

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИФВТ


Лопатин В.В.
« » 2010 г.

И.А. Курзина, А.Ю. Годымчук, А.А. Качаев

Рентгенофазовый анализ нанопорошков

Методические указания к выполнению лабораторной работы
по курсу «Отрасли nanoиндустрии. Области применения
наноматериалов» для магистрантов, обучающихся по направлению
150600 «Материаловедение и технология новых материалов»

Издательство
Томского политехнического университета
2010

УДК 621.762:620.18(076.5)

ББК 34.39:22.344я73

Курзина И.А.

К93 Рентгенофазовый анализ нанопорошков. Методические указания к выполнению лабораторной работы по курсу «Отрасли nanoиндустрии. Области применения наноматериалов» для магистрантов, обучающихся по направлению 150600 «Материаловедение и технология новых материалов» / сост. Курзина И.А., Годымчук А.Ю., Качаев А.А. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 14 с.

УДК 621.762:620.18(076.5)

ББК 34.39:22.344я73

Методические указания рассмотрены и рекомендованы методическим советом кафедры наноматериалов и нанотехнологий ИФВТ

« _____ » _____ 2010 г.

Заведующий кафедрой, д.т.н.


_____ О.Л. Хасанов

Председатель учебно-методической комиссии


_____ Г.В. Лямина

Рецензент

профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологий ТПУ,
доктор физико-математических наук

Иванов Ю.Ф.

© Курзина И.А. 2010

© Томский политехнический университет, 2010

© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2010

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ НАНОПОРОШКОВ

Цель работы: приобретение студентом навыков определения фазового состава нанопорошков с помощью рентгенофазового анализа.

Задачи работы:

- получить представление об основах рентгенофазового анализа;
- знакомство с принципом работы и устройством рентгеновского дифрактометра;
- получить навыки пробоподготовки и съемки рентгенограмм нанопорошков;
- анализ и расшифровка рентгенограмм образцов неизвестного состава методом сравнения с рентгенограммами эталонов.

Приборы и расходные материалы: компьютер, порошки неизвестного состава, рентгеновский дифрактометр XRD-7000 (Shimadzu), рентгенограммы эталонов.

ВВЕДЕНИЕ

Современное развитие промышленности тесно связано с успехами нанотехнологий и порошковой металлургии, т.к. использование нанопорошков позволяет обеспечить значительный рост качества продукции и повышение производительности технологических процессов. Нанопорошки используются в качестве высокоэффективных модификаторов для повышения износостойкости металлических изделий, добавок к маслам различного назначения и консистентным смазкам, катализаторов для снижения токсичности выхлопных газов автотранспорта, добавок к топливу и т.д. Также нанопорошки могут служить, как средства доставки медикаментов в живые организмы, как материалы для очистки воды, аккумуляторы энергии и водорода и т.д.

Во всех этих процессах определяющим фактором использования наноразмерных материалов является их химический и фазовый состав. Одним из современных методов определения фазового состава кристаллических тел является метод рентгенофазового анализа (РФА). В основу РФА положено явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке. Для выполнения качественного и количественного фазового анализа используется современная рентгеновская аппаратура – рентгеновские дифрактометры, что позволяет проводить анализ быстро и с большой точностью.

В данной лабораторной работе студенты знакомятся с физическими основами рентгенофазового анализа нанопорошков, получают навыки съемки и расшифровки рентгенограмм.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Понятие фазы. Под фазой понимают часть вещества, отделенную от других его частей границей раздела, при переходе через которую свойства меняются скачком. Каждая твердая кристаллическая фаза имеет собственную, присущую ей кристаллическую решетку. Как правило, для сложных веществ фазовый состав отличается от их химического состава. Например, если мы имеем окисленную медь, то химический состав образца будет определяться процентным содержанием меди и кислорода. Фазовый же состав будет оцениваться весовым или молярным содержанием чистой меди и ее возможных оксидов CuO и Cu_2O . При качественном фазовом анализе необходимо установить, какие фазы присутствуют в образце, а при количественном – найти их процентное содержание.

