

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ В ИССЛЕДОВАНИИ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

МОДУЛЬ 1. СТРУКТУРНЫЕ МЕТОДЫ АТТЕСТАЦИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Лекция 4.

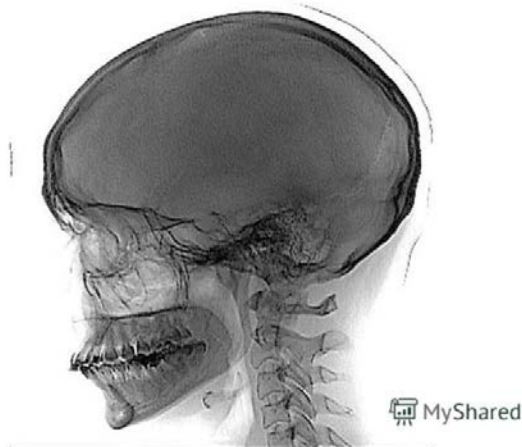
Рентгеноструктурный анализ. Принцип рентгеновской дифракции. Принцип генерирования рентгеновского излучения. Условие Вульфа-Брэгга. Рентгеноспектральный анализ. Рентгенофлуоресцентный анализ. Подготовка и установка образца. Проведение измерений. Обработка данных анализа. Расчет областей когерентного рассеяния, микро- и макронапряжений.

В 1895 году немецкий физик , **ВИЛЬГЕЛЬМ КОНРАД РЕНТГЕН**, обнаружил, что экран, покрытый люминесцентным веществом (солью бария) светится, хотя разрядная трубка закрыта черным картонным экраном – так было открыто излучение, проникающее через непрозрачные преграды, названное Рентгеном **X-лучами**.



ВИЛЬГЕЛЬМ КОНРАД РЕНТГЕН
27.03.1845-10.02.1923

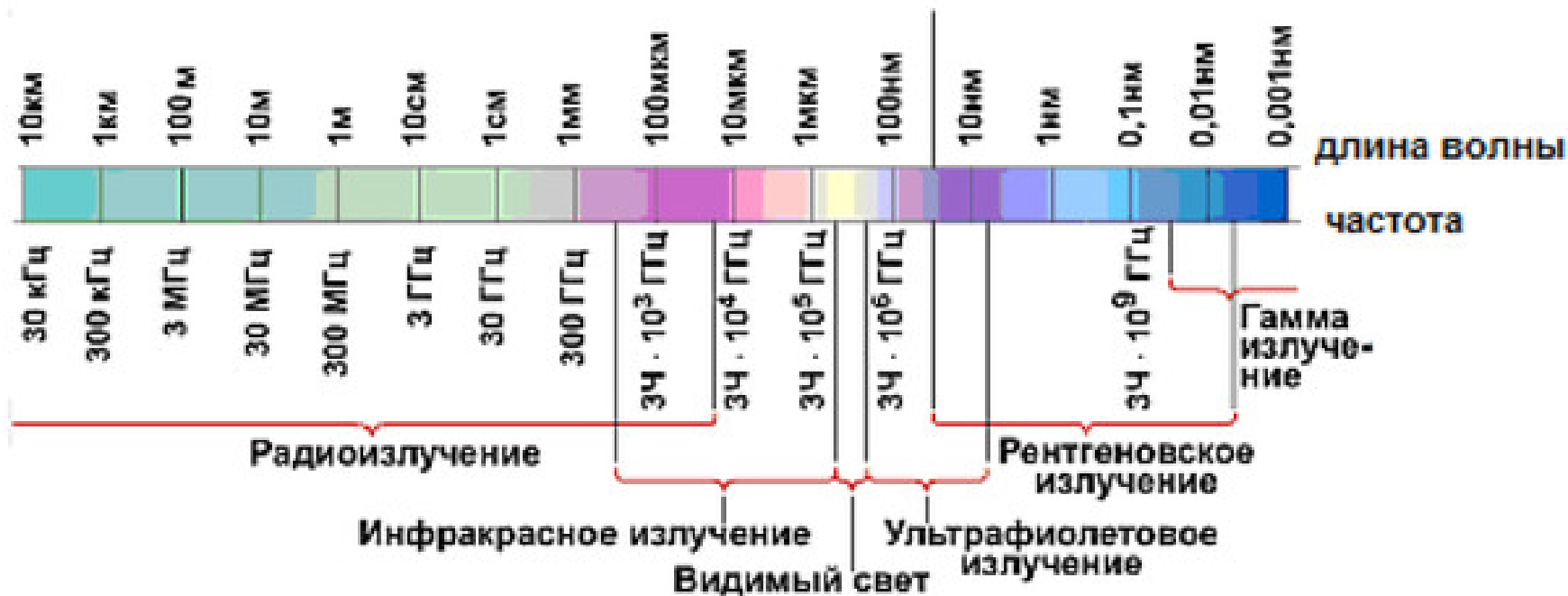
Рентген головы



Рентгеновское излучение, невидимое для человека, поглощается в непрозрачных объектах тем сильнее, чем больше атомный номер (плотность) преграды, поэтому рентгеновские лучи легко проходят через мягкие ткани человеческого тела, но задерживаются костями скелета.



«XRAY» — это аббревиатура, состоящая из
«X» — как обозначение пересечения ([англ. crossover](#), в значении типа кузова автомобиля),
«R» от слова «Recreation» («отдых»),
«A» от слова «Activity» («активность»),
«Y» от слова «Your» («твой»), или «Young» («молодой»).

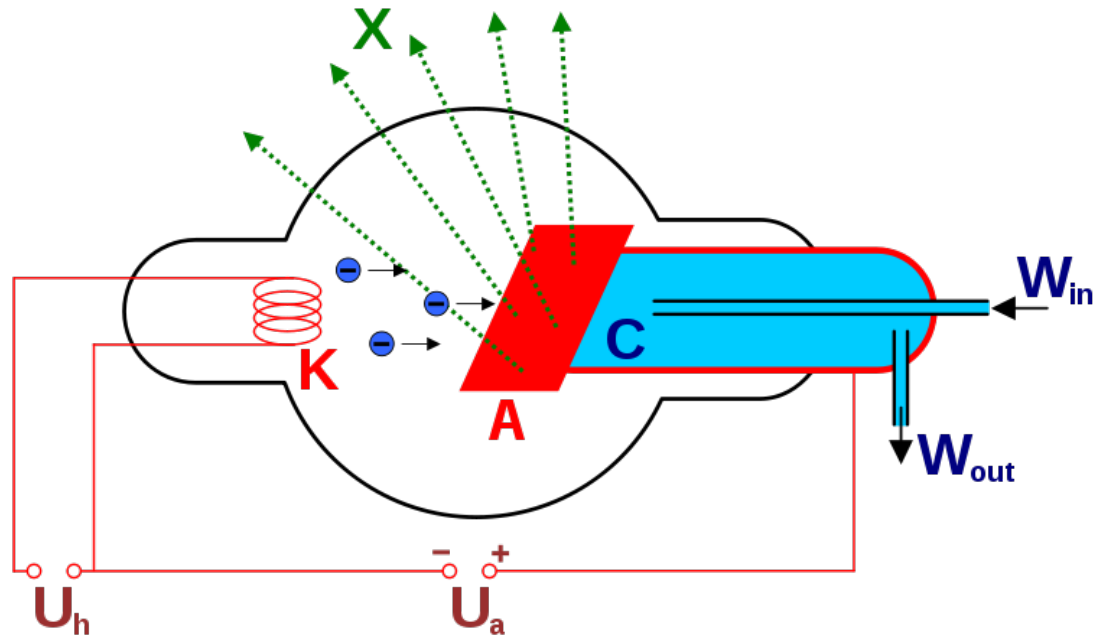


Рентгеновское излучение — это электромагнитные волны, энергия фотонов которых лежит на шкале электромагнитных волн между ультрафиолетовым излучением и гамма-излучением, что соответствует длинам волн от 10^{-12} до 10^{-8} м

