

**Государственный технологический университет  
“Московский институт стали и сплавов”**

---

**Дисциплина**

**«ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ»**

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

Автор: проф. А.Н. Иванов

Москва, 2008 год

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1.	Лабораторная работа №5 «Рентгеновский фазовый анализ с применением ЭВМ».	3
5.1.	Теоретическое введение.	3
5.2.	Качественный фазовый анализ.	5
5.3.	Количественный фазовый анализ.	10
5.4.	Контрольные вопросы.	12

## **Лабораторная работа №5 «Рентгеновский фазовый анализ с применением ЭВМ».**

Цель работы: освоить методику применения компьютерных программ для автоматизированного рентгеновского фазового анализа и определить с их помощью фазовый состав образца.

### **5.1. Теоретическое введение.**

Результатом рентгеновского фазового анализа является определение того, какие фазы присутствуют в образце (*качественный фазовый анализ*) и какова их объемная доля (*количественный фазовый анализ*).

Дифракционный спектр (ДС) многофазного образца – это суперпозиция ДС присутствующих фаз, а интенсивность линий ДС каждой фазы пропорциональна ее объемной доле. Если ДС фазы, заданный в виде набора межплоскостных расстояний  $d/n$  и относительной интенсивности  $I$  линий, известен (имеется в банке фаз, например, в картотеке **ICDD** – the **I**nternational **C**entre for **D**iffraction **D**ata, содержащем около 200 000 неорганических фаз), то задача качественного фазового анализа – сопоставить все линии ДС образца (в виде  $d/n - I$ ) линиям ДС соответствующих фаз из банка. Такая задача, в принципе, решается всегда, т.к. ДС каждой фазы (набор  $d/n - I$ ) уникален.

Однако, есть фазы, ДС которых настолько близки, что, с учетом экспериментальных погрешностей определения  $d/n$ , трудно различимы (например, Mo и W, Fe и Cr, Ag и Al, С-графит и гексагональный BN). Кроме того, некоторые линии ДС фаз в многофазном образце могут частично перекрываться из-за близости  $d/n$  и уширения, обусловленного субструктурой фаз (дисперсность блоков и микродеформации решетки). Поэтому в общем случае корректный фазовый анализ возможен только при знании элементного состава пробы и (желательно) ее микроструктуры (позволяет примерно установить число фаз и их морфологию), и обработки.

Более того, даже в этом случае определение «вручную» присутствующих фаз (отбор наиболее вероятных фаз из нескольких сотен возможных) является очень сложной процедурой. Поэтому в настоящее время для проведения качественного фазового анализа применяют компьютерные программы, которые имеют пополняемые банки ДС фаз.

Качественный фазовый анализ заключается в нахождении всех фаз, при этом суперпозиция ДС отдельных фаз должна давать экспериментальный спектр:

$$\Phi = \sum_{\alpha} v_{\alpha} \cdot f_{\alpha} ,$$

где  $v_{\alpha}$  – объемная доля фазы;  $f_{\alpha}$  – ДС фазы  $\alpha$ ;  $\Phi$  – экспериментальный ДС. Вероятно, в сложных случаях эта задача имеет не единственное решение, поэтому для обеспечения однозначности решения необходимо добиться полного описания экспериментального спектра минимальным числом фаз. Еще одной проблемой при фазовом анализе является определение фазы,

присутствующей в образце в малом количестве, т.к. она представлена в ДС только 1 – 2 наиболее сильными линиями.

Качественный анализ считается проведенным успешно, если все линии ДС образца атрибутированы, т.е. сопоставлены (с учетом относительной интенсивности) определенным линиям ДС фаз. «Свободными» могут остаться лишь 1 – 2 наиболее слабые линии экспериментального ДС.

Количественный фазовый анализ проводится после качественного. Интенсивность линий  $HKL$  каждой фазы зависит от ее структуры ( $I_{теор}$ ) коэффициента линейного ослабления излучения в образце  $\langle \mu \rangle$  и объемной доли фазы  $V_\alpha$ , т.е.:

$$I_{\alpha HKL} \sim I_{теор} \frac{1}{\langle \mu \rangle} V_\alpha$$

Количественный фазовый анализ, в принципе, может проводиться по интенсивности наиболее сильной («аналитической») линии каждой фазы. Существуют несколько методов такого анализа (см. конспект лекции 1.2). Наиболее точным и универсальным является метод подгонки модельного спектра, составленного из ДС присутствующих фаз, к экспериментальному ДС. Детально этот метод будет рассмотрен ниже.

