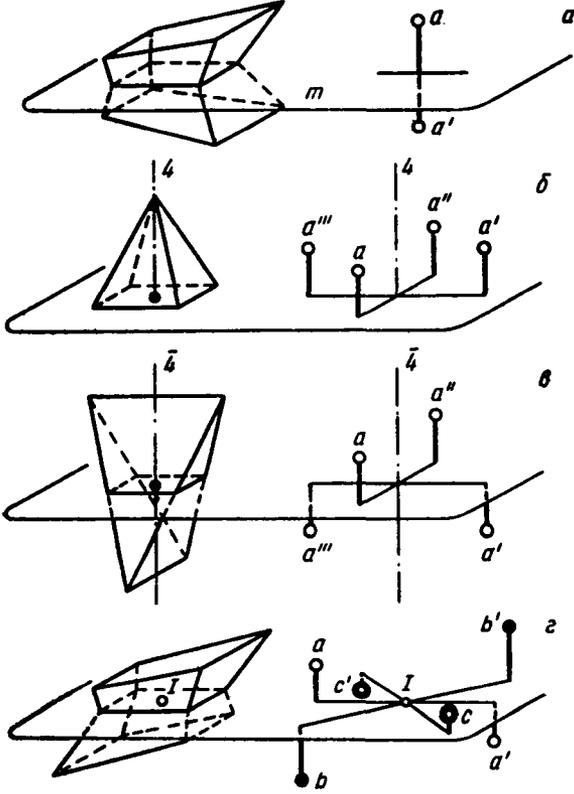


Рис. 203. Зеркальная плоскость (а), поворотная ось симметрии (б), инверсионная ось (в) и центр инверсии (г)

Если правильная периодическая повторяемость системы точек проявляется в том, что в ней можно найти такую плоскость, которая делит систему точек на две зеркально-равные части, т. е. две части, одна из которой является зеркальным отражением другой, то система точек имеет *плоскость симметрии m* (рис. 203).

Если система точек имеет такую плоскость, то принимая эту плоскость за координатную, например плоскость  $xOy$ , можно утверждать, что точке  $xuz$  найдется симметричная точка  $xuz$ ; если точка  $m$  лежит в плоскости  $xOz$ , то симметричными окажутся точки плоскостей  $xuz$  и  $xuz$ , если точка  $m$  лежит в плоскости  $yOz$ , то симметричными окажутся точки плоскостей  $xuz$  и  $xuz$ ; если  $m$  — бисекторная плоскость, то симметричны точки плоскостей  $xuz$  и  $yxz$ .

Если правильная периодическая повторяемость системы точек проявляется в том, что в ней можно найти такое направление, при вращении

вокруг которого система совпадает со своим первоначальным положением в пространстве несколько раз за один оборот, то эта система точек имеет *поворотную ось симметрии* (рис. 203). В пространстве кристалла возможны лишь оси второго, третьего, четвертого и шестого порядков, обозначаемые 1, 2, 3, 4, 6. Поскольку поворот на  $360^\circ$  вернет в первоначальное положение любое сколь угодно сложное тело, то ось первого порядка не влияет на характеристики решетки. Поворотные оси симметрии обозначают 1, 2, 3, 4, 6.

Если правильная периодичная повторяемость системы точек проявляется в том, что в ней можно найти такое направление, при вращении вокруг которого система попеременно совпадает то со своим отражением в точке, лежащей на этой оси, то со своим не отраженным первоначальным положением, то эта система точек считается имеющей *инверсионную ось симметрии* (рис. 203, в). Возможны инверсионные оси симметрии первого, второго, третьего, четвертого и шестого порядков, обозначаемые  $\bar{1}$ ,  $\bar{2}$ ,  $\bar{3}$ ,  $\bar{4}$ ,  $\bar{6}$ . Из определения ясно, что каждая четная инверсионная ось есть в то же время и поворотная ось симметрии вдвое меньшего порядка. Противоположное утверждение о том, что всякая поворотная ось есть в то же время инверсионная ось вдвое большего порядка, справедливо не всегда.

Некоторые из инверсионных осей могут быть описаны другими элементами симметрии:  $\bar{2} = m$ ;  $\bar{3} = 3 + \bar{1}$ ;  $\bar{6} = 3 + m_{13}$ , так что независимыми остаются оси  $\bar{1}$  и  $\bar{4}$ . Из них ось  $\bar{1}$  связана не столько с направлением в кристалле, сколько с определенной точкой, и поэтому называется центром инверсии.

В присутствии центра инверсии каждой точке  $xuz$  системы соответствует точка  $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$  (рис. 203).

Присутствие оси  $\bar{4}$  сказывается в появлении для каждой точки  $xuz$  симметрично равных точек  $\bar{x}uz$ ,  $u\bar{y}z$ ,  $ux\bar{z}$ .

Изложенные элементы симметрии были совместимы с трансляцией, но сами не содержали трансляции — они могут быть обнаружены в любом сколь угодно малом объеме кристалла вплоть до окружения одного

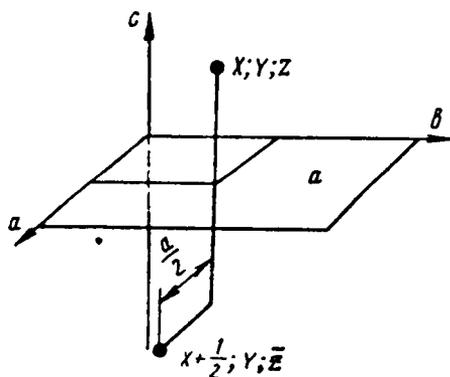


Рис. 204. Плоскость скользящего отражения

Таблица 1  
плоскости скользящего  
отражения

$a$	$b$	$c$	$n$	$d$
$a$	$b$	$c$	$a+b$	$a+b$
2	2	2	2	4
			$b+c$	$b+c$
			2	4
			$a+c$	$a+c$
			2	4

узла. Они называются *закрытыми элементами симметрии* или *элементами симметрии континуума* и определяют большинство физических свойств кристалла и его облик.

Однако для бесконечно протяженной пространственной решетки возможны и иные проявления правильной периодичной повторяемости мо-



тива расположения точек системы за счет того, что смещение вдоль трансляции на целую трансляцию в бесконечно протяженной решетке есть тоже операция симметрии, приводящая систему точек в идентичное положение.

Поэтому новые элементы симметрии должны содержать компоненту трансляции, совпадающую с ними по направлению.

Так, если бесконечная правильная периодическая повторяемость системы точек проявляется в том, что она приходит в идентичное положение после сдвига и отражения в некоторой плоскости, то систему, точек считают имеющей *плоскость скользящего отражения* (рис. 204).

Величина сдвига в плоскости скользящего отражения (компонент трансляции), очевидно, должна представлять половину осевой или диагональной трансляции (в центрированных ячейках при диагональном скольжении четверть суммы осевых трансляций) (табл. 1).

Если плоскость  $CD$  скользящего отражения располагается параллельно  $xOy$ , то она может порождать следующие симметричные точки (I и II):

	I	II
<i>a</i>	$xyz, x + \frac{1}{2}; y; z$	
<i>b</i>	$xyz, x; y + \frac{1}{2}; z$	
<i>n</i>	$xyz, x + \frac{1}{2}; y + \frac{1}{2}, z$	
<i>d</i>	$xyz, x + \frac{1}{4}; y + \frac{1}{4}, z$	

Если же бесконечная правильная периодическая повторяемость системы точек проявляется в том, что она приходит в идентичное положение после поворота вокруг некоторой оси и смещения вдоль этой оси, то систему точек считают имеющей *винтовую ось симметрии*.

Винтовую ось обозначают комбинацией из двух цифр: первая, основная цифра, указывает порядок оси (угол поворота), вторая — цифровой индекс — указывает величину трансляции вдоль оси, выраженную в долях периода идентичности  $t$  вдоль этой оси. Например, символ  $2_1$  означает винтовую ось, при вращении вокруг которой на  $180^\circ$  и последующей трансляции на  $1/2$  периода идентичности вдоль этой оси решетка совмещается с исходным положением (табл. 2).

Таблица 2

ВИНТОВЫЕ ОСИ

Символ оси	2 <sub>1</sub>	3 <sub>1</sub>	3 <sub>2</sub>	4 <sub>1</sub>	4 <sub>2</sub>	4 <sub>3</sub>	6 <sub>1</sub>	6 <sub>2</sub>	6 <sub>3</sub>	6 <sub>4</sub>	6 <sub>5</sub>
Величина трансляции	$\frac{t}{2}$	$\frac{t}{3}$	$\frac{2t}{3}$	$\frac{t}{4}$	$\frac{2t}{4}$	$\frac{3t}{4}$	$\frac{t}{6}$	$\frac{2t}{6}$	$\frac{3t}{6}$	$\frac{4t}{6}$	$\frac{5t}{6}$

Величина смещения вдоль оси — элемент трансляции — должна, очевидно, представлять долю осевой трансляции, кратную порядку оси, иначе сдвиг не будет совместим с трансляционной природой решетки.

Плоскости скользящего отражения и винтовые оси носят название *открытых элементов симметрии* или *элементов симметрии дисконтинуу-*

ма. Основные элементы симметрии приведены в табл. 3 и в приложении 59.

Естественно, система точек может иметь симметрию, описываемую единственным элементом симметрии, и проявлять симметрию, описываемую несколькими элементами симметрии.