Кристаллическая решетка. Для анализа строения кристалла в физике введено понятие кристаллической решетки - совокупность точек, образующих определенную структуру. Для удобства анализа обычно точки решетки совмещают с центрами каких-либо атомов из числа входящих в кристалл, либо с центрами молекул. Существует огромное количество кристаллических структур, при этом их объединяет главное свойство кристаллического состояния вещества — закономерное положение атомов в кристаллической решётке. Одно и то же вещество может кристаллизоваться в разных кристаллических решётках и обладать весьма различными свойствами (классический пример графит — алмаз). В случае простых веществ это явление называется аллотропией, в общем случае любых химических соединений — полиморфизмом. В то же время, разные вещества могут образовывать однотипные, или изоморфные, решётки, как, например, решётки многих металлов: меди (рис.1), алюминия, серебра, золота. Иногда происходит замещение атомов в кристаллической решётке на атомы другого химического элемента с образованием твёрдого раствора.



Рис.1. Кристаллическая структура: а) меди, б) железа.

Явление дифракции. В основе РФА лежит физическое явление – дифракция. В данном случае под *дифракцией* понимается явление сильного рассеяния волн на периодической решётке рассеивателя при определенных углах падения и длинах волн. Простейший случай такого явления возникает при рассеянии света на дифракционной решётке. Аналогичное явление наблюдается при рассеянии рентгеновского излучения, используемого в рентгенофазовом анализе, в котором в качестве рассеивателя выступает кристаллическая решетка фазы. При этом интенсивные пики рассеяния наблюдаются тогда, как выполняется условия Вульфа — Брэгга (рис.2):

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

где d – расстояние между соседними кристаллографическими плоскостями, м;

θ – угол, под которым наблюдается дифракция, град.;

n – порядок дифракции;

λ – длина волны монохроматических рентгеновских лучей, падающих на кристалл, м.

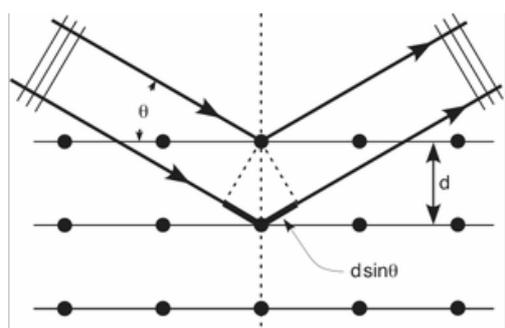


Рис. 2. Схема падения (θ) и отражения рентгеновского луча.

Дифракционный максимум. В случае взаимодействия порошка (или мелкокристаллического материала) с монохроматическими рентгеновскими лучами всегда найдется для каждого сорта плоскостей определенное число кристалликов, попавших в «отражающее» положение. В этом случае под углом θ будет наблюдаться дифракционный максимум для данного сорта плоскостей, характеризующийся разной интенсивностью. Угловое положение максимума будет определяться значением d , а последнее – геометрией кристаллической решетки.

Интенсивность. Если обозначить плоскости кристаллической решетки $H = nh$, $K = nk$, $L = nl$, а индексами hkl в n -ном порядке

«отражения», то интегральная интенсивность рефлекса I_{HKL} , определяется выражением:

$$I_{HKL} = C \cdot L(\Theta) \cdot |F_{HKL}|^2 \cdot P_{HKL} \cdot e^{-2M} \cdot A(\Theta), \quad (2)$$

где C – общий для всех линий дифрактограммы множитель, зависящий от длины волны излучения; $|F_{HKL}|^2$ – структурный фактор

$$F_{HKL} = \sum_{j=1}^N f_j \cdot e^{2\pi i(Hx_j + Ky_j + Lz_j)}, \quad (3)$$

f_j – атомная амплитуда рассеяния, зависящая от порядкового номера элемента; x_j, y_j, z_j – координаты базисных атомов; P_{HKL} – фактор повторяемости, учитывающий число эквивалентных плоскостей, дающих одну и ту же дифракционную линию и зависящий от типа кристаллической решетки и сорта плоскостей; e^{-2M} – температурный фактор; $A(\theta)$ – фактор поглощения, зависящий от исследуемого вещества, длины волны излучения и метода съемки [Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. - М.: Изд-во Моск.ун-та, 1976. - 183 с.].

