



X-ray diffraction topography of polycrystalline materials

RTG DIFRAKČNÍ TOPOGRAFIE POLYKRystalických MATERIÁLŮ

Jaroslav Fiala, Stanislav Němeček

*Nové technologie – Výzkumné centrum v západočeském regionu,
Západočeská univerzita v Plzni, Univerzitní 8, 306 14 Plzeň*

Abstract

X-ray diffraction rings produced by coarse grained materials are split up into individual spots which are reflections of corresponding crystallites. Two-dimensional diffraction pattern obtained in this way brings unique information on materials real structure.

Keywords

Spotty diffraction rings, area position detectors

Abstrakt

Difrakční čáry hrubozrnných polykrystalických materiálů se rozpadají na oddělené stopy, reflexe jednotlivých krystalitů. Dvojměrný záznam takového difraktogramu nese unikátní informace o reálné struktuře, které mají velký význam pro materiálové inženýrství.

1. Úvod

Při měření difrakce rtg. záření na polykrystalických vzorcích se někdy setkáváme s tím, že data mají velký rozptyl a kolísají když vzorkem v držáku pohneme. Bývá to způsobeno texturou (přednostní orientací) nebo hrubozrnností preparátu. V tom případě se doporučuje pořídít difraktogram na film. Je-li materiál hrubozrnný, jeho difraktogram vypadá tak, jak je znázorněno na obr. 1b. Je to nepříjemná věc, hodnoty intenzit bývají v důsledku toho nesprávné a některé difrakce mohou dokonce (na záznamu Braggova-Brentanova difraktometru) zcela chybět; též profily difrakčních linií jsou zdeformované. Modely, ze kterých vycházejí vzorce, které se zpravidla používají pro vyhodnocování práškových difraktogramů totiž předpokládají, že krystalky tvořící preparát jsou malé (menší než cca 5 μm), rovnoměrně rozložené a náhodně orientované. Jsou-li krystalky velké, je jich v ozářeném objemu málo a to vede nejen k nespojitosti difrakčních čar, ale také k fluktuaci v počtu krystalků, jež jsou v reflexní poloze, při přechodu od jednoho místa na vzorku ke druhému. Čím méně je dané fáze ve vzorku, tím budou fluktuace větší (je-li obsah fáze ve vzorku nižší než 10%, musí být její krystalky menší než 1 μm aby zmíněné fluktuace nepřesáhly při použití standardního Braggova-Brentanova difraktometru 1% [1]). V řadě případů lze nepříznivý vliv hrubozrnnosti vzorku potlačit jeho vhodnou preparací [2-5], rozemletím na částice, které jsou menší než 1 μm nebo integračními pohyby vzorku a jeho otáčením a kýváním během měření.

Takový postup se hodí tehdy, když chceme vědět které fáze jsou ve zkoumaném vzorku (identifikace) nebo

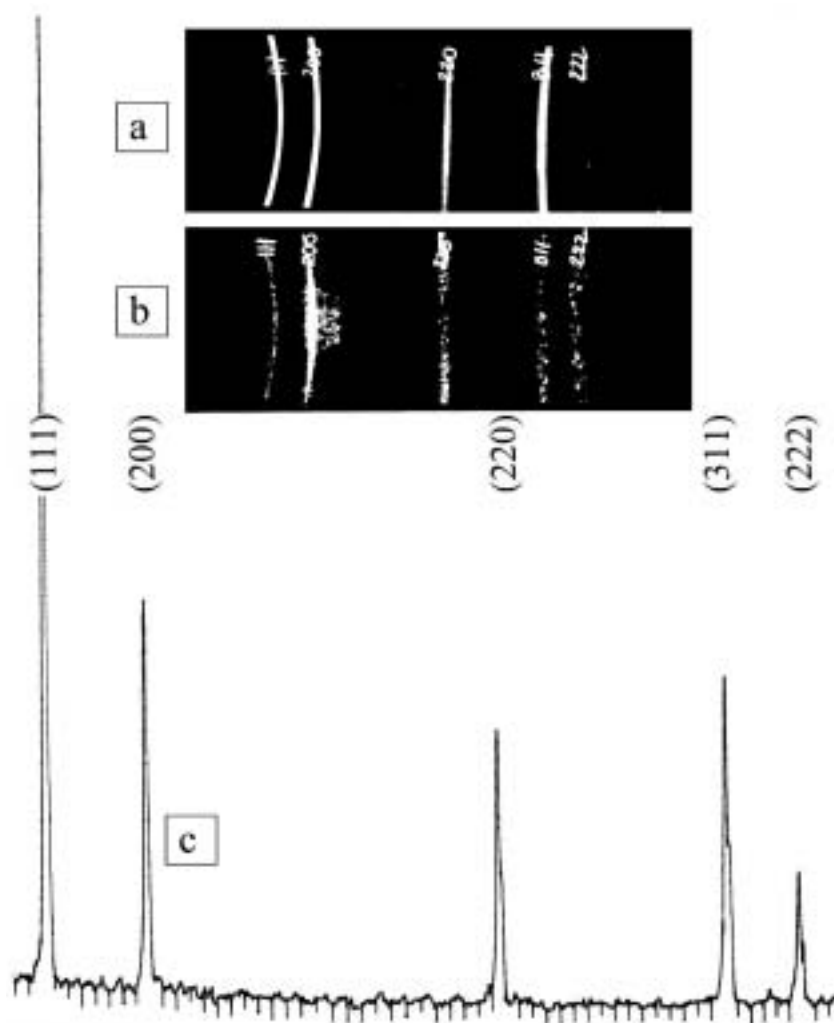
v případě kvantitativní fázové analýzy a při určování (ideální) krystalové struktury (strukturní analýza sensu stricto; v případě polykrystalických látek se k tomuto účelu většinou využívá Rietveldova metoda [6]). Naprosto se to nehodí tehdy, když chceme vědět jaká je reálná struktura polykrystalického materiálu, to znamená jak velké jsou jednotlivé krystalky, které materiál tvoří, jaký je jejich tvar, orientace a rozličné vnitřní strukturní defekty. V tom případě musíme materiál analyzovat pokud možno bez jakékoli preparace a pohybů během expozice. Protože většina materiálů obsahuje alespoň určitý podíl krystalků, které jsou větší než 10 μm , jsou jejich difrakční čáry nespojitě. Každá reflexe, stopa na difrakčním kroužku odpovídá zcela určitému krystalku. Každému bodu na dané difrakční stopě odpovídá zcela určité místo na příslušném krystalku. Jestliže tedy analyzujeme reálnou strukturu polykrystalického materiálu tak, že zkoumáme jeho nespojitě difrakční linie a jednotlivé (případně zvětšené) difrakční skvrny [7] na těchto liniích, pak se vlastně jedná o topografii [8], v tomto případě o topografii polykrystalického materiálu.

2. Identifikace směsi