Таблица 3

ОСНОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ

Наименование элемента симметрии	Обозначения	Симметрия	
Плоскость симметрии Поворотная ось симметрии Инверсионная ось симметрии	$m$ 1, 2, 3, 4, 6 $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$	Континуум	Дисконтинуум
Плоскость скользящего отражения Винтовая ось симметрии	$a, b, c, n, d$ $2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3,$ $6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$		

Положение осложняется тем, что элементы симметрии не независимы друг от друга, присутствуя в системе точек одновременно, они порождают новые, им равнодействующие элементы симметрии.

Так, можно доказать следующие *теоремы сложения элементов симметрии*:

1. Линия пересечения двух плоскостей симметрии есть ось симметрии, чей угол поворота вдвое больше угла между плоскостями симметрии.

2. Через точку пересечения двух осей симметрии проходит третья ось симметрии.

3. В точке пересечения плоскости симметрии с перпендикулярной к ней осью симметрии четного (второго, четвертого или шестого) порядка возникает центр инверсии.

4. Число осей второго порядка, перпендикулярных главной оси высшего порядка, равно порядку главной оси.

5. Число плоскостей симметрии, пересекающихся по главной оси высшего порядка, равно порядку главной оси.

Приняв во внимание эти теоремы сложения элементов симметрии, можно строго определить независимые сочетания элементов симметрии континуума.

Сложение независимых закрытых элементов симметрии приводит к *32 точечным группам* или *классам симметрии* (рис. 205). Классы симметрии в соответствии с присутствующими в них осями могут быть объединены в семь сингоний (табл. 4).

Если ограничиться плоскими точечными группами, то из 32 точечных групп следует исключить те, которые несовместимы с двумерностью симметрии, т. е. имеют оси, наклонные или перпендикулярные главной оси. Десять возможных плоских точечных групп приведены на рис. 206.

Комбинируя элементы симметрии пространственных решеток, получают 230 систем расположения точек в пространственной трансляционной ячейке — *230 пространственных групп*. Пространственной группой называется совокупность элементов симметрии, действующих на одну систему трансляций (ячейку Бравэ).

Триклинная	Моноклинная и ромбическая	Три- гональная	Тетра- гональная	Гекса- гональная	Кубическая
					$\bar{2}3 = 2/m3$
$1/m = \bar{2}$		$3/m = \bar{6}$			$m3 (2/m3)$
$1m = \bar{2}$					$2m3 = 2/m3$
$\bar{1}m = 2/m$	$\bar{2}m = 2m$				
$12 = 2$					
$1/m\bar{1}1 = 2m$		$3/m\bar{1}1 = \bar{6}m$			

Рис. 205. Симметрия точечных групп

Таблица 4

ХАРАКТЕРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ В КРИСТАЛЛАХ РАЗНЫХ СИНГОНИИ

Категория	Сингония	Типичные элементы симметрии	Число классов симметрии	Число изученных кристаллов
Низшая	Триклинная	$1, \bar{1}$	2	1300
	Моноклинная	$2, \bar{2}$	3	5700
	Ромбическая	$222, \bar{2}2\bar{2}$	3	3800
Средняя	Тригональная	$3, \bar{3}$	5	700
	Тетрагональная	$4, \bar{4}$	7	800
	Гексагональная	$6, \bar{6}$	7	650
Высшая	Кубическая	43; 23	5	1300

В приложении 59 приведены элементы симметрии пространственных решеток с их символами и графическими обозначениями.

Пространственные группы описывают, указывая тип ячейки Бравэ и элементы симметрии, располагающиеся вдоль трансляционных направлений. Плоскость симметрии при этом приписывают направлению, перпендикулярному ей. Главными трансляционными направлениями считают содержащие или могущие содержать оси симметрии или нормали

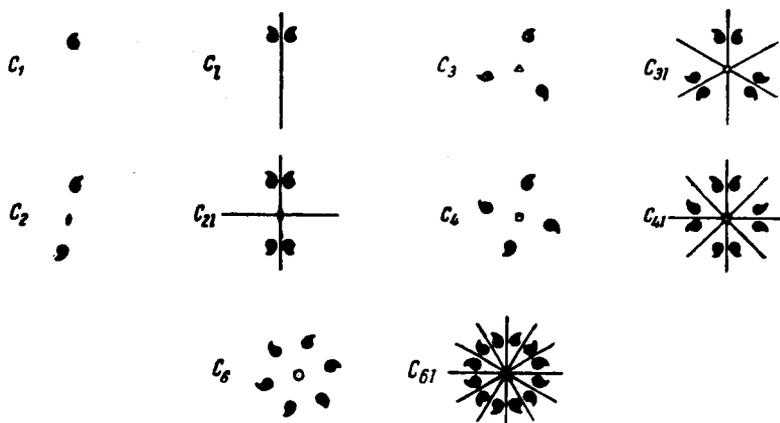


Рис. 206. Десять плоских точечных групп

к плоскостям симметрии, поэтому для триклинной сингонии главные направления не записывают.

Главными трансляционными направлениями в сингониях считают:

в *моноклинной*  $\bar{b}$ , т. е.  $[010]$ ;

в *ромбической*  $\bar{c}$ ,  $\bar{b}$ ,  $\bar{a}$ , т. е.  $[001]$ ,  $[010]$ ,  $[100]$ ;

в *ромбоэдрической*  $\bar{c}$ ,  $\bar{b}$ ,  $\bar{a}-\bar{b}$ , т. е.  $[001]$ ,  $[100]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}0]$ ;

в *тетрагональной*  $\bar{c}$ ,  $\bar{b}$ ,  $\bar{a}-\bar{b}$ , т. е.  $[001]$ ,  $[010]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}0]$ ;

в *гексагональной*  $\bar{c}$ ,  $\bar{b}$ ,  $\bar{a}-\bar{b}$ , т. е.  $[001]$ ,  $[010]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}0]$ ;

в *кубической*  $\bar{c}$ ;  $\bar{a}+\bar{b}+\bar{c}$ ;  $\bar{a}-\bar{b}$ , т. е.  $[001]$ ,  $[111]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}0]$ .

Если в направлении трансляции располагается ось симметрии, а перпендикулярно к ней — плоскость симметрии, то символ записывают дробью, в числителе которой ставят обозначение оси, а в знаменателе — обозначение плоскости. Если в записываемом направлении не лежит никакого элемента симметрии, то в записи ставят 1.

Примеры записи приведены в табл. 5.

В кратком символе группы указывают основные элементы симметрии, в полном — основные и производные от них.

Поскольку симметрия пространственной группы отличается от симметрии класса наличием элементов симметрии с трансляцией, то символ класса симметрии может быть получен подстановкой зеркальных плоскостей симметрии и поворотных осей вместо плоскостей скользящего отражения и винтовых осей. Символ трансляционной ячейки Бравэ при этом опускается, так как он связан с трансляцией. В табл. 5, кроме символов пространственных групп, приведены и символы класса симметрии.

Пространственная группа описывает симметрические преобразования, которым должны подчиняться элементы структуры, находящиеся в дан-

## ПРИМЕРЫ ОБОЗНАЧЕНИИ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ И ТОЧЕЧНЫХ ГРУПП

Структура	Пространственная группа		Класс симметрии (точечная группа)
	краткий символ	полный символ	
Cu, NaCl, CaF <sub>2</sub>	$Fm\bar{3}m$	$F \frac{4}{m} 3 \frac{2}{m}$	$m\bar{3}m$
C(алмаз)	$Fd\bar{3}m$	$F \frac{4_1}{d} 3 \frac{2}{m}$	$m\bar{3}m$
ZnS	$F\bar{4}3m$	$F\bar{4}3m$	$\bar{4}3m$
W	$Im\bar{3}m$	$I \frac{4}{m} 3 \frac{2}{m}$	$m\bar{3}m$
TiO <sub>2</sub> (рутил)	$P4/mnm$	$P4_2/m2_1/n2/m$	$4/mmm$
TiO <sub>2</sub> (анатаз)	$I4/amd$	$I4_1/a2/m2/d$	$4/mmm$
Mg, C(графит)	$P6_3/mmc$	$P6_3/m2/m2/c$	$6/mmm$

ной ячейке, поэтому она зависит от положения элемента структуры в ячейке и от качества элемента структуры (т. е. его химической природы). Влияние положения можно иллюстрировать сопоставлением структур каменной соли, алмаза и сфалерита.

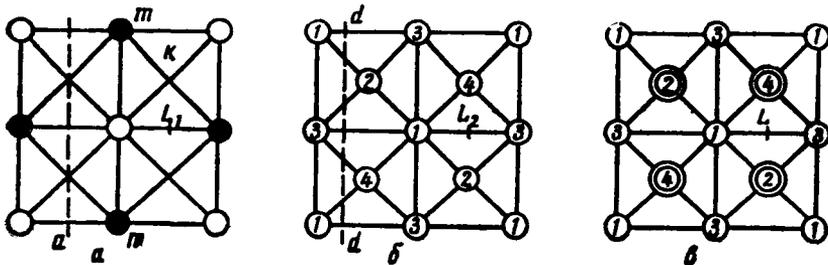


Рис. 207. Проекция структуры NaCl (а), алмаза (б) и ZnS (в) на плоскость (001)

Как видно из рис. 207, появление элементов структуры в точках  $k-k$  преобразует плоскости  $m$  и  $a$  в плоскости  $d$ , а изменение качества элементов структуры в точках  $k-k$  приводит к исчезновению плоскостей симметрии в координатном направлении. Возникновение узла  $k-k$  преобразует ось  $2_1$  в ось  $4_2$ , а изменение его качества преобразует винтовую ось  $4_2$  в инверсионную ось  $\bar{4}$ .