#### Основные проблемы при качественном фазовом анализе

- Отсутствие ДС фазы в банке. В таких случаях рекомендуется провести поиск по системам с химическими аналогами.
- При широкой области гомогенности фаза может быть не найдена, даже если ее ДС есть в банке. Это происходит потому, что в банке значения  $d/n$  приводятся для определенного состава, но при широкой области гомогенности периоды, а значит и  $d/n$ , могут меняться в очень широком интервале значений.
- Наложение линий разных фаз может представлять проблему, если у какой-либо фазы нет ни одной «изолированной» (не перекрывающейся с линиями других фаз) сильной линии. При слабой текстуре эта проблема, в принципе, решается подгонкой спектров при количественном фазовом анализе, суммирующей ДС фаз с определенными весами.
- Сложность идентификации «последней» фазы (т.е. фазы с малой объемной долей) связана с неоднозначностью идентификации фазы по одной – двум линиям. В этом случае помочь может только анализ серии образцов с различным содержанием фаз. Возможно, что среди такой серии образцов могут оказаться образцы с бо́льшим содержанием искомой фазы, что позволит провести ее идентификацию в этом и в остальных образцах серии.
- Наличие текстуры или крупнозернистость образца – серьезная проблема для фазового анализа, т.к. оба фактора изменяют относительные интенсивности линий ДС фазы.

#### Подготовке образцов для фазового анализа.

Цель подготовки – устранить или уменьшить все причины, осложняющие качественный анализ и вносящие систематические ошибки в количественный.

*Образец должен:*

- быть мелкозернистым (порошковые образцы лучше максимально измельчать);
- быть однородным по объему (нет изменения текстуры, напряженного состояния, фазового состава и т.п. по глубине);
- не иметь текстуры или быть слаботекстурованным. Порошковые образцы могут приобретать текстуру в процессе подготовки при неравноосной форме порошинок. Чтобы избежать такой текстуры, лучше при приготовлении образцов применять просеивание порошка через сито;
- иметь достаточно гладкую поверхность (слабый рельеф), особенно при больших значениях  $\mu$ .

### **Практическая часть.**

#### **5.2. Качественный фазовый анализ.**

Рассмотрим проведение автоматизированного фазового анализа с использованием программы PHAN пакета программ компьютерного анализа ДС поликристаллических образцов, имеющегося на кафедре физического материаловедения. Банк программы PHAN содержит около 200 000 фаз и постоянно пополняется. Анализируемый образец – режущая пластина из твердого сплава Т15К6, прошедшая после изготовления дополнительную высокотемпературную обработку.

##### **1. Подготовка экспериментального ДС для автоматизированного отбора фаз.**

Кроме собственно ДС, в программу необходимо ввести файл с отобранными линиями. Отбор проходит в автоматическом режиме с помощью подпрограммы F8 программы OUTSET и «утверждается» пользователем путем отмены отобранных компьютером линий или добавления новых. На рис.5.1 показан экспериментальный ДС и часть этого спектра с отобранными линиями. Отобранные для анализа линии выводятся в файле с расширением «LIN» в виде таблицы (табл. 5.1). Перед таблицей распечатывается шапка спектра в виде названия файла с ДС и условий съемки.

Таблица 5.1

№ лин	$2\theta$ , гр.	Высота, имп.	Ширина, гр.	$d/n$ , Å	$I_{отн}$ , %
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					
13					
14					
15					
16					
17					
18					
19					

## 2. Предварительный отбор фаз из банка (программа PHAN).

После ввода экспериментального ДС и файла с отобранными линиями программа в автоматическом режиме осуществляет предварительный отбор фаз с помощью **четырёх последовательных** критериев (к следующему критерию «допускаются» фазы, прошедшие отбор по предыдущему).

**Критерий 1.** *Элементный состав образца* - рассматриваются только те фазы из банка, в состав которых входят какие-либо из заданных элементов.