Интенсивность рефлекса зависит, кроме указанных выше факторов, от режима работы рентгеновского аппарата: тока через трубку; напряжения на трубке; размера щелей, режима работы счетчика квантов рентгеновского излучения, скорости вращения образца и счетчика, скорости протяжки диаграммной ленты. Наконец, интенсивность рефлекса определяется количеством данной фазы.

Рентгенограмма. Каждая фаза обладает своей кристаллической решеткой и характеризуется только ей присущим набором межплоскостных расстояний d_{hkl} , которые определяются по формуле (1), в этом случае на рентгенограмме присутствуют пики одного вещества (рис.3а).

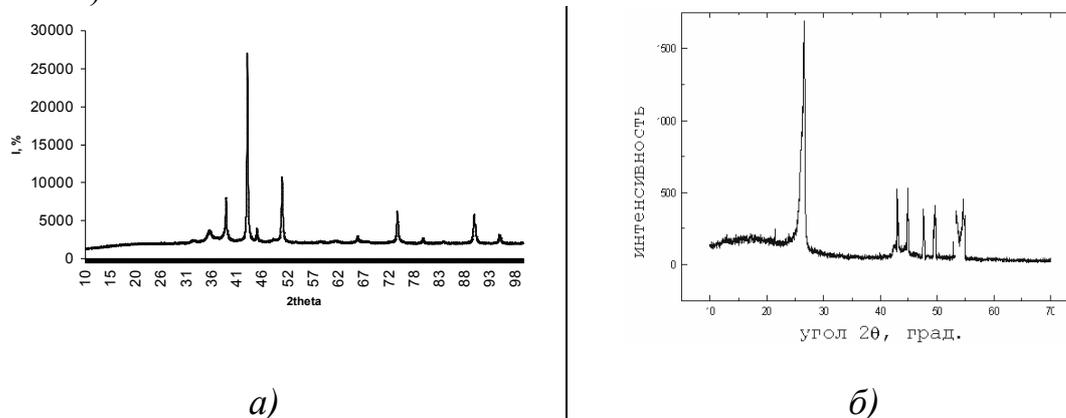


Рис. 3. Примеры рентгенограмм нанопорошков: а) меди, б) фуллерена

C₆₀

Если исследуемый объект состоит из нескольких фаз, то каждой фазе будет соответствовать своя собственная дифракционная картина (рис. 3б). В этом случае на рентгенограмме присутствуют пики всех фаз образца. Интенсивность рефлексов каждой фазы будет зависеть от ее количества в исследуемой смеси и степени кристаллизации.

Расшифровка рентгенограмм с помощью ASTM. Определение фазового состава изучаемого вещества производят путем сравнения экспериментального набора значений 2θ , d_{hkl} и I/I_0 , найденных из рентгеновских спектров, с табличными значениями d_{hkl} и I/I_0 , которые представлены в картотеке ASTM (American Society for Testing and Materials, <http://www.astm.org/>). Пример информационной карты ASTM приведен на рис. 4.

33-1160 *		d(A)				d(A)					
		Int	h	k	l	Int	h	k	l		
Silicon Nitride		6.583	34	1	0	0	1.317	5	5	0	0
Si ₃ N ₄		3.800	35	2	1	0	1.288	18	4	3	0
Rad. Cu 1.54178		3.293	100	2	0	0	1.267	7	3	3	0
		2.660	99	1	0	1	1.255	16	2	1	2
		2.489	93	2	1	0	1.144	3	4	2	1
		2.310	9	1	0	1	1.138	3	3	1	1
		2.194	10	3	0	0	1.096	4	5	1	1
Sys. Hexagonal	S.G. P6 ³ /m	2.180	31	2	0	1	1.083	3	4	3	0
		1.901	8	2	2	0	1.048	6	3	2	2
		1.892	5	2	1	0	1.022	4	4	2	1
		1.827	12	3	1	0	.991	3	5	2	1
		1.752	37	3	0	1	.976	4	5	0	0
		1.591	12	2	2	1	.959	3	3	3	3
		1.547	6	3	1	0	.955	3	3	3	1
		1.511	15	3	2	0	.949	8	6	1	1
		1.453	15	0	0	2	.903	4	4	4	1
		1.437	8	4	1	0	.887	3	3	0	3
		1.432	5	4	0	1	.872	6	7	2	0
		1.341	39	3	2	1	.871	5	6	2	1
		1.330	6	2	0	2	.868	5	4	3	2