По своему положению точки в элементарной ячейке могут быть расположены различно относительно элементов симметрии. Они занимают *общее положение*, если находятся вне элементов симметрии, и *частное*, если лежат в каком-либо элементе симметрии. В последнем случае элемент симметрии, с которым они совпадают, на них не действует и от его реализации точка не переходит в новое положение — она многократно совпадает со своим первоначальным положением. Поэтому в ячейке различают точки по их кратности.

*Кратные точки* заняты идентичными элементами структуры. Кратностью точки называют число положений точки, занимаемых ею в про-

цессе реализации всех элементов симметрии, действующих на точку. Естественно, что кратность точки зависит от числа ее степеней свободы. Случайно расположенная точка имеет три степени свободы: лежащая в  $m=2$ ; в  $L=1$  и в  $\frac{L}{m}=0$ .

На рис. 208 представлены общие и частные положения точки в группе  $P4mm$ ; указаны также координаты правильных систем точек, не противоречащие симметрии  $P4mm$ . Слева показаны возможные положения точек общего положения.

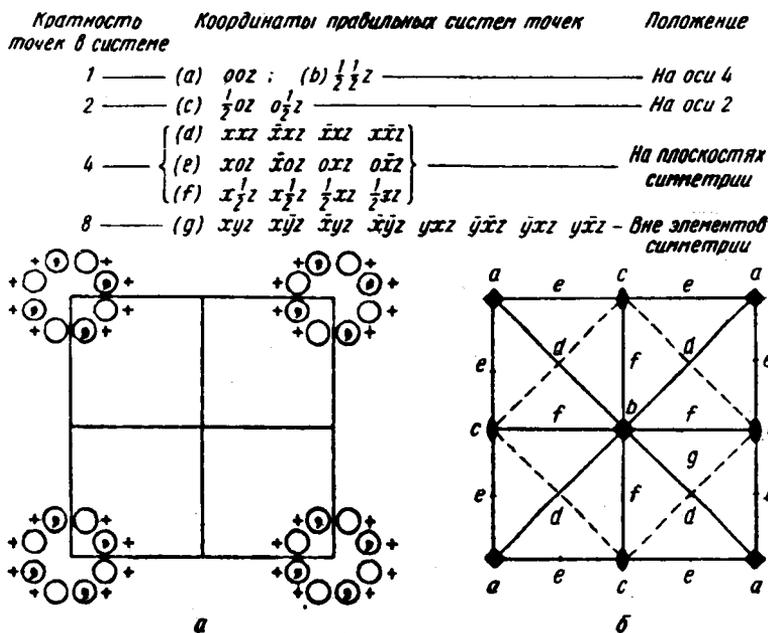


Рис. 208. Правильные системы точек пространственной группы  $P4mm$

С каждой пространственной группой в силу определенной симметрии решетки связаны вполне определенные координаты базиса при той или иной кратности точки. Они называются *правильными системами точек*<sup>1</sup>.

Пространственная группа кристалла определяет закон погасания интерференций. Условия существования отражений для кристаллов с непримитивными решетками в зависимости от типа решетки Бравэ и наличия плоскостей скользящего отражения и винтовых осей приведены в приложении 4, а пространственные группы некоторых интерметаллоидов и фаз внедрения и соответствующие законы погасаний — в приложении 5.

### Примерное задание

1. Указать сингонию, трансляционную решетку Бравэ и основные элементы симметрии следующих пространственных групп:  $I4/amd$ ;  $P6_3/mmc$ ;  $Pm\bar{3}m$ ;  $F\bar{4}3m$ ;  $Pm\bar{3}n$ ;  $Fm\bar{3}m$ ;  $Im\bar{3}m$ ;  $Pnma$ ;  $I4mcm$ ;  $R\bar{3}m$ ;  $P2_13$ .

<sup>1</sup> Координаты правильных систем точек приведены в International tables for determination of crystal structures, а также в Кристаллохимии Г. Б. Бокия (изд. МГУ, 1960) вместе с полным анализом каждой пространственной группы.

2. Проанализировать модель структуры, составить полный и краткий символ пространственной группы и указать ее кристаллический класс.

Рекомендуемые модели:  $\text{NaCl}$ ;  $\text{CaF}_2$ ;  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{Si}$ ;  $\alpha\text{-Fe}$ ;  $\text{Cu}$ ;  $\text{Mg}$ ;  $\text{ZnS}$ ;  $\text{CsCl}$ ;  $\text{PbO}$ .

3. Проанализировать символ пространственной группы, указать закон погасания и написать индексы первых 12 отражений. Пространственные группы  $P4/mnm$ ;  $I4amd$ ;  $Fd3m$ ;  $Fd3c$ ;  $Pb3mnc$ ;  $F43m$ ;  $Pm3m$ ;  $Pm3n$ ;  $Im3m$ ;  $Ia3d$ ;  $Fm3m$ .

4. Вывести пространственные группы, представляющие результат воздействия трех двойных осей с системами трансляций  $P$ ,  $A$ ,  $C$ ,  $F$ ,  $I$ .

5. Показать графически, что сумма зеркальной плоскости симметрии и ортогональной к ней трансляции есть зеркальная плоскость симметрии, параллельная данной и делящая нормальную к ней трансляцию пополам.

6. Вывести правильные системы точек пространственных групп  $P\bar{3}m1$ ;  $P31m$ ;  $P4bm$ .

7. Каковы межатомные расстояния между атомами цинка в структуре цинка, сфалерита, вурцита.

8. Плотность  $\text{SrCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  составляет  $1,93 \text{ г/см}^3$ , периоды решетки:  $a=7,91 \text{ \AA}$ ,  $c=4,07 \text{ \AA}$ . Сингония — гексагональная. Сколько формульных единиц в элементарной ячейке?

9. Куприт  $\text{Cu}_2\text{O}$  принадлежит к кубической системе:  $a=4,26 \text{ \AA}$ , его плотность  $6,0 \text{ г/см}^3$ . Возможные пространственные группы  $Pn3$ ;  $P4_23$ ;  $Pn3m$ . Сколько формульных единиц в ячейке? Какая из вероятных пространственных групп правильна? (проверить по правильным системам точек).

10. Вывести все точечные группы, содержащие одну ось 2; 3; 4; 6.

11. Показать графически все элементы симметрии, действующие в точечной группе  $6; \frac{4}{m}$ ;  $222$  (с помощью стереографических проекций).

Отчет должен содержать:

- 1) графическое изображение решетки;
- 2) обоснованное решение задачи;
- 3) результат и его анализ.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Для ознакомления с теоретическими основами рентгеноструктурного анализа рекомендуется двухтомный курс Я. С. Уманского «Рентгенография металлов и полупроводников» (изд-во «Металлургия», 1968—1969). Указанный курс соответствует программе и методике изложения, принятым в настоящем пособии.

Большой и разнообразный материал собран в двухтомном курсе А. И. Китайгородского «Рентгеноструктурный анализ» (ГТТИ, 1950) и «Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел» (ГТТИ, 1952), где наряду с физической рентгеновских лучей, кристаллографией и прикладными методиками даны сводные таблицы межплоскостных расстояний для неорганических веществ.

Студентам специальности физика металлов, полупроводники и диэлектрики и физико-химические исследования может быть полезен курс Б. Я. Пинеса «Лекции по структурному анализу» (ИГХУ, 1967, Харьков), где значительное место занимают прикладные методики структурного анализа.

Вопросы текстур подробно изложены в монографии Г. Вассермана и И. Гревена «Текстуры металлических материалов» (изд-во «Металлургия», 1969).

Теории дифракции рентгеновских лучей посвящена монография Р. Джеймса «Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей» (ГТТИ, 1955), где также дан материал по диффузному рассеянию, Фурье-синтезу и рассеянию жидкостями.

Элементы кристаллографии, теория дифракции, экспериментальная техника и прикладные методики подробно изложены в монографии А. Гинье «Рентгенография кристаллов» (Физматгиз, 1961).

Кристаллография и кристаллохимия изложены в курсе Г. Б. Бокня «Кристаллохимия» (МГУ, 1960).

Теория дифракции электронов и основные применения электронографии содержатся в монографиях Б. К. Вайнштейна «Структурная электронография» (АН СССР, 1956) и Р. Д. Хейденрейха «Основные принципы электронографии» (изд-во «Мир», 1968).

Теория нейтронографии изложена в монографии Д. Бэкона «Дифракция нейтронов», (ИЛ, 1957).

Прикладные методики и техника эксперимента описаны в сборнике «Рентгенография в физическом металловедении» (под ред. Ю. А. Багаряцкого), Metallurgizdat, 1961.

Сводки данных о кристаллических структурах систематически публикуются в изданиях *Strukturberichte* (работы 1913—1939 гг.) и *Structure Reports* (работы с 1942 г. по настоящее время).

Данные о структурах интерметаллидов имеются в справочнике А. Тейлора (A. Taylor, V. Kaegle, X-ray diffraction data, N. Y. 1963). Приведены структурные типы, базисы, периоды и пять-восемь самых интенсивных линий фазы. Фазы, встречающиеся в сталях, — в справочнике Н. Н. Матюшенко «Кристаллические структуры двойных соединений» (изд-во «Металлургия», 1969).

Карбиды, нитриды, бориды и силициды собраны в справочнике «Эталонные рентгенограммы твердых и тугоплавких сплавов» (под ред. Г. В. Самсонова), АН УССР, 1961. Приведены межплоскостные расстояния, интенсивности и индексы интерференции. Пять-восемь самых интенсивных линий дифракционной картины от неорганических веществ имеются в справочнике Fink's Inorganic diffraction data Index, составленном по материалам картотеки ASTM.