**Критерий 2.** *Пороговая интенсивность  $B$  зачетных линий фазы и окно допуска  $\Delta d = Cd^n$* . Обычная точность измерения  $d$  на дифрактометре соответствует коэффициенту  $C \sim 0,003$ , а  $n$ , как правило, равно 2.

На первом этапе отбора среди фаз, удовлетворяющих заданному элементному составу, отбираются те, у которых линии с относительной интенсивностью  $\geq B\%$  имеют в пределах окна допуска  $\pm \Delta d$  линию сколь угодно малой интенсивности в экспериментальном ДС.

Другими словами, все линии некоторой фазы, относительная интенсивность которых выше порога  $B$ , должны совпадать (с учетом ширины окна) с линиями в экспериментальном спектре, иначе эта фаза не отбирается программой. При повышении порога  $B$  и величины  $\Delta d$  условия поиска смягчаются, что приводит к увеличению числа фаз, отобранных в соответствии с этим критерием на этапе предварительного отбора.

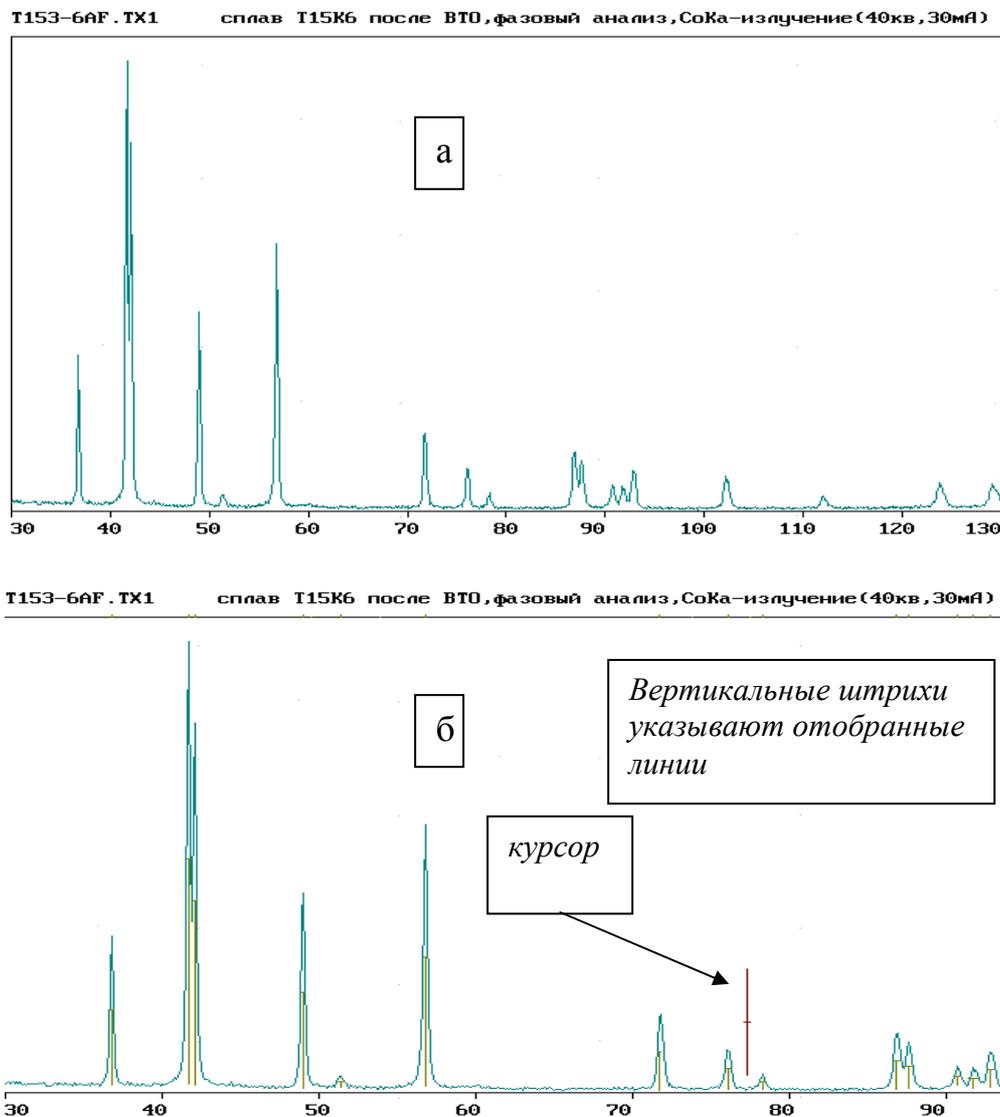


Рисунок 5.1 – Экспериментальный ДС (а) и его часть с указанием отобранных линий (б).