Рис.4. Пример карточки ASTM для Si₃N₄

Международным союзом кристаллографов было принято, что две линии совпадают, если отвечающие им значения d_{hkl} не отличаются друг от друга более, чем на 0.03 \AA . При проведении качественного РФА интенсивность используется как второй параметр.

Прежде чем приступить к поиску и идентификации фаз, нужно определить, с группой соединений какого элемента начать поиск. Для этого необходимо знать, с каким материалом проводят исследование, иметь данные о химическом составе, условиях получения, легирующих элементах, режиме термообработки и т.д.

Начальную информацию о состоянии вещества можно получить из внешнего вида рентгеновских спектров. Так, хорошо окристаллизованный и однородный по параметрам решетки материал дает узкие и высокие дифракционные пики, плохо окристаллизованный неоднородный материал - широкие и низкие. Рентгенограмма аморфного образца имеет характерный вид - это широкая линия (гало), угловая ширина $2\theta = 10-20^\circ$.

Рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD - 7000. Для получения дифрактограммы используются дифрактометры. Принципиальная схема дифрактометра показана на **рис.5**. Главные компоненты дифрактометра: рентгеновская трубка и детектор размещаются на подвижном устройстве, называемом гониометром. Это система точной установки и отслеживания угла излучения по отношению к поверхности образца. Одно плечо гониометра задает угол облучения образца рентгеновской трубкой, другое определяет угол брэгговского отражения излучения от образца (детектируемый сигнал). Детектор непрерывно во время движения (при изменении угла) регистрирует интенсивность рентгеновского излучения. Остальные части оптической схемы дифрактометра придают излучению такие свойства, чтобы оптимизировать его для решения тех или иных задач дифрактометрических исследований.

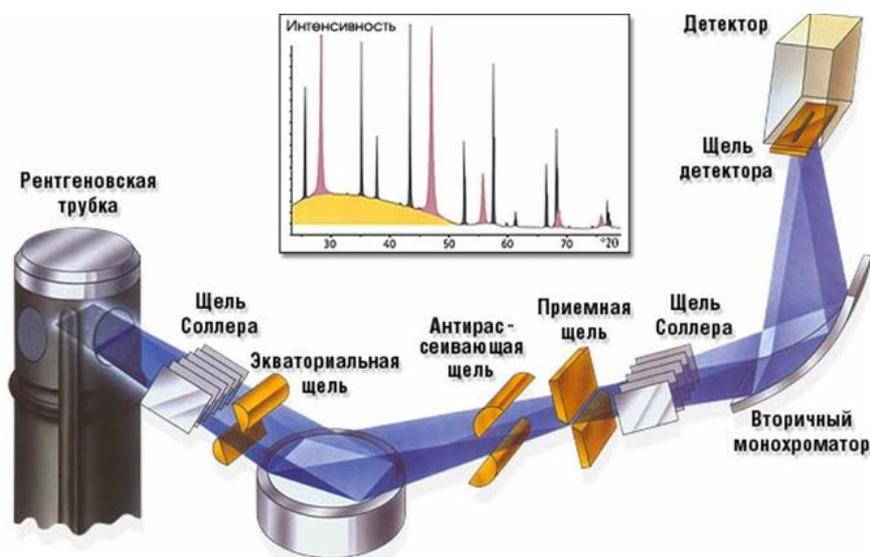


Рис. 5. Принципиальная схема дифрактометра.

Рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-7000 является компактным рентгеновским дифрактометром общего назначения с вертикальным гониометром, и является системой для проведения широкого спектра анализов в области рентгеновской дифрактометрии.

Применение высокоточного вертикального гониометра позволяет проводить анализ различных образцов, таких как порошки, тонкие пленки, трудно растворимые и легкоплавкие образцы.

Весь контроль за работой оборудования осуществляется посредством компьютера. Возможно одновременное измерение и обработка данных.