Исчерпывающие данные для спектрального анализа в рентгеновских лучах приведены в издании «Справочные таблицы по рентгеновской спектроскопии» (АН СССР, 1953), составленном Э. И. Вайнштейном и М. М. Кахана.



# АТЛАС



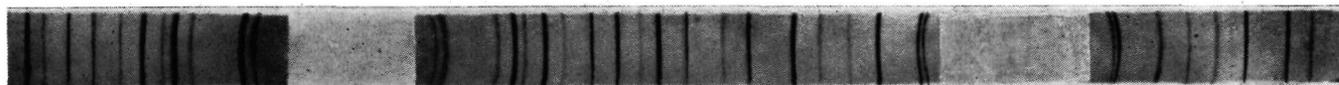
1. Рентгенограмма свинца (прямая съемка). Медное фильтрованное излучение;  $D_k = 57,3$  мм;  $\rho = 0,3$  мм



2. Рентгенограмма молибдена (асимметричная съемка). Кобальтовое неотфильтрованное излучение;  $D_k = 57,2$  мм;  $\rho = 0,4$  мм



3. Рентгенограмма рутения (прямая съемка). Медное фильтрованное излучение;  $D_k = 57,3$  мм;  $\rho = 0,3$  мм



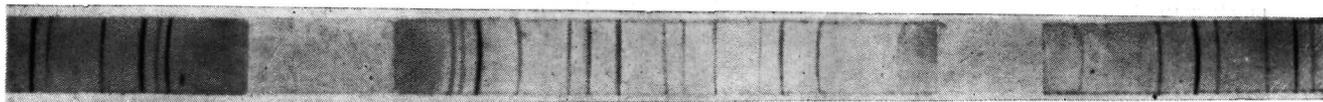
4. Рентгенограмма германия (асимметричная съемка). Медное неотфильтрованное излучение;  $D_k \approx 57,3$  мм;  $\rho = 0,2$  мм



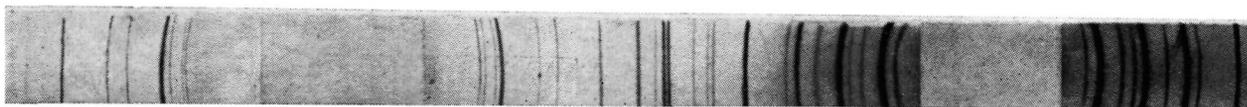
5. Рентгенограмма  $\sigma$ -фазы (прямая съемка). Хромовое неотфильтрованное излучение;  $D_k = 57,2$  мм;  $\rho = 0,3$  мм



6. Рентгенограмма сплава Mo+W+Si (прямая съемка). Хромовое неотфильтрованное излучение;  $D_k = 57,4$  мм;  $\rho = 0,3$  мм



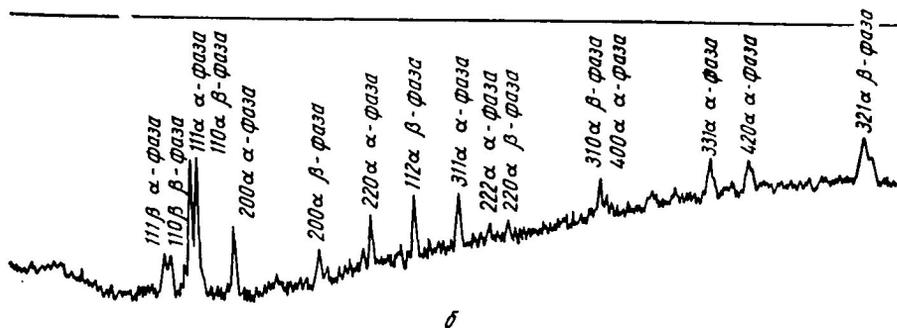
7. Рентгенограмма сложного феррита (асимметричная съемка). Железное неотфильтрованное излучение;  $D_k \approx 57,3$  мм;  $\rho = 0,2$  мм  
Рентгенограммы для фазового анализа

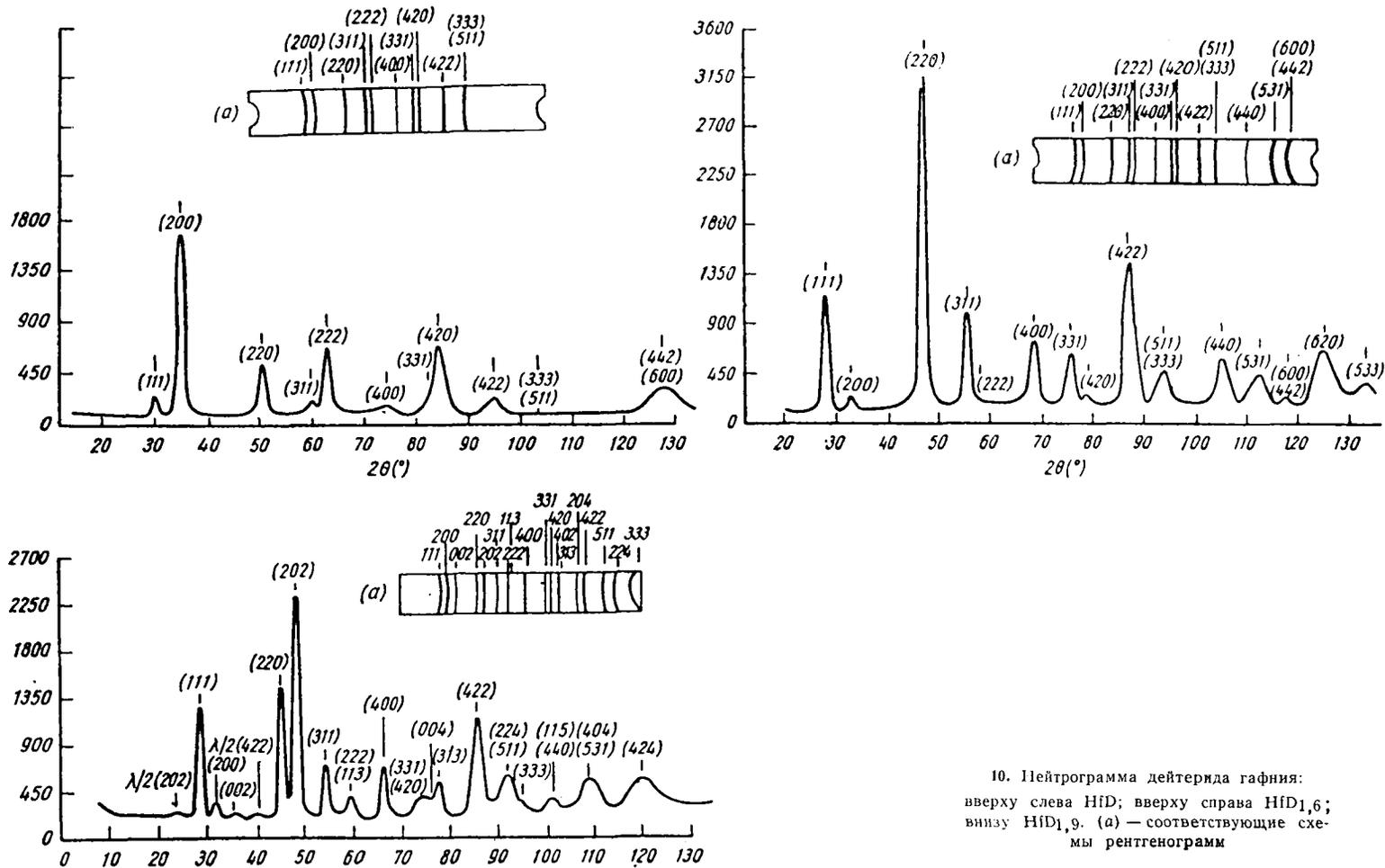


8. Рентгенограмма порошка карбидов вольфрама (асимметричная съемка) Кобальтовое неотфильтрованное излучение;  $D_k \approx 57,3$  мм;  $\rho = 0,3$  мм (для качественного анализа)



9. Рентгенограмма латуни (прямая съемка) и ее фотометрическая кривая в логарифмическом масштабе. Медное неотфильтрованное излучение;  $D_k = 57,3$  мм;  $\rho = 0,3$  мм (для количественного анализа)

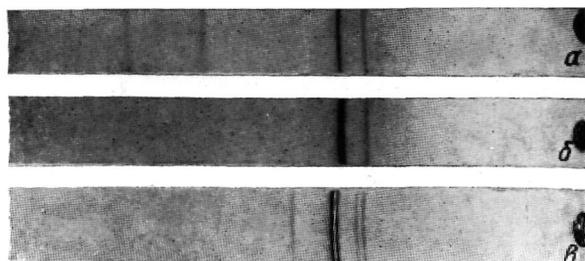
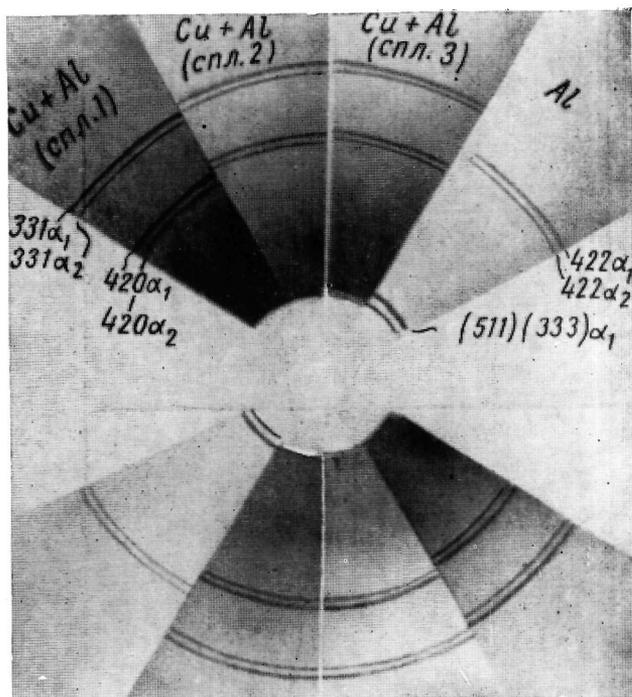