**Критерий 3.** Допустимый коэффициент ослабления экспериментальных линий  $R$ .

Это означает, что будут отобраны только те фазы, прошедшие отбор по критериям 1 и 2, у которых линии с относительной интенсивностью  $P\%$  попадают на линии в экспериментальном спектре с относительной интенсивностью больше  $P/R\%$ . Таким образом можно отсеять фазы, у которых сильные линии спектра попадают на слабые экспериментальные отражения и

присутствие которых в данном образце маловероятно (это справедливо при отсутствие текстуры). Для «смягчения» условий отбора и увеличения числа отбираемых фаз параметр  $R$  следует повышать.

**Критерий 4.** Величина полного и локального перекрытий экспериментального ДС и ДС фазы. Величина  $S_l$  указывает, насколько совпадают спектр фазы и экспериментальный спектр. Степень полного перекрытия  $S_l$  показывает вклад спектра фазы в экспериментальный спектр. Т.е. если экспериментальный спектр и спектр фазы совпадают почти полностью (однофазный образец), то и локальное и полное перекрытия близки к 1. А если образец многофазный, то для спектра каждой фазы степень локального перекрытия будет близка к единице, а степень полного перекрытия будет зависеть от объема фазы в образце.

Для многофазного образца  $S_l < S_l$ . Уменьшение величин  $S_l$  и  $S_l$  смягчает условия предварительного отбора фаз из банка.

### 3. Окончательный отбор фаз из банка.

Его проводит оператор (пользователь) из фаз, отобранных на предварительном этапе. На экране монитора, на фоне ДС образца появляется ДС спектр каждой фазы в виде штрих-диаграммы (угол штриха соответствует  $d/n$ , а высота – интенсивности). Фазы появляются в порядке убывания величины перекрытия, т.е. вероятности присутствия фазы в образце. При проведении окончательного отбора следует помнить, что число отбираемых фаз должно быть минимально необходимым для описания всех линий экспериментального ДС. После окончания отбора следует записать в таблицу значения критериев отбора (табл. 5.2).

*Критерии предварительного отбора фаз из банка. Таблица 5.2.*

Элементы	$B, \%$	$C$	$n$	$R$	$S_l$	$S_t$

### 4. Печать результатов качественного фазового анализа.

Вывод результатов анализа осуществляется в виде таблицы (табл.5.3), в которой каждой линии экспериментального ДС (табл.5.1) сопоставлены линии ДС соответствующих фаз из банка программы PHAN.

*Результаты качественного фазового анализа*      Таблица 5.3

Имя файла со спектром: \_\_\_\_\_  
 Маркировка: \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_-излучение (40кВ, 30мА)

Отобранная фаза	Источник	Абс. инт.	Номер
-----------------	----------	-----------	-------

Полуширина окна допуска  $\Delta D = C \cdot D^N$  ,  $D = d/n$  (анг.) ,  $C =$  \_\_\_\_\_ ,  $N =$  \_\_\_\_\_

Эксперимент (излучение Co) Банк

Лин.	2*ТЕТА	d/n	Инт.	Фаза		d/n	Инт.
------	--------	-----	------	------	--	-----	------



### 5.3. Количественный фазовый анализ.

Его проводят после качественного с помощью программы PHAN% методом подгонки модельного ДС к экспериментальному. При этом используется специальный банк, составленный по результатам качественного фазового анализа. В этом банке помещаются ДС фаз, рассчитанные с помощью программы SPECTRUM по кристаллохимическим параметрам найденных фаз. Эти данные берут из банка программы PHAN. Составить банк для количественного фазового анализа возможно и путем «заимствования» из банка программы PHAN. Однако, расчет ДС фазы для конкретных экспериментальных условий (излучение, наличие и расположение монохроматора, диапазон углов дифракции) является предпочтительным, т.к. относительная интенсивность линий ДС фазы зависит как от ее кристаллической структуры, так и от перечисленных экспериментальных условий. А модельный спектр для подгонки строится с учетом интенсивности линий ДС каждой фазы, и, следовательно, результат анализа зависит от точности значений относительной интенсивности.