Основными параметрами съемки на дифрактометре являются: вещество анода и фильтра K_{β} – излучения (или используемый монохроматор);

- величина высокого напряжения в киловольтах и ток через трубку в миллиамперах;
- тип счетчика;
- используемая шкала скорости счета импульсов;
- скорость движения счетчика в градусах в минуту и диаграммной ленты в миллиметрах в час;
- интервал между штрихами отметчика в градусах; размеры вертикальных щелей у трубки и счетчика в миллиметрах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Проведение съёмки изучаемого образца

1. Получить у преподавателя порошковый образец неизвестного состава.
2. С помощью преподавателя приготовить образец для съёмки и запрессовать его в держатель образца.
3. Установить держатель в дифрактометр.
4. С помощью преподавателя составить программу съёмки. Для этого выполните следующие пункты:

– Запустить программу **Right Gonio System: Analysis Condition Edit Program**.

– В открывшемся окне создать новую программу съёмки (**File**→**New**), выбрав стандартную приставку.

– Открыть окно ввода условий съёмки двойным щелчком на выделенной строке.

– В открывшемся окне установить параметры:

<i>диапазон углов съёмки</i>	от 10° до 80°
<i>шаг сканирования</i>	0.02 °
<i>скорость сканирования</i>	4 °/мин
<i>ограничивающие щели</i>	DS 1, RS 1, SS 0,15

– После выбора параметров нажать **OK**, в появившемся диалоговом окне заполнить следующие строки латинскими буквами:

<i>Group name</i>	<i>№ группы</i>
<i>File name</i>	<i>Фамилия_№образца</i>
<i>Comment</i>	<i>Фамилия ИО, № образца</i>

– после ввода данных нажимаем **New**, и закрываем окно ввода условий съёмки **Close**. Программа съёмки готова.

5. Далее из основного меню XRD запустить программу **Right Gonio System: Analysis & Spooler Program**.
6. Выделяем созданную нами программу съёмки нажимаем **Append**, затем **Start** и **Start** в окне **Right Gonio System: Analysis & Spooler Program**. Программа запущена. Время съёмки 17,5 мин.
7. По окончанию программы дифрактометр автоматически отключится, и запишет данные съёмки по адресу **C:\xddat\№группы**.

В итоге у вас получится 2 файла: **Familiya_№образца.ORG**,
Familiya_№ образца.RAW

Опыт 2. Предварительная обработка полученных данных.

1. Из основного меню **XRD** запустить программу **Basic Process**
2. Загрузить полученные данные (**File**→**Load**)
3. Установить параметр **Auto** для этапов обработки: сглаживание; вычитание фона; поиск пиков; коррекция системной ошибки;
4. Запустить обработку, нажатием кнопки **GO**. В результате в папке с результатами появятся дополнительные файлы соответствующие каждому этапу обработки.
5. Для возможности использования полученных данных в сторонних программах, проведём их конвертирование. Для этого запускаем конвертер **File Maintenance** из основного меню программы **XRD**.
6. В группе XRD выбираем файл для конвертации, в пункте **Ascii**, **Rietveld** создаём файл с результатом конвертации.
7. Конвертируем меню **AsciiDump**. В результате получаем файлы с расширением ***.txt**.
8. Повторить п.п.6-7 для каждого файла.

Опыт 3. Расшифровка дифрактограммы - качественный анализ.

1. Создать файл в **MS-Excel**, назвать: *Familiya_номер_группы.xls*.
Импортировать данные из файлов ***.txt**, полученных в опыте 2 (рис.6): как неизвестного образца, так и эталонов.