10. Нейтрограмма дейтерида гафния:  
 вверху слева  $\text{HfD}_{1,6}$ ; вверху справа  $\text{HfD}_{1,9}$ ;  
 внизу  $\text{HfD}_{1,9}$ . (a) — соответствующие схе-  
 мы рентгенограмм

11. Серия рентгенограмм алюминиевой бронзы (КРОС) и рентгенограмма алюминиевого эталона ( $\delta = -0,001$  мм) для построения границы растворимости сплава с различным содержанием алюминия:

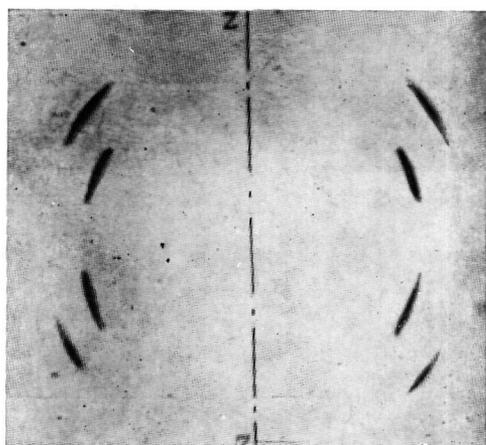
1 — 5,0% (вес.) Al; 2 — 8,25%; 3 — 12,4%, медное излучение

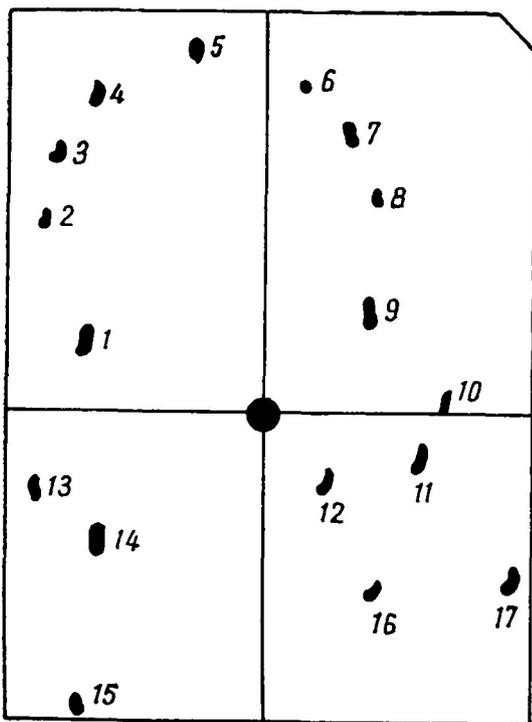


12. Серия рентгенограмм стали У12 для определения степени тетрагональности мартенсита (съемка от шлифа,  $d=35^\circ$ , хромовое неотфильтрованное излучение,  $D_k=57,3$  мм):

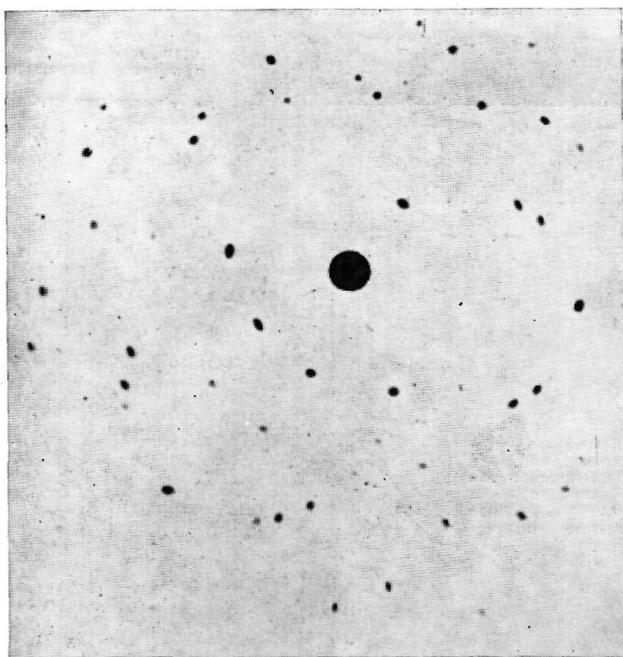
а — после нормализации; б — после закалки с  $800^\circ\text{C}$ ; в — после закалки с  $920^\circ\text{C}$

13. Текстураграмма алюминиевой проволоки на плоскую пленку на просвет для определения характера и рассеяния текстуры. Медное неотфильтрованное излучение



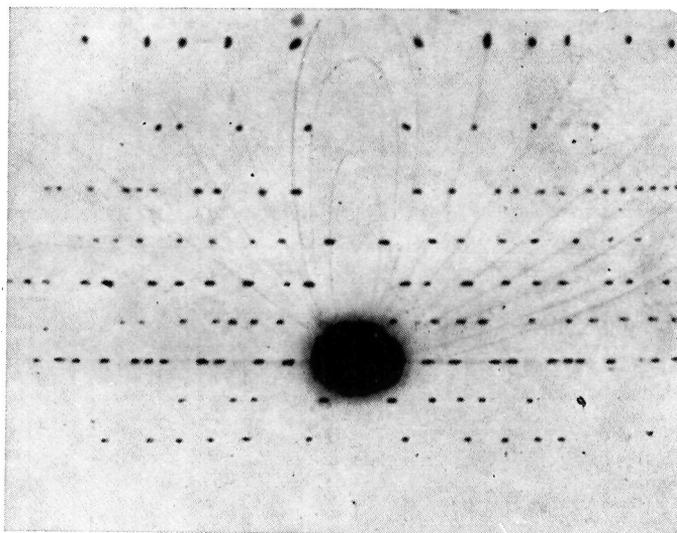
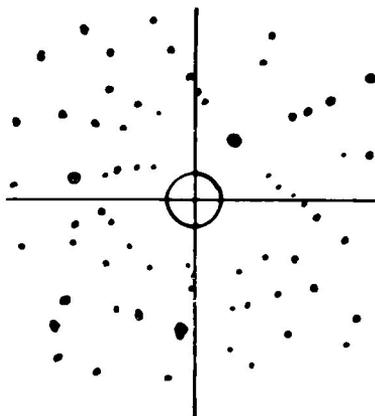


14. Лауэграмма монокристалла алюминия. Полихроматическое излучение;  $L=40,5$  мм



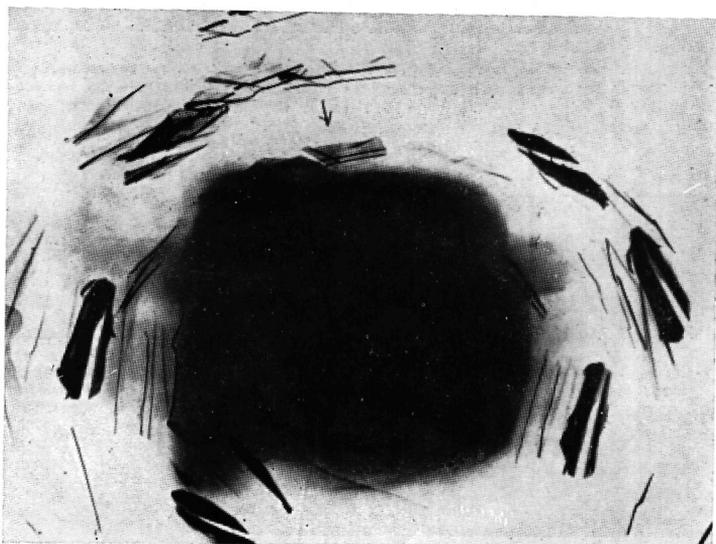
15. Лауэграмма монокристалла кремния. Полихроматическое излучение;  $L=40,5$  мм

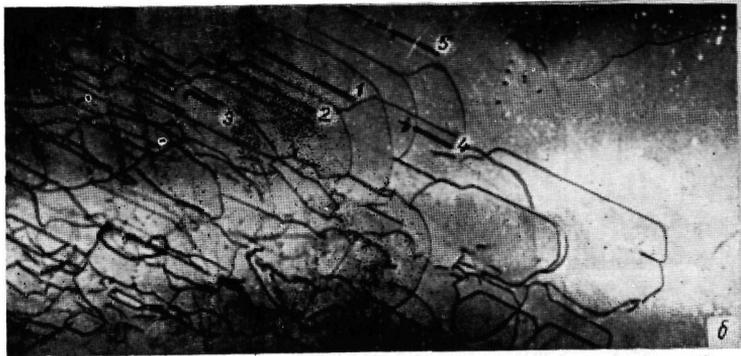
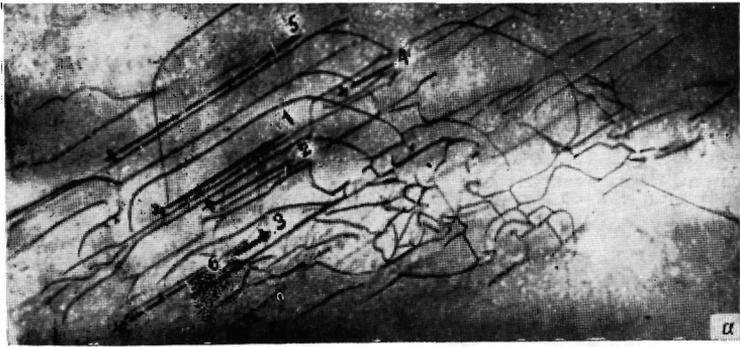
16. Эпиграмма крупного зерна меди. Полихроматическое излучение;  $L=30$  мм