В табл.5.4 приведены значения кристаллохимических параметров фаз, использованные для создания банка программы PHAN%.

*Кристаллохимические параметры фаз.*

Таблица 5.4.

Фаза	Сингония	Простр. Группа	Структурный тип	Код Пирсона	Периоды решетки, Å

При подгонке варьируются параметры модельного ДС. Часть из них меняется обязательно (объемные доли фаз и параметры фона), а другие могут быть оставлены пользователем неизменными в ходе подгонки для выбранных (или всех) фаз. Это – периоды решетки, параметры субструктуры и инструментальные параметры съемки.

Подгонка ведется до достижения минимального рассогласования модельного и экспериментального спектров, которое определяется в виде:

$$U(A_{\alpha}, D_{\alpha}, \epsilon_{\alpha}, a_{\alpha k}, B_k, \sigma_0, x_0, t, z) = \sum \frac{1}{N_i} \cdot \left[ N_i - \sum_{\alpha} A_{\alpha} \cdot \varphi_{\alpha}(x_i) - \sum_k B_k \cdot P_k(x_i) \right]^2$$

где  $\alpha$  – номер кристаллической фазы,  $\varphi_{\alpha}$  – интенсивность ДС фазы в точке  $x_i$ ,  $A_{\alpha}$  – коэффициент, пропорциональный объемной доле фазы,  $N_i$  – импульсы (количество зарегистрированных квантов) в  $i$ -той точке съемки

экспериментального спектра,  $B_k$  – коэффициенты фона,  $P_k$  – полиномы Лежандра при переводе всего интервала съемки к интервалу  $[-1, 1]$ ;  $a_k$  – параметры решетки фазы. Если до подгонки ввести еще и дифракционный спектр эталона, то при расчете подгоняются  $D_\alpha$  и  $\epsilon_\alpha$  – размер (диаметр) блока и среднеквадратичная микродеформация решетки фазы.

Дополнительные подгоночные параметры, которые приводят к угловой зависимости положения центра тяжести линий: параметр геометрического уширения  $\sigma_0$ , ноль счетчика, или центр тяжести прямого пучка на рабочих щелях  $x_0$ , отклонение поверхности образца от оси гониометра  $t$  и глубина проникновения излучения в образец  $z$ . После достижения минимума рассогласования модельного спектра (сумма спектров фаз) и экспериментального программа выводит на печать значения всех параметров, соответствующих минимуму, для каждой фазы.

Кроме результатов собственно количественного фазового анализа, в документе, выводимом на печать, рассчитывается элементный состав для полученного фазового, исходя из заявленной в банке химической формулы фазы. Эти данные не могут, естественно, заменить традиционный элементный анализ, но, в сочетании с ним, позволяют провести верификацию результатов количественного фазового анализа.

По окончании подгонки программа сообщает результат количественного анализа в виде, показанном табл. 5.5.

*Результаты количественного фазового анализа. Таблица 5.5*

Имя файла со спектром: \_\_\_\_\_

Маркировка: \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_-излучение (40кВ, 30мА)

Излучение \_\_\_\_\_ Длина волны излучения \_\_\_\_\_ (анг.) \_\_\_\_\_

Интервал и шаг съемки по  $2*\theta$  (град.): \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_

Число точек съемки \_\_\_\_\_

Экспозиция на точку съемки (сек.) \_\_\_\_\_

Максимум спектра (имп.) \_\_\_\_\_

Минимум спектра (имп.) \_\_\_\_\_

Минимум квадратичной формы \_\_\_\_\_

Значение минимума при адекватности модели \_\_\_\_\_

В предположении дисперсной смеси фаз ( $MU*D \ll 1, D$  – размер включений):

Фаза \_\_\_\_\_ Объемная доля, % \_\_\_\_\_ Весовая доля, % \_\_\_\_\_

Химический состав образца:

	C	Ti	W	Co
at%	-----	-----	-----	-----
wt%	-----	-----	-----	-----

Результаты подгонки можно оценить, сопоставив визуально модельный и экспериментальный спектры, рис.5.2.