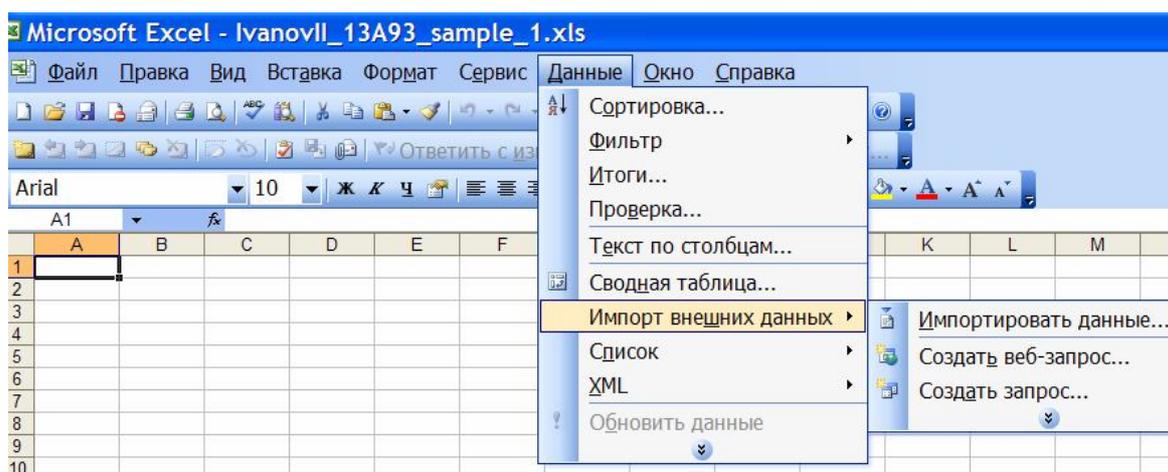


Рис.6. Схема импортирования данных из *.txt в файл MS-Excel

2. С использованием экспериментальных данных построить диаграмму зависимости $I = f(2\theta)$. Тип диаграммы – точечная диаграмма со сглаживающими линиями без маркеров.
3. Такие же рентгенограммы построить для эталонов.
4. Пронумеровать пики рентгенограммы образца.
5. Для каждого максимума полученных графиков выписать данные 2θ и I в таблицу.

Таблица – Обработка экспериментальных данных

№ пика образца	Образец 1		Эталон 1		Эталон 2	
	I%	2θ	I%	2θ	I%	2θ
1.						
2.						
...						

6. Провести сравнительный анализ полученных данных и определить качественный фазовый состав образца.
7. Сделайте вывод о том, образец какого состава вы исследовали, каким методом, на каком оборудовании, какие навыки в работе вы получили. Сделайте вывод о том, из каких фаз состоит ваш образец.

ВНИМАНИЕ СТУДЕНТ! Итогом выполнения работы считается оформленный и сданный отчет преподавателю, оценка выставляется преподавателем после защиты отчета.

Требования к отчету по лабораторной работе

Отчет о проделанной работе должен включать:

- глоссарий (используемые в работе термины);
- краткое описание сути рентгенофазового анализа с необходимыми рисунками;
- режим работы дифрактометра для съемки изучаемого образца;
- таблица экспериментальных данных значений 2θ , d и I для всех линий;
- полученные (или анализируемые) рентгенограммы с подписанием идентифицированных фаз;
- вывод о полученных результатах.

К отчету необходимо приложить файлы, используемые в работе.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что понимают под фазой?
2. Что такое кристаллическая решетка?
3. Опишите явление дифракции.
4. Что такое дифракционный максимум?
5. От чего зависит интенсивность пиков рентгенограммы?
6. Опишите принцип работы дифрактометра.
7. Опишите порядок расшифровки рентгенограммы методом сравнения с эталонной рентгенограммой?
8. От чего зависит чувствительность рентгеновского фазового анализа?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев Е.К. Качественный рентгенофазовый анализ / Под ред. С. Б. Брандта. – Новосибирск: Наука, 1986. – 195с.
2. Недома И. Расшифровка рентгенограмм порошков / Под ред. Л.Н. Расторгуева. – М.: Металлургия, 1975. – 423с.
3. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ: Индексирование рентгенограмм: Справочное руководство / Л. И. Миркин. – М.: Наука, 1981. – 495с.

РЕНТГЕНОВСКИЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ НАНОПОРОШКОВ

Методические указания

Составители: Курзина Ирина Александровна, Годымчук Анна Юрьевна,
Качаев Артем Алексеевич

Подписано к печати _____ Формат 60x84/16. Бумага «Классика».
Печать RISO. Усл.печ.л. _____. Уч.-изд.л. _____.
Тираж _____ экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.