17. Рентгенограмма вращения циркония по оси  $c$  для определения периода индентичности вдоль этой оси. Молибденовое излучение;  $D_k=85,95$  мм

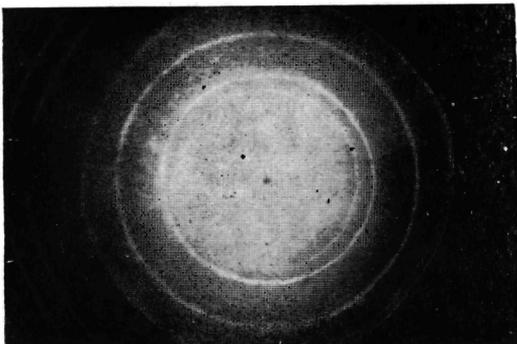
18. Топограмма рубина, снятая по методу Фудживара, для определения углов разориентировки субзерен и плотности дислокаций в малоугловых границах. Медное неотфильтрованное излучение;  $A=150$  мм;  $D=100$  мм;  $f_R=50$  мк;  $f_A=10$  мк





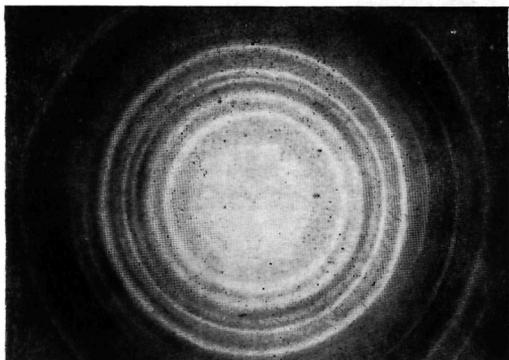
19. Топограммы, снятые с кристалла германия (толщина 1 мм) по методу Бормана для определения типа дислокаций. Медное излучение, плоскость среза (111), отражающие плоскости:

*a* —  $(\bar{2}02)$ ; *b* —  $(0\bar{2}2)$ ; *v* —  $(\bar{2}20)$

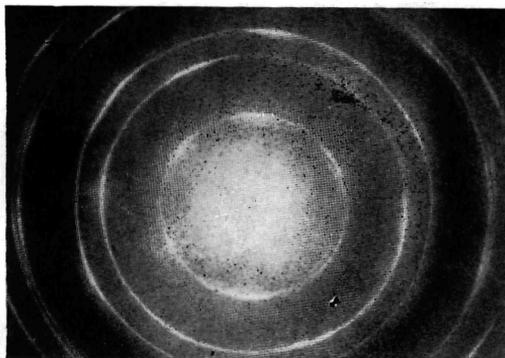


20. Электронограмма эталонного образца (дым окиси магния) для определения постоянной прибора (к электронограммам рис. 21 и 22)



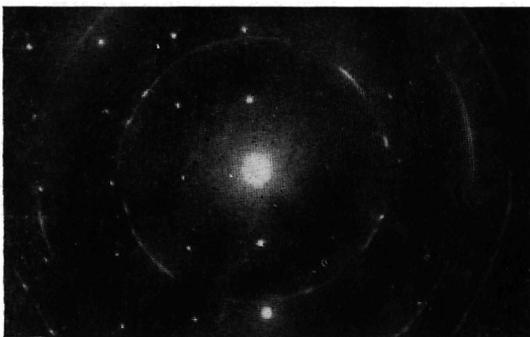


21. Электронограмма окисной пленки, отделенной от поверхности образца сплава, содержащего никель (основа), хром и алюминий. Определить фазовый состав и тип решетки. Для определения  $C$  использовать рис. 20



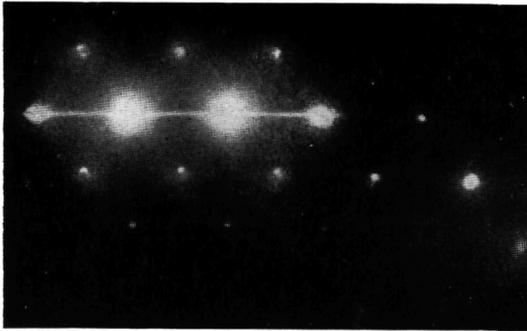
22. Электронограмма пленки золота, полученной конденсацией на скол слюды. Определить текстуру

23. Микроэлектронограмма частицы карбида в сильно деформированной фольге сплава, содержащего кобальт (основа), никель, железо, хром, молибден и углерод (структура матрицы г. ц. к., период решетки  $a = 3,58 \text{ \AA}$ )



24. Микроэлектронограмма участка фольги сплава  $\text{Co} + \text{Ni} + \text{Nb}$ . В матрице со структурой г. ц. к., имеются частицы выделений  $(\text{Co Ni})_3\text{Nb}$ , изоморфные матрице (со структурой тила  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ): сателлиты появляются за счет двойной дифракции. Определить различия периодов матрицы и выделения (структура матрицы г. ц. к., период решетки  $a = 3,54 \text{ \AA}$ )

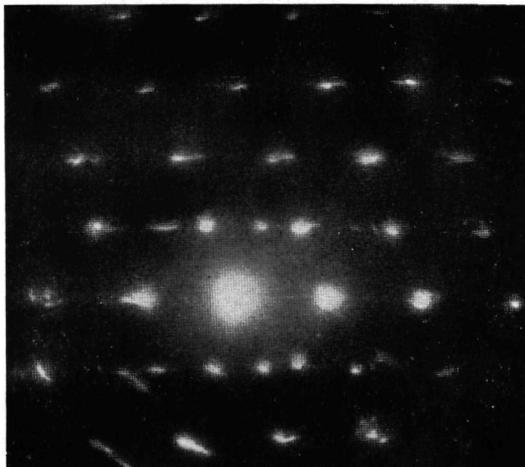
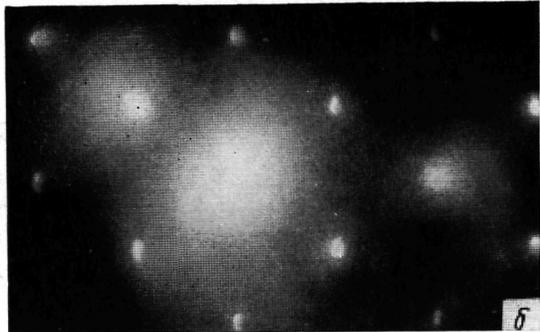
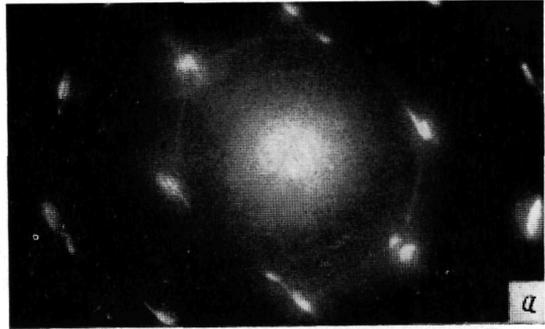




25. Микроэлектронграмма участка фольги сплава никель — 2% бериллия после кратковременного старения при 500° С. Определить ориентировку и форму зон Гинье — Престона

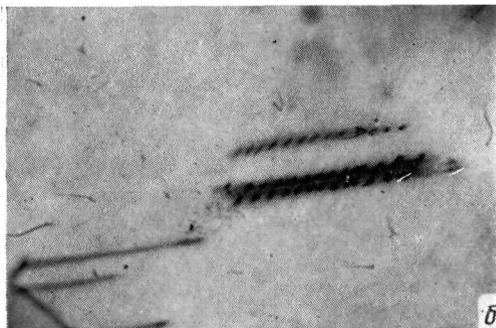
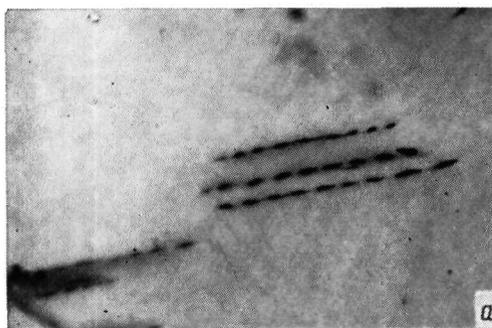
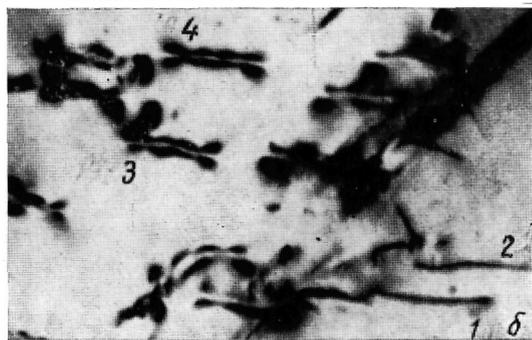
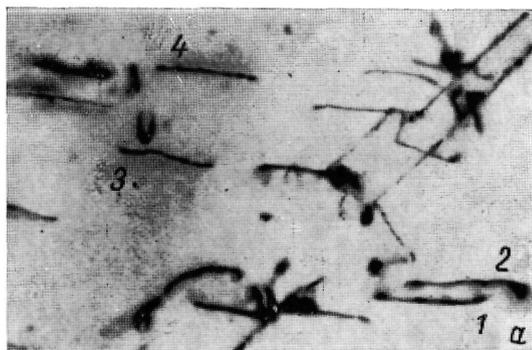
26. Микроэлектронграммы фольги сплава на основе  $\beta$ -Co:

*a* — сильно деформированный участок — прокатка с обжатием 70%. Указать особенности электроннограммы, вызванные дефектами упаковки; *b* — умеренно деформированный участок — обжатие 10%. Дефекты упаковки преимущественно одной системы, ориентированной наклонно к поверхности фольги. Провести индцирование, определить ориентацию плоскостей дефектов (структура г. ц. к., период решетки  $a=3,58 \text{ \AA}$ )

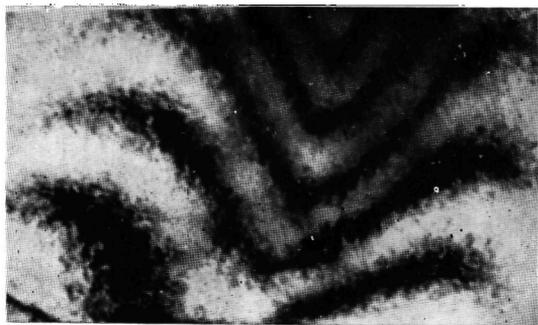


27. Микроэлектронграмма участка фольги сплава на основе  $\beta$ -кобальта, содержащего двойник деформации. Провести индцирование, найти индексы плоскости двойникового (структура г. ц. к., период решетки  $a=3,58 \text{ \AA}$ )

28. Изображение дислокации при разном знаке отклонения от вульф-брегговского положения. Сделать вывод о соотношении знаков дислокаций 1 и 2, объяснить вид изображения дислокаций 3 или 4. Сплав Fe+24% Cr.  $\times 60000$



29. Изменение изображения дислокаций при наклоне фольги сплава Fe+24% Cr. Сопоставить знаки наблюдаемых дислокаций.  $\times 60000$

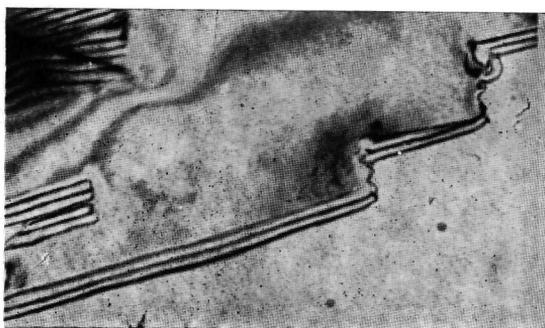


30. Толщинные контуры экстинкции в светлопольном изображении края фольги сплава на основе  $\alpha$ -железа. Образец близок к отражающему положению для (110). Оценить изменение толщины образца.  $\times 60000$

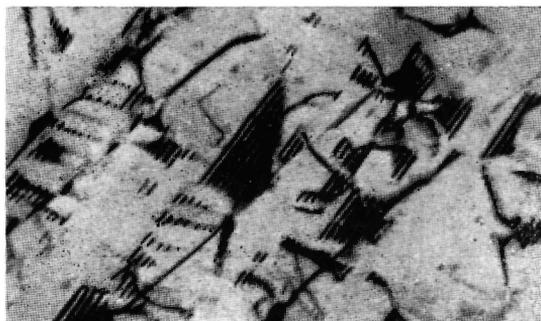


31. Изображение стыка зерен в фольге малоуглеродистой стали.  $\times 60000$

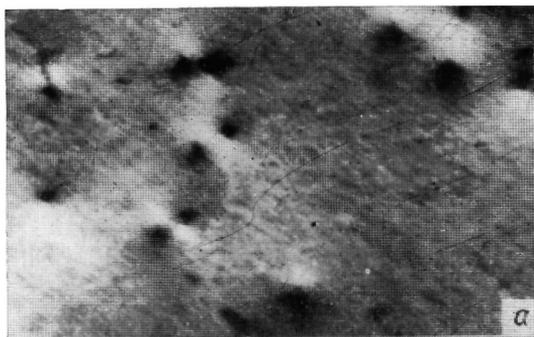
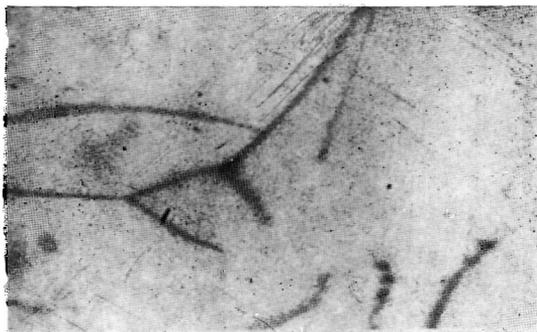
32. Изображение двойников в фольге сплава на основе  $\beta$ -кобальта.  $\times 60000$



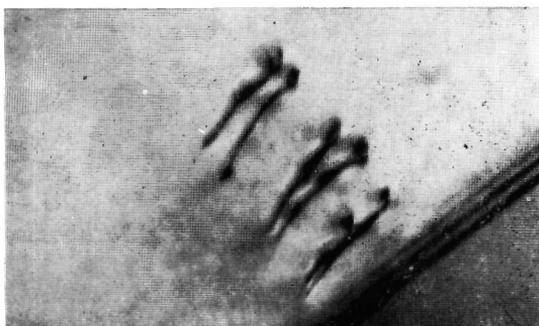
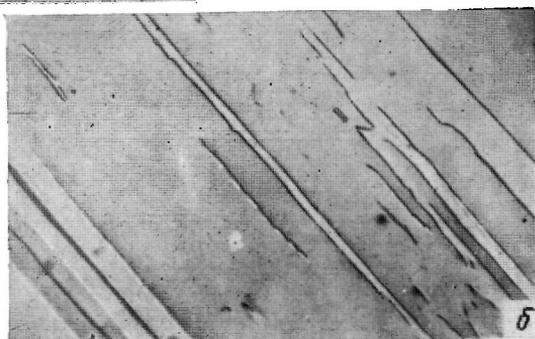
33. Изображение дислокационной структуры фольги сплава на основе  $\beta$ -кобальта после умеренной деформации (низкая энергия дефектов упаковки).  $\times 60000$



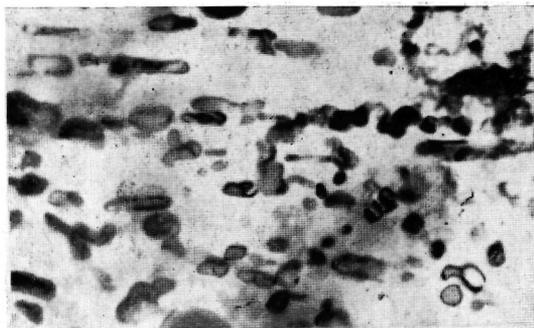
34. Изображение тройного растянутого узла дислокаций в фольге сплава на основе  $\beta$ -кобальта после слабой деформации. Оцените энергию дефекта упаковки.  $\times 60000$



35. Винтовые дислокации в фольге кремнистого железа, расположенные перпендикулярно поверхности фольги (110) (а) и расположенные параллельно ее поверхности (110) (б). Сопоставить микрофотографии по контрасту в изображениях дислокаций и областей между дислокациями, сделать вывод о соотношении знаков соседних дислокаций.  $\times 30000$

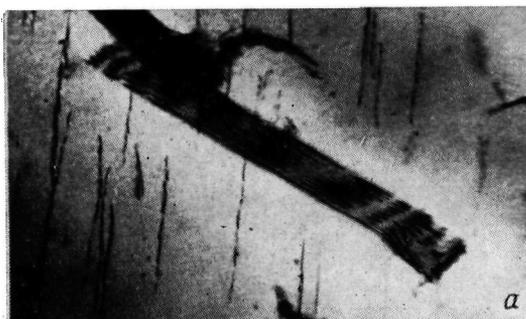
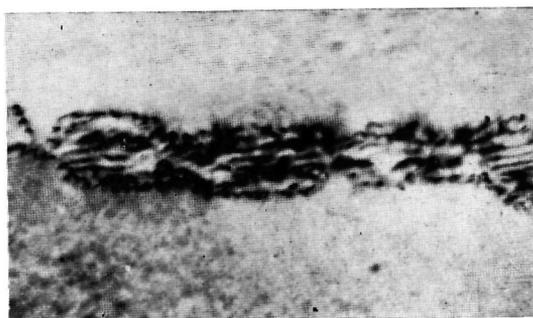


36. Упорядочивающийся сплав  $\text{Cu-Zn}$ . Скопление дислокаций у границы зерна. Сравните детали осциллирующего контраста соседних дислокаций, сделать вывод о соотношении их знаков.  $\times 60000$