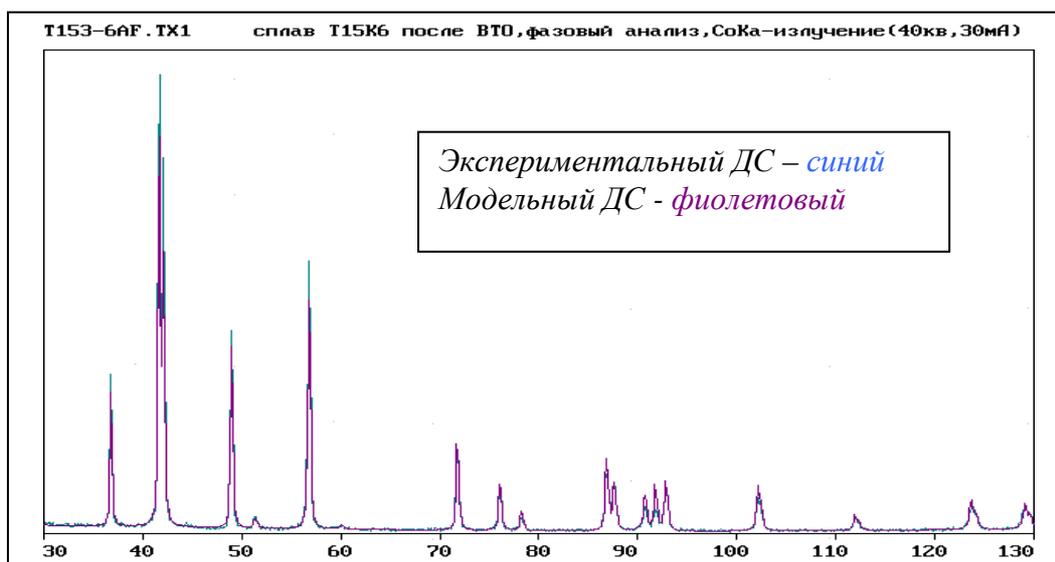


Рисунок 5.2 – Результат подгонки спектров

Если в какой либо фазе имеется текстура, то при подгонке возможен ее учет с помощью вычисления полюсной плотности  $P_{hkl}$ . Значения полученной полюсной плотности для любых плоскостей ( $hkl$ ) можно просмотреть на экране монитора. Учет влияния текстуры в фазе будет успешным, если текстура не острая (рассеяние в текстурном максимуме более  $15^\circ$ ), а в экспериментальном ДС есть 3 или более линий данной фазы.

Учет влияния текстуры в WC и TiC в приводимом примере уменьшил величину минимума квадратичной формы (табл.1.5) до 2200. Значения рассчитанной полюсной плотности  $P_{hkl}$  приведены в табл.1.6.

Значения  $P_{hkl}$  для основных плоскостей. Таблица 5.6

Фаза	$P_{hkl}$
WC	
TiC	

Как видно из приведенных данных, текстура в обеих фазах слабая.

Следует помнить, что число варьируемых параметров каждой группы (первая группа меняет угловое положение линий, вторая – их ширину, третья – интенсивность) не должно превосходить числа линий фазы в экспериментальном ДС.

#### 5.4. Контрольные вопросы.

1. Как подготовить образец для фазового анализа?

2. В каком диапазоне углов дифракции  $2\theta$  регистрируется дифракционный спектр образца для фазового анализа? Как подготовить полученный спектр для автоматизированного анализа в программе PHAN?
3. С чем связано требование к точности определения  $d/n$ ?
4. Какая информация содержится в банке фаз программы PHAN о каждой фазе?
5. Каковы критерии предварительного отбора фаз из банка (PHAN)? Как «смягчить» условия отбора?
6. Перечислите параметры подгонки спектров в программе PHAN% и их влияние на линии модельного спектра (угловое положение, ширина, интенсивность)?
7. Какие из перечисленных в ответе на вопрос №6 параметров обязательно варьируются при подгонке модельного ДС к экспериментальному?
8. Чем определяется максимально возможное количество подгоняемых параметров?
9. Как можно верифицировать результаты анализа?
10. Почему усложняется проведение фазового анализа образца, в котором есть текстура?
11. Каковы систематические погрешности при количественном фазовом анализе? Можно ли их устранить, не изменяя состояние образца?