Мягкое рентгеновское излучение характеризуется наименьшей энергией фотона и частотой излучения (наибольшей длиной волны)

Жёсткое рентгеновское излучение обладает наибольшей энергией фотона и частотой излучения (наименьшей длиной волны)

Схематическое изображение рентгеновской трубки

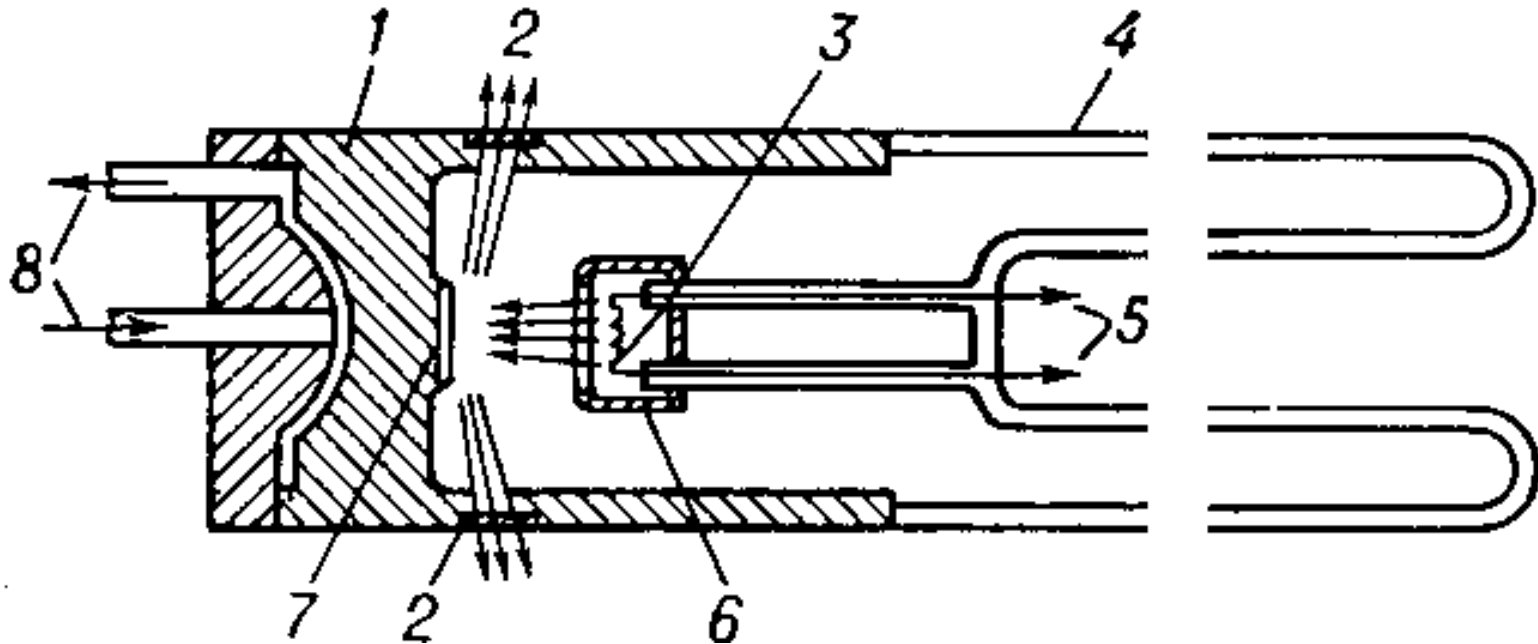


X — рентгеновские лучи, K — катод, A — анод, C — теплоотвод,
 U_h — напряжение накала катода, U_a — ускоряющее напряжение,
 W_{in} — впуск водяного охлаждения, W_{out} — выпуск водяного охлаждения

В **рентгеновских трубках** электроны, испущенные катодом, ускоряются под действием разности электрических потенциалов между анодом и катодом и ударяются об анод, где происходит их резкое торможение. При этом большая ее часть переходит в тепло, а небольшая доля (обычно менее 1%) преобразуется в энергию рентгеновского излучения.



Схема рентгеновской трубки



7 — металлич. анодный стакан (обычно заземляется); 2 — окна из бериллия для выхода рентг. излучения; 3 — термоэмиссионный (подогревный) катод; 4 — стеклянная колба; 5 — выводы катода, к к-рым подводится напряжение накала, а также высокое (относительно анода) напряжение; 6 — электростатич. система фокусировки эл-нов; 7 — анод; 8 — патрубки для охлаждающей системы

Классификация рентгеновских трубок

по способу получения потока электронов —

с термоэмиссионным (подогревным) катодом, автоэмиссионным (острийным) катодом, катодом, подвергаемым бомбардировке положительными ионами и с радиоактивным источником электронов;

по способу вакуумирования — отпаянные, разборные;

по времени излучения — непрерывного действия, импульсные;

по типу охлаждения анода — с водяным, масляным, воздушным, радиационным охлаждением;

по размерам фокуса (области излучения на аноде) — макрофокусные, острофокусные и микрофокусные;

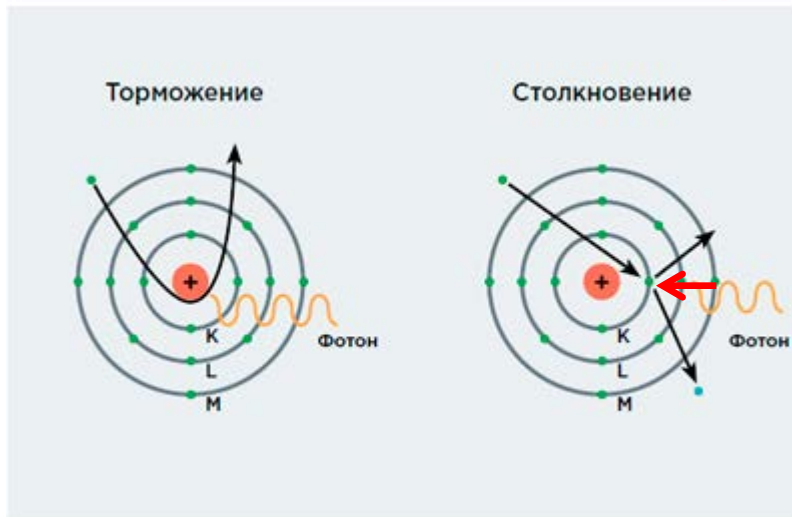
по его форме — кольцевой, круглой, линейчатой формы;

по способу фокусировки электронов на анод — с электростатической, магнитной, электромагнитной фокусировкой.

Рентгеновское излучение

Тормозное

Характеристическое



Тормозное излучение возникает при взаимодействии быстрых электронов с ядрами атомов.

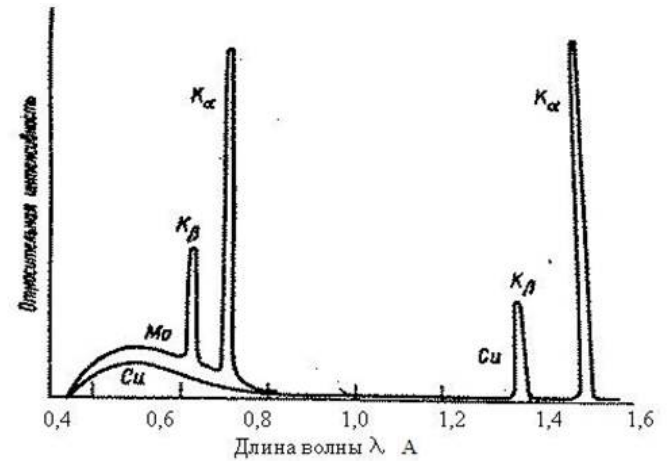
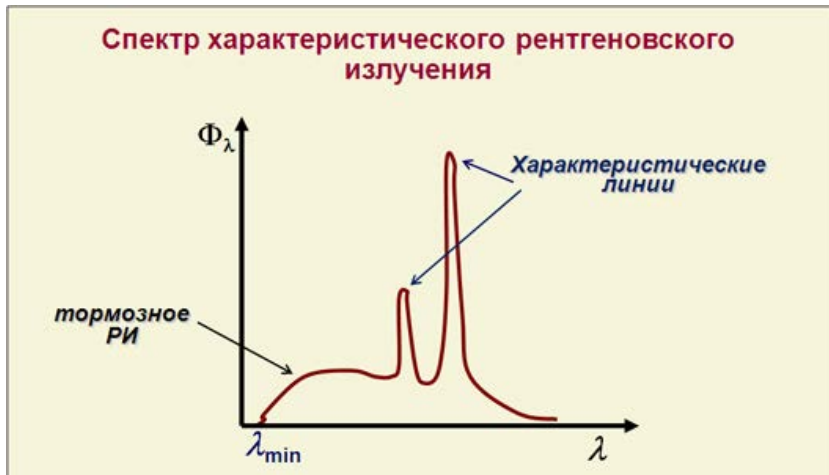
Характеристическое излучение возникает вследствие выбивания быстрыми электронами атомные электроны из внутренних оболочек анода.

Интенсивность тормозного излучения прямо пропорциональна силе анодного тока, квадрату напряжения на трубке и атомному номеру (Z) вещества анода.

Атом возбуждается, а затем возвращается в основное состояние. При этом электроны из внешних, менее связанных оболочек заполняют освободившиеся во внутренних оболочках места, и излучаются фотоны характеристического излучения с энергией, равной разности энергий атома в возбужденном и основном состоянии.

Так как ускорение обратно пропорционально массе частицы, то в одном и том же поле **тормозное** излучение легкой заряженной частицы — **электрона** будет в миллионы раз мощнее излучения протона

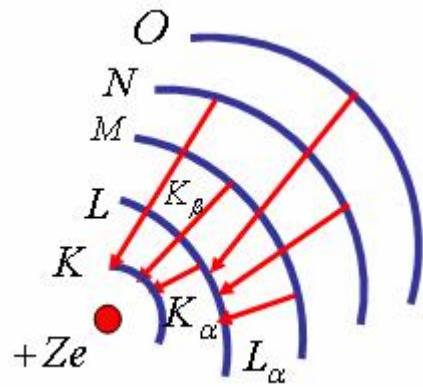
Эта разность (а следовательно, и энергия фотона) имеет определенное значение, **характерное** для каждого элемента. 8



Длины волн спектральных линий К-серии (нм) для ряда анодных материалов

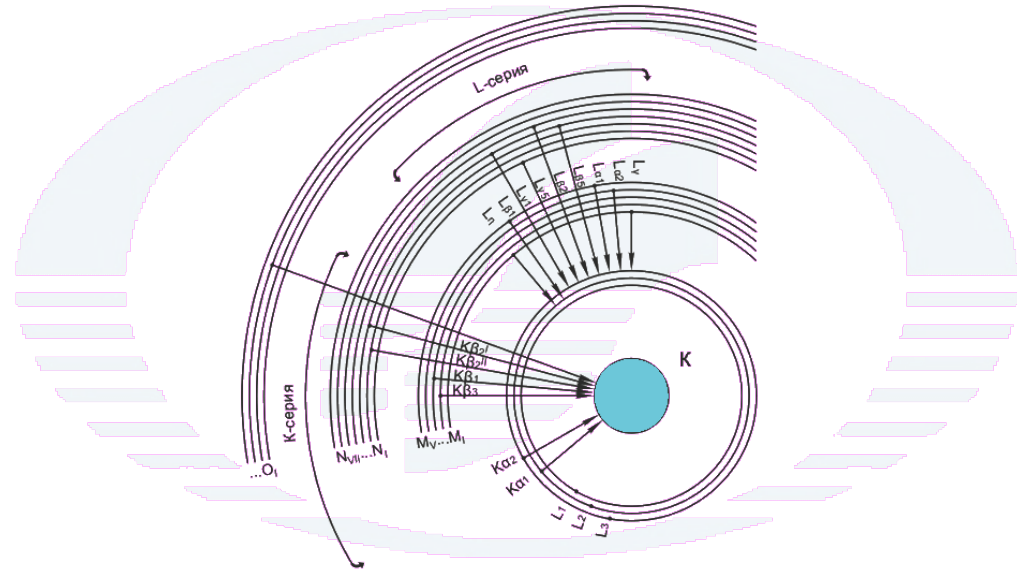
	Kα	Kα_1	Kα_2	Kβ_1	Kβ_2
<u>Fe</u>	0,193735	0,193604	0,193998	0,17566	0,17442
<u>Cu</u>	0,154184	0,154056	0,154439	0,139222	0,138109
<u>Ag</u>	0,0560834	0,0559363	0,0563775		
<u>Cr</u>	0,2291	0,22897	0,229361		
<u>Co</u>	0,179026	0,178897	0,179285		
<u>Mo</u>	0,071073	0,07093	0,071359		
<u>W</u>	0,0210599	0,0208992	0,0213813		
<u>Zr</u>		0,078593	0,079015	0,070173	0,068993
<u>Ni</u>		0,165791	0,166175	0,15001	0,14886

Согласно теории атома Бора, электроны атома находятся на К, L, M, N и т.д. оболочках



К-серия

Переход электронов из L-слоя в K-слой ($L \rightarrow K$ -переход) соответствует излучению самой «мягкой», т.е. наиболее длинноволновой линии K_α . Переход $M \rightarrow K$ соответствует излучению более «жесткой» линии K_β .



L-серия

Если первоначальная дырка образована в L- оболочке, то переходы электронов с внешних оболочек также дадут линии L_α ($M \rightarrow L$ -переход), L_β ($N \rightarrow L$ -переход) и т.д.

Дозы поглощенной организмом радиации измеряются в миллизивертах (мЗв).

Нормальный радиационный фон составляет 1-10 мЗв в год.

При флюорографии мы получаем около 0,5 мЗв,

1 час полета на самолете — 0,1 мЗв.

Если получать больше 50 мЗв в год (1 раз в неделю летать в Москву и обратно),

то возникает серьезный риск заболевания раком,

а если за раз получить 300 мЗв, может начаться лучевая болезнь.

Максимальный уровень радиации, зафиксированный вблизи реактора

Фукусимы-1, составил 1000 мЗв в час, а на ее границе — 4 мЗв в час

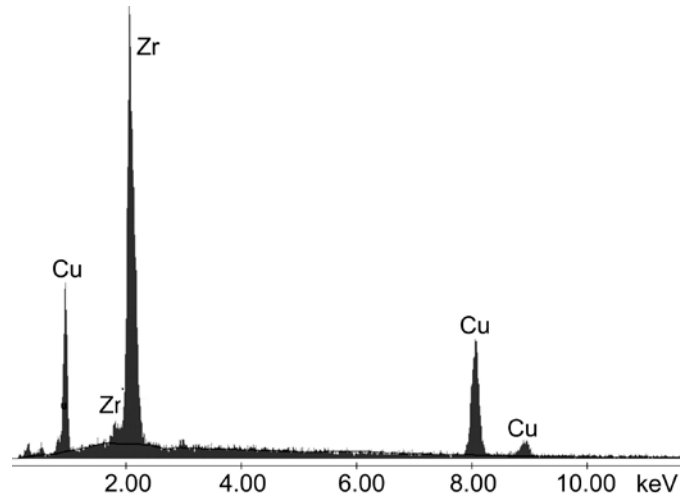
Мощность экспозиционной дозы на расстояниях 0.1 м от

поверхности дифрактометра не превышает 0,1 мкЗв/ч

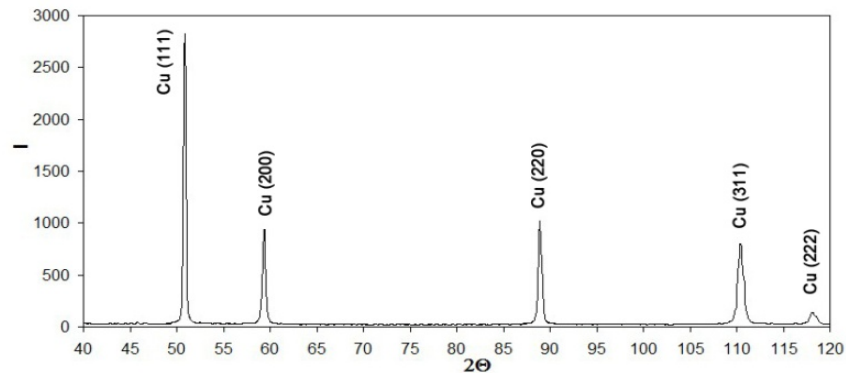


Безопасным считается уровень радиации до величины, приблизительно 0.5 микрозиверт в час (до 50 микрорентген в час).

Рентгено-флуоресцентный (спектральный) анализ (X-ray fluorescence analysis)



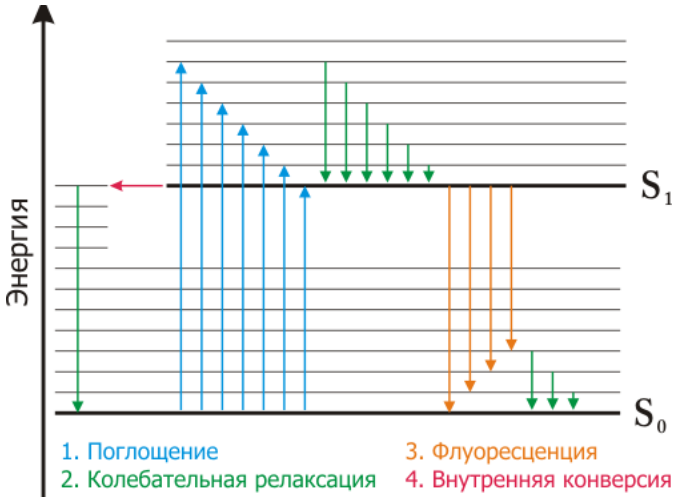
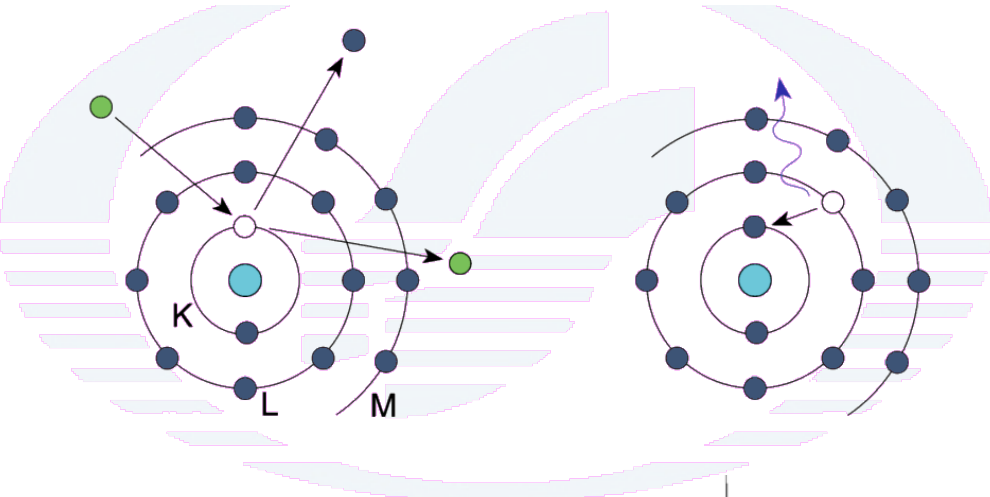
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ и РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ (X-ray diffraction analysis)



Рентгено-флуоресцентный (спектральный) анализ - метод элементного анализа

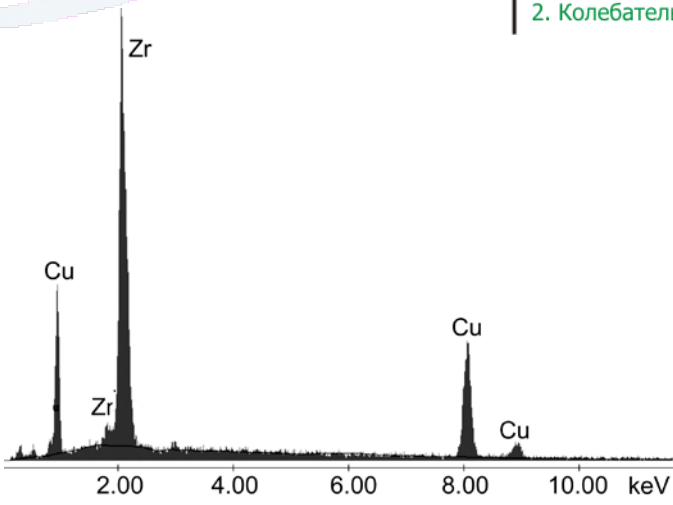
веществ и материалов. В основе метода лежит явление фотоэффекта, которое заключается в выбивании электронов из внутренних оболочек атомов при их облучении рентгеновскими квантами

Флуоресценцией называют излучательный переход возбужденного состояния с самого нижнего синглетного колебательного уровня S_1 в основное состояние S_0 .



При облучении каждый атом вещества испускает фотон с энергией строго определённого значения.

Например железо при облучении рентгеновскими лучами испускает фотоны $K\alpha = 6,4$ кэВ.



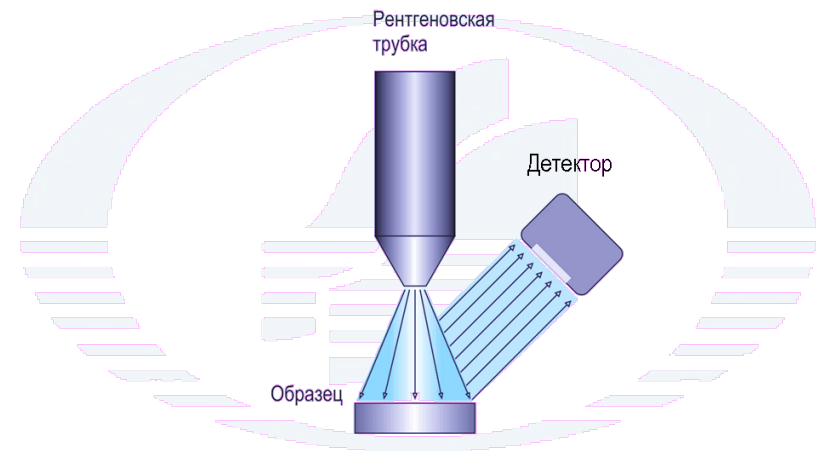
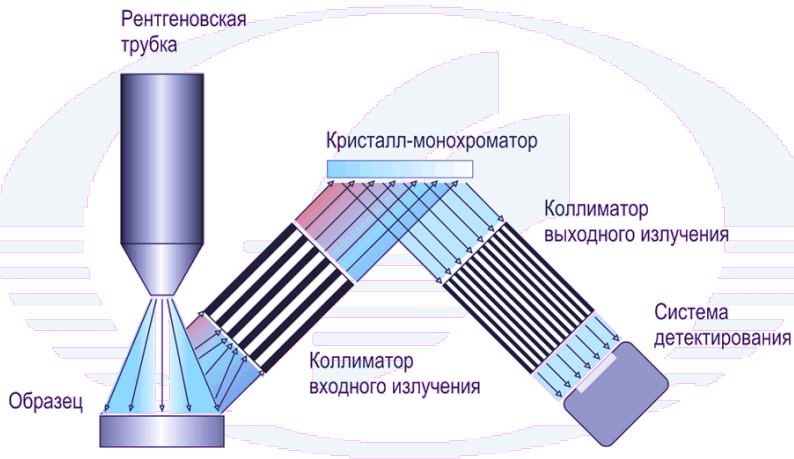
После попадания на детектор фотон преобразовывается в импульс напряжения, который в свою очередь подсчитывается счётной электроникой и наконец передается на компьютер.

Далее соответственно по энергии и количеству квантов судят о строении вещества.

Спектрометры для проведения рентгенофлуоресцентного анализа

спектрометры с волновой дисперсией
(wavelength-dispersive spectrometers -
WDS).

спектрометры с энергетической
дисперсией
(energy-dispersive spectrometers - EDS).



Для выделения вторичного излучения с той или иной длиной волны используется дифракция рентгеновского излучения на кристаллической решётке.

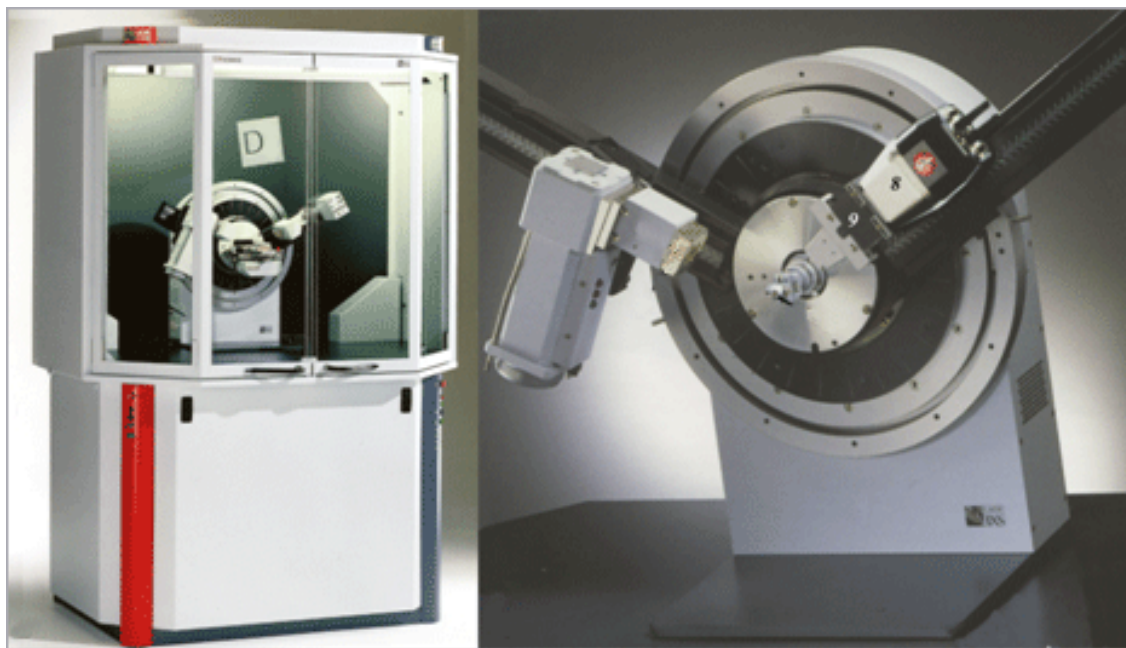
Для регистрации вторичного излучения используются специальные детекторы, электрический сигнал которых пропорционален энергии рентгеновского излучения.

Обладают **высокой** способностью к разделению спектральных линий, а значит к **точному** анализу сложных многокомпонентных веществ.

Имеют значительную степень наложения соседних спектральных линий, что осложняет анализ многокомпонентных веществ и снижает точность

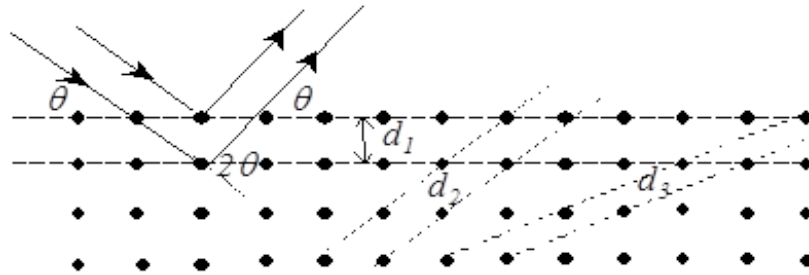
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ — метод исследования кристаллической структуры вещества по распределению в пространстве и интенсивностям рассеянного на анализируемом объекте рентгеновского излучения. В основе метода РФА лежит закон Вульфа-Брэгга, определяющий условие дифракции рентгеновских квантов на кристаллах.

Рентгенофазовый анализ – идентификация различных кристаллических фаз и определение их относительных концентраций в твердом теле на основе анализа **дифракционной** картины.



Условие Вульфа — Брэгга

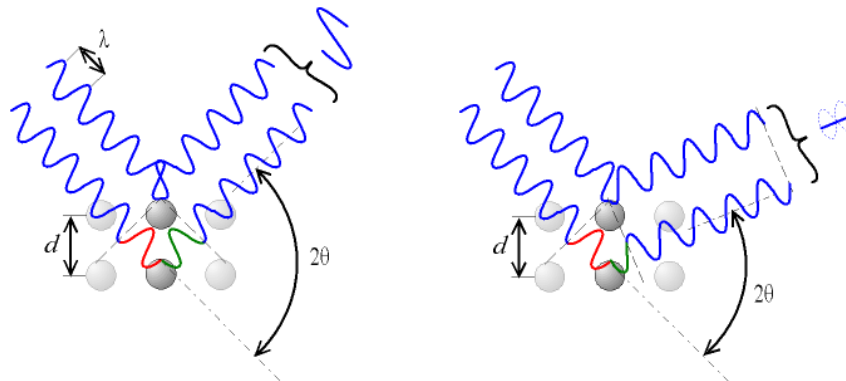
Если кристалл рассматривать как совокупность параллельных атомных плоскостей, отстоящих друг от друга на расстоянии (d), то дифракцию излучения можно представить как отражение его от системы таких плоскостей.

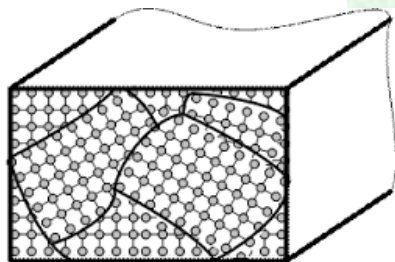
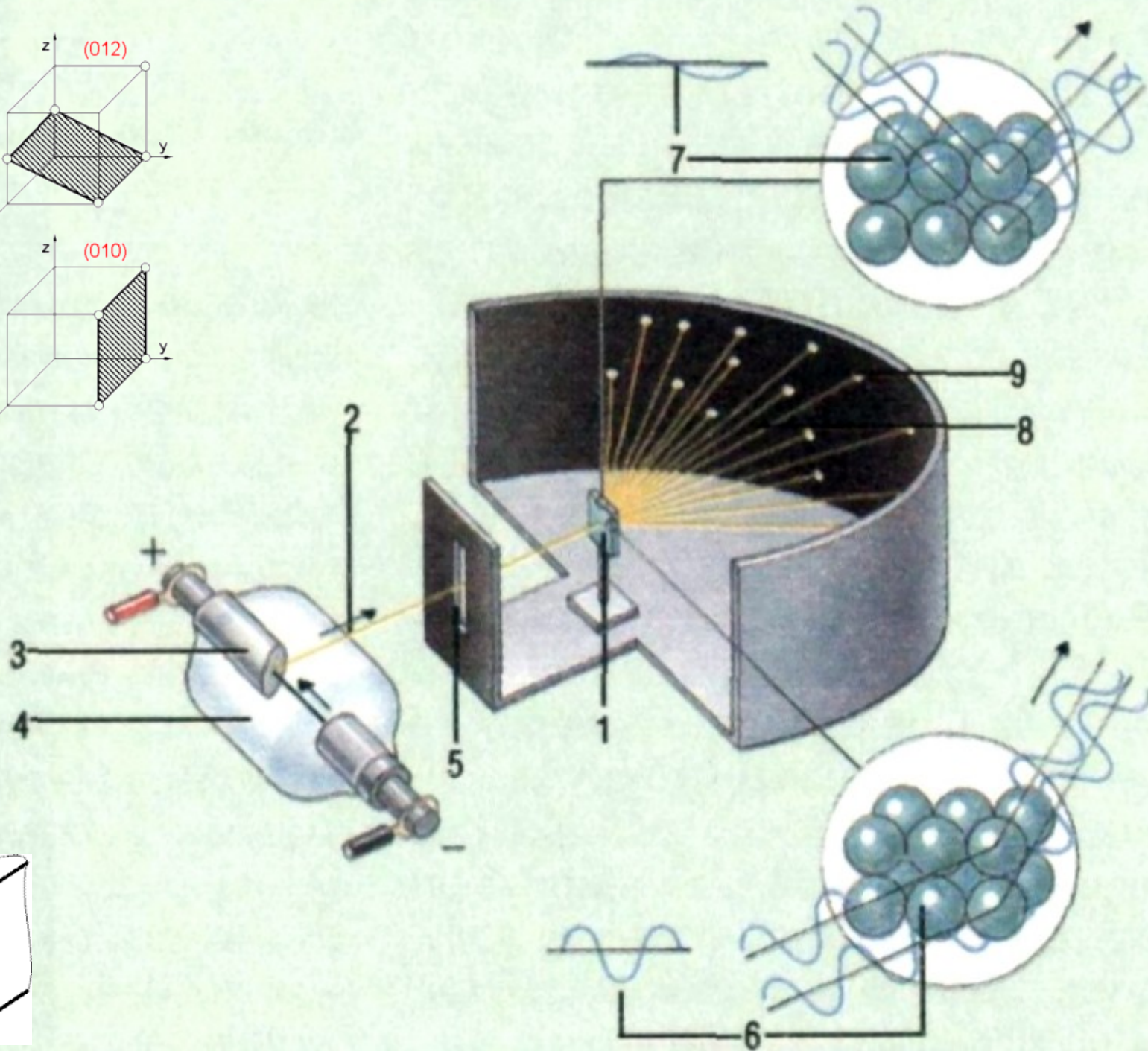
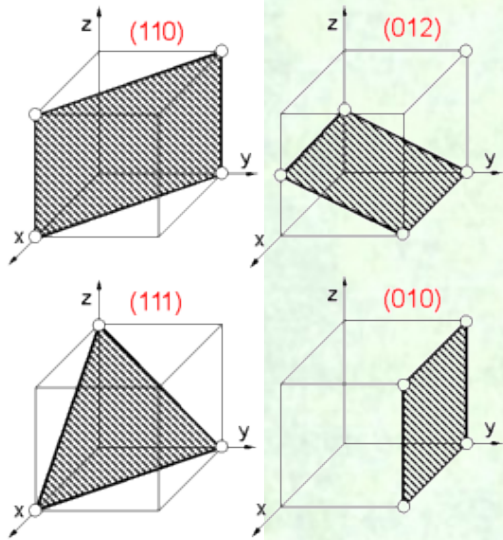


Для того, чтобы две испускаемые волны имели одинаковую фазу и усиливали друг друга, длина их пути должна отличаться на целое число длин волн.

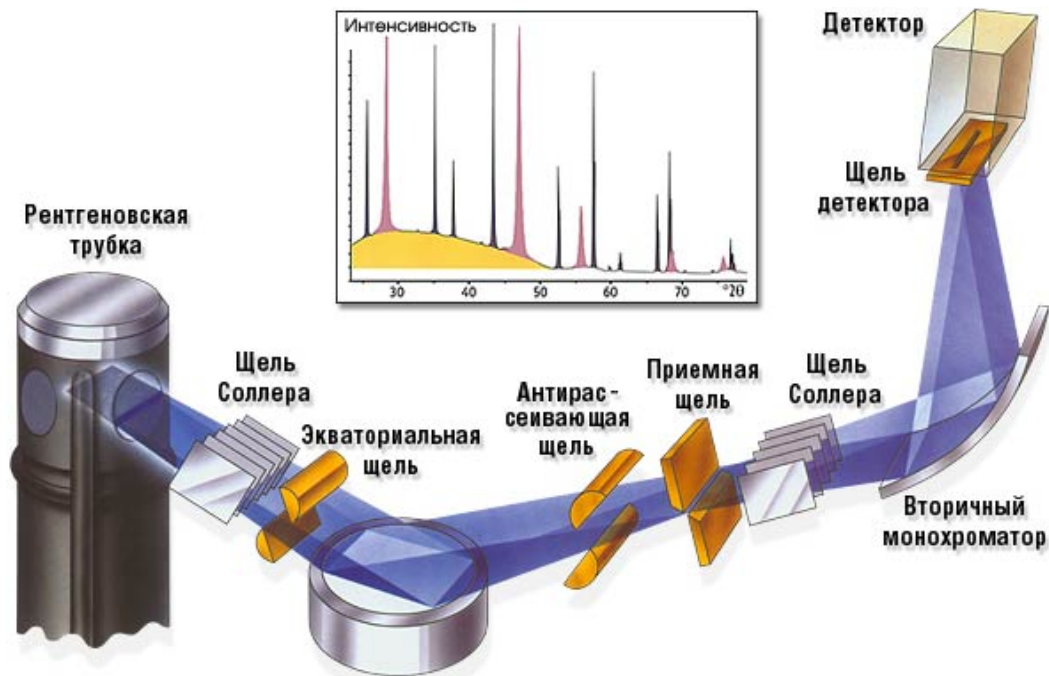
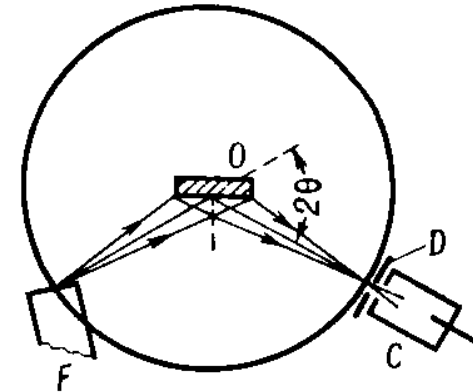
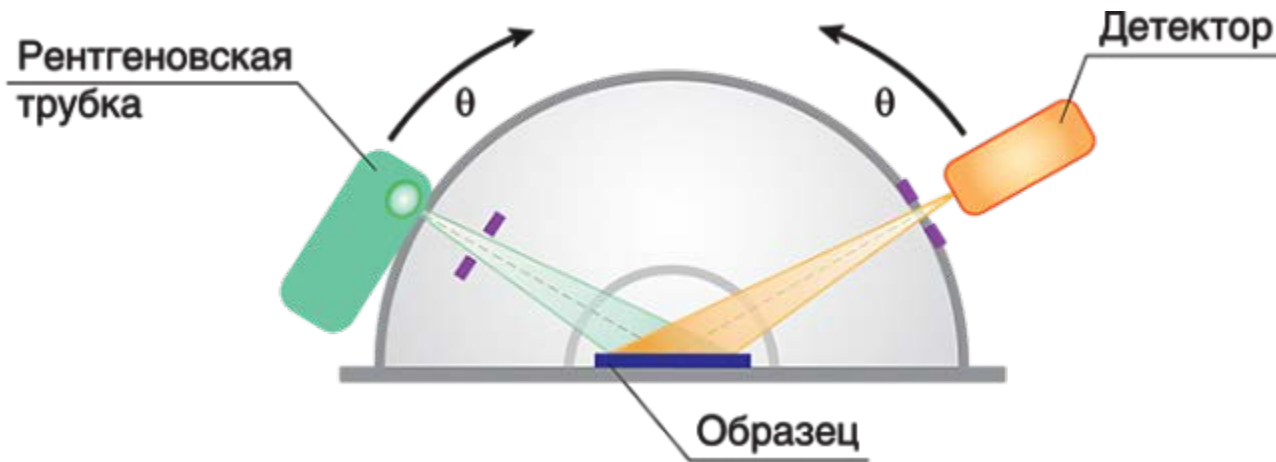
$$2d \sin \theta = n \lambda ,$$

где d — межплоскостное расстояние, θ — дифракционный угол ,
 n — целое положительное число (наз. порядок отражения), λ — длина волны.





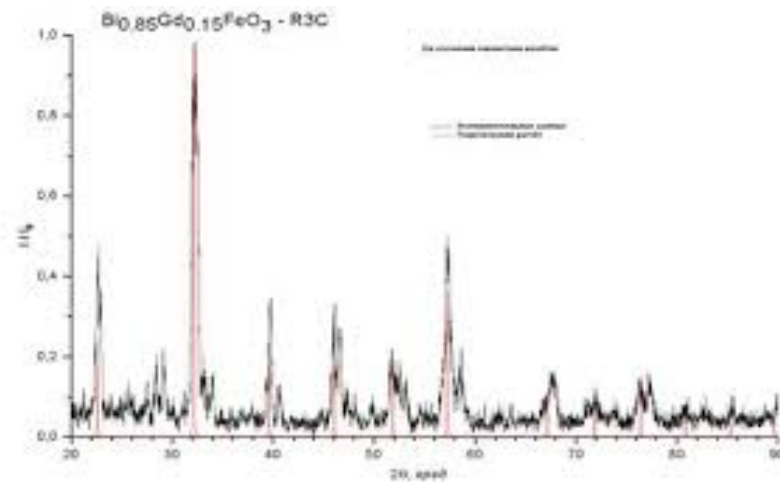
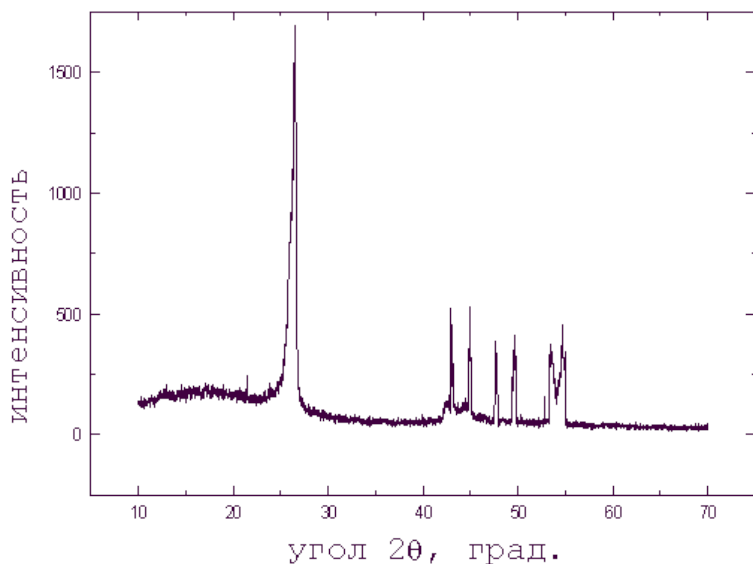
Принципиальная схема дифрактометра Брег-Брентано



Наиболее распространенный вид дифрактометрических исследований - идентификация фаз и количественный анализ фазового состава образца. Каждой фазе образца соответствуют свои пики дифракции рентгеновского излучения (показаны различными цветами). Остроконечные пики получены от кристаллических фаз образца, а нелинейный фон - от аморфной фазы.

Дифрактограмма содержит пики от всех фаз образца независимо от их числа. По положению пиков дифрактограммы определяют, какие кристаллические фазы присутствуют в образце т.е. происходит идентификация фаз.

Идентификация достигается путем нахождения в базе данных таких же рентгеновских пиков, как на дифрактограмме исследуемого образца. По высоте (интенсивности) пиков производят количественный анализ кристаллических фаз, то есть определяют концентрацию каждой кристаллической фазы образца. По интенсивности нелинейного фона определяют суммарное содержание аморфных фаз.



$$2d \sin \theta = n\lambda$$

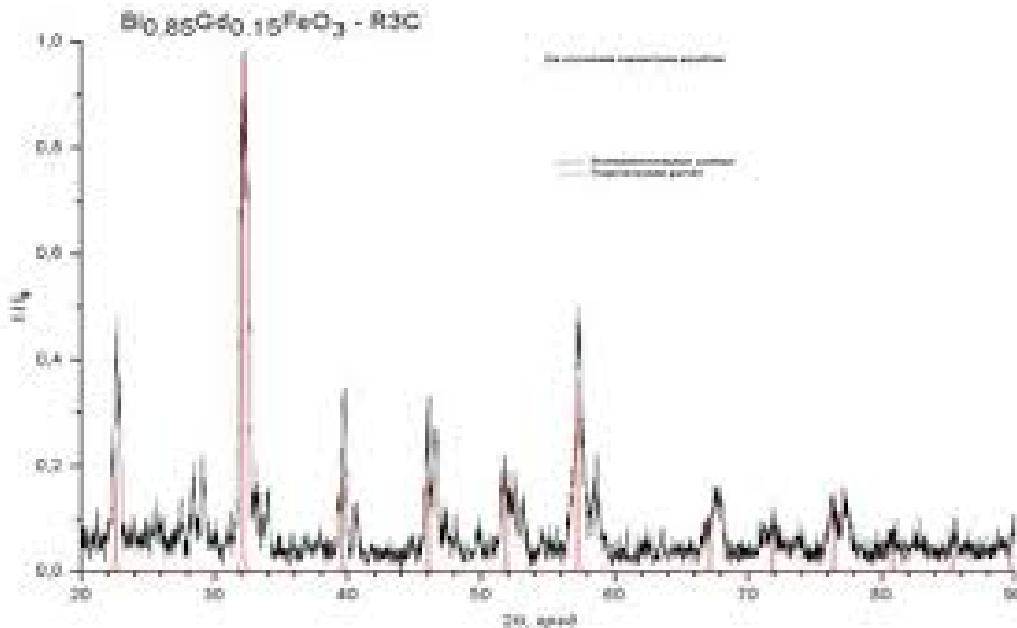
Расчет макронапряжений

(смещение рентгеновского пика относительно табличного значения)

$$(\sigma_1 + \sigma_2) = -\frac{E}{\mu} \cdot \frac{\Delta d}{d}$$

где E- модуль упругости (модуль Юнга); μ — коэффициент Пуассона,

$\frac{\Delta d}{d} = \frac{d_{\perp} - d_0}{d_0}$ d_0 - межплоскостное расстояние для ненапряженного материала,
 d_{\perp} - среднее межплоскостное расстояние для напряженного материала в направлении, перпендикулярном к поверхности образца.

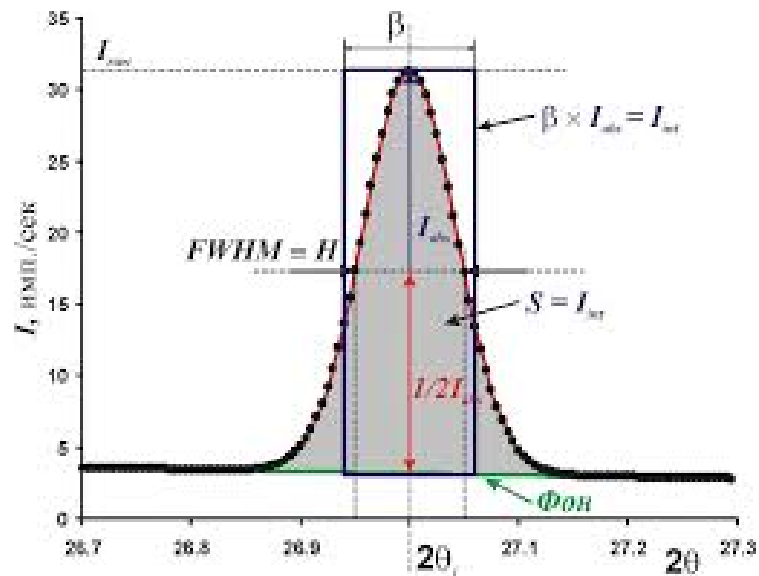


$$\Delta d/d = -\text{ctg } \theta \Delta \theta,$$

$$(\sigma_1 + \sigma_2) = \frac{E}{\mu} \cdot \text{ctg } \theta \Delta \theta$$

где $\Delta \theta$ - смещение рентгеновской линии под действием упругих напряжений

Расчет ОКР и макронапряжений (относительное уширение рентгеновского пика)



Средняя величина микроискажений (микродоформаций)

$$\langle \Delta d/d \rangle = \varepsilon = \beta / 4 \tan \theta$$

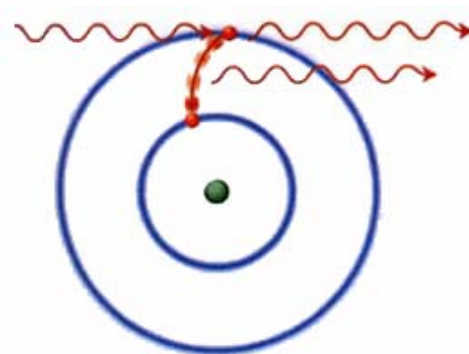
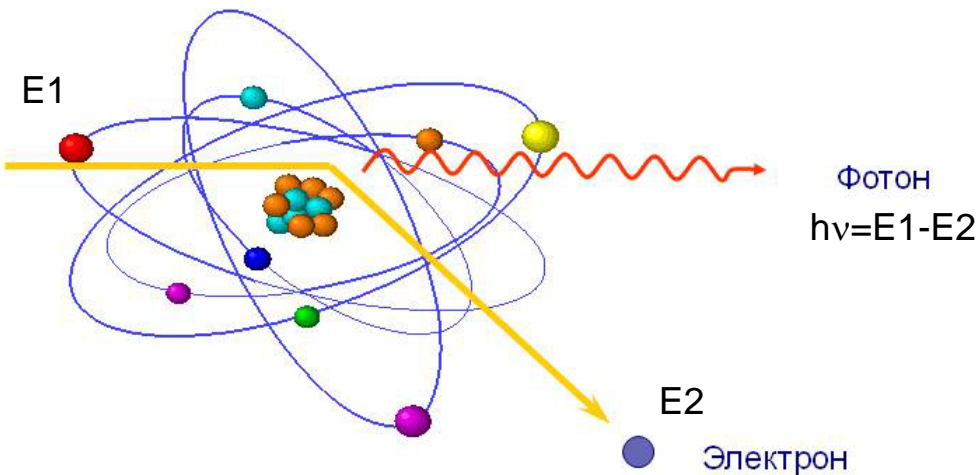
Средняя величина ОКР

$$D_{hkl} = \frac{n\lambda}{\beta \cdot \cos \theta_{hkl}}$$

Рентгеновское излучение

Тормозное

Характеристическое



Тормозное излучение возникает при взаимодействии быстрых электронов с ядрами атомов.

Интенсивность тормозного излучения прямо пропорциональна силе анодного тока, квадрату напряжения на трубке и атомному номеру (Z) вещества анода.

Так как ускорение обратно пропорционально массе частицы, то в одном и том же поле **тормозное** излучение легкой заряженной частицы — [электрона](#) будет в миллионы раз мощнее излучения протона

Характеристическое излучение возникает вследствие выбивания быстрыми электронами атомные электроны из внутренних оболочек анода.

Атом возбуждается, а затем возвращается в основное состояние. При этом электроны внешних, менее связанных оболочек заполняют освободившиеся во внутренних оболочках места, и излучаются фотоны характеристического излучения с энергией, равной разности энергий атома в возбужденном и основном состоянии. Эта