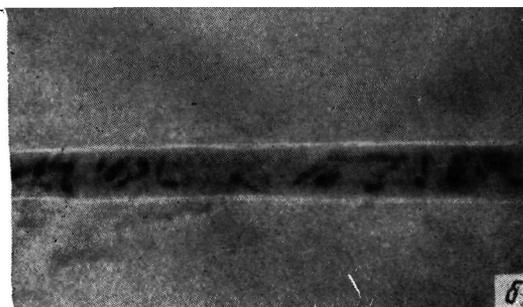


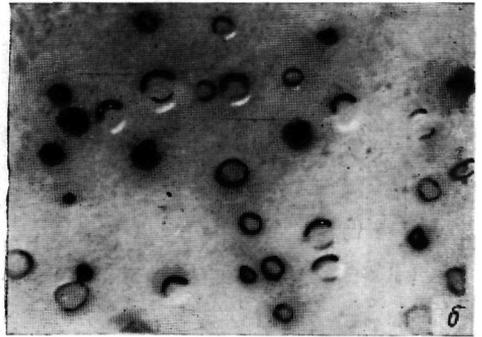
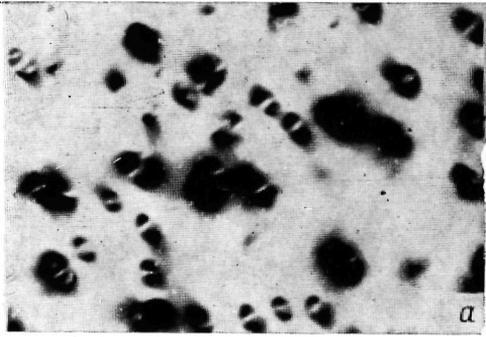
37. Некогерентные частицы карбида ( $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{C}$ ) в г. ц. к. матрице. Объяснить различия в яркости изображения отдельных частиц.  $\times 60000$

38. Частично когерентные выделения фазы со структурой типа  $\text{Fe}_3\text{Al}$  в о. ц. к. матрице сплава на железо-хромовой основе. Определить разницу периодов выделения и матрицы из картины муара — контраст за счет двойной дифракции; действующее отражение (110).  $\times 60000$

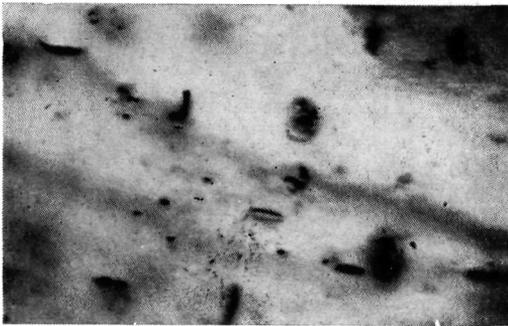


39. Плоские выделения нитрида типа  $\text{Cr}_2\text{N}$  в о. ц. к. матрице после кратковременного старения (а), после длительного старения при  $475^\circ\text{C}$  (б). Объяснить различия контраста.  $\times 60000$



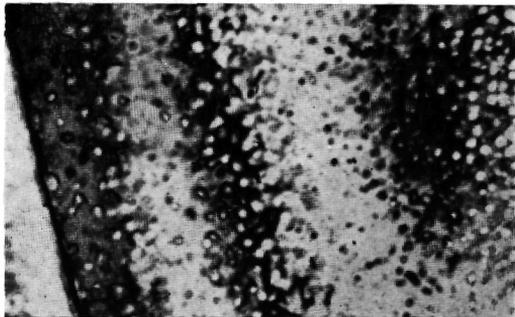


40. Деформационный контраст от равноосных когерентных включений: *a* — типа  $Fe_3Al$  в сплаве на основе  $\alpha$ -железа; действующее отражение (110); *b* — включения  $\gamma'$ -фазы  $Ni_3(Ti, Al)$  в сплаве на никелевой основе отражение (111). Оценить степень расстройки решеток матрицы и выделений.  $\times 60000$



41. Деформационный контраст от плоских частиц, изоморфных матрице (выделение метастабильного карбида в техническом железе). Найти детали изображения, подтверждающие этот вывод

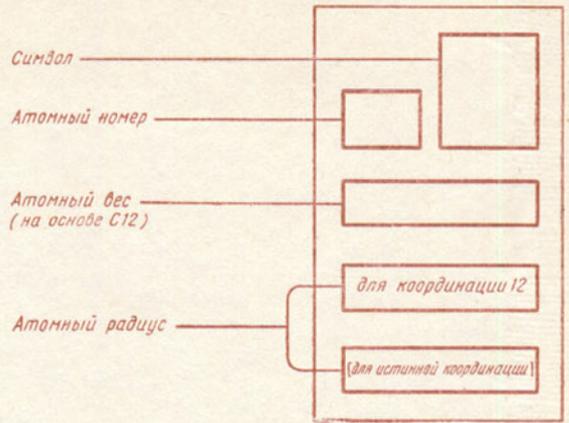
42. Выделения фазы типа  $Fe_3Al$  в железо-хромистом сплаве при незначительной разнице периодов. Объяснить природу контраста.  $\times 60000$







АТОМНЫЕ ВЕСА И АТОМНЫЕ РАДИУСЫ



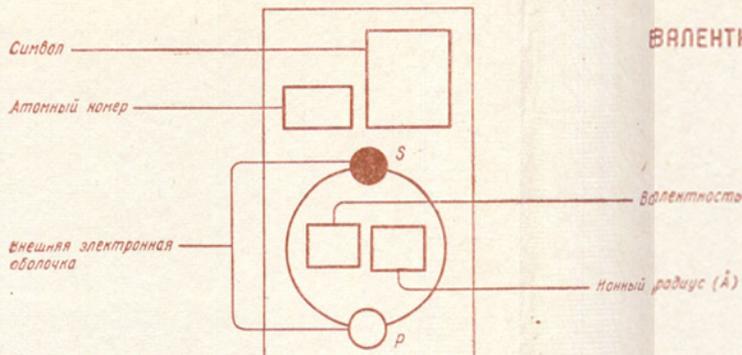
2 He  
4,0026

IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	0
5 B 10,811 0,97	6 C 12,01115 0,77	7 N 14,0067 0,71	8 O 15,9994 0,60	9 F 18,9984	10 Ne 20,179 1,60
13 Al 26,9815 1,43	14 Si 28,086 [1,17]	15 P 30,9738 [1,09]	16 S 32,064 [1,04]	17 Cl 35,453 [1,07]	18 Ar 39,948 1,92
31 Ga 69,72 1,22	32 Ge 72,59 1,39	33 As 74,9216 [1,25]	34 Se 78,96 [1,16]	35 Br 79,904 [1,19]	36 Kr 83,80 1,97
49 In 114,82 1,57	50 Sn 118,69 1,58	51 Sb 121,75 1,61	52 Te 127,60 [1,43]	53 I 126,9044 [1,36]	54 Xe 131,30 2,18
81 Tl 204,37 1,72	82 Pb 207,19 1,75	83 Bi 208,980 1,82	84 Po 210 [1,40]	85 At 210	86 Rn 222
66 Dy 162,50 1,77	67 Ho 164,930 1,76	68 Er 167,26 1,75	69 Tm 168,934 1,74	70 Yb 173,04 1,93	71 Lu 174,97 1,73
98 Cf 251,08 1,85	99 Es 252,083 1,86	100 Fm 253,043 1,87	101 Md 258,10 1,90	102 No 259,10 1,91	103 Lw 262,10 1,92

1	1H 1,00797 0,46	Ia	IIa
2	3 Li 6,939 1,57	4 Be 9,0122 1,13	
3	11 Na 22,9898 1,92	12 Mg 24,305 1,60	
4	19 K 39,102 2,38	20 Ca 40,08 1,97	
5	37 Rb 85,47 2,51	38 Sr 87,62 2,15	
6	55 Cs 132,905 2,70	56 Ba 137,34 2,24	
7	87 Fr 223,018 2,48	88 Ra 226,025 2,26	

IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII	IB	IIb
21 Sc 44,956 1,62	22 Ti 47,90 1,47	23 V 50,942 1,36	24 Cr 51,996 1,28	25 Mn 54,9380 [1,12]	26 Fe 55,847 1,28	27 Co 58,9332 1,25	28 Ni 58,71 1,25
39 Y 88,905 1,81	40 Zr 91,22 1,60	41 Nb 92,906 1,47	42 Mo 95,94 1,40	43 Tc 99	44 Ru 101,07 1,34	45 Rh 102,905 1,34	46 Pd 106,4 1,37
57 La 138,91 1,87	72 Hf 178,49 1,59	73 Ta 180,948 1,47	74 W 183,85 1,41	75 Re 186,2 1,38	76 Os 190,2 1,35	77 Ir 192,2 1,35	78 Pt 195,09 1,38
89 Ac 227,033 1,88	57 La 138,91 1,87	58 Ce 140,12 1,82	59 Pr 140,907 1,83	60 Nd 144,24 1,82	61 Pm 144,9126 1,83	62 Sm 150,35 1,85	63 Eu 151,96 2,04
	89 Ac 227,033 1,88	90 Th 232,038 1,80	91 Pa 231,036 1,81	92 U 238,03 [1,38]	93 Np 237,048 1,84	94 Pu 244,064 1,87	95 Am 243,061 1,88
		96 Cm 247,070 1,90	97 Bk 247,070 1,91	98 Cf 251,08 1,92	99 Es 252,083 1,93	100 Fm 253,043 1,94	101 Md 258,10 1,97

# ВАЛЕНТНОСТЬ И ИОННЫЕ РАДИУСЫ



Ia    IIa



IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	α
5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar

IIIa    IVa    Va    VIa    VIIa    VIII    Ib    IIb

19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
------	-------	-------	-------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
-------	-------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	------	-------

55 Cs	56 Ba	57	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
-------	-------	----	-------	-------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

87 Fr	88 Ra	71	89	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
-------	-------	----	----	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

103	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw
-----	-------	-------	-------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	--------	--------	--------	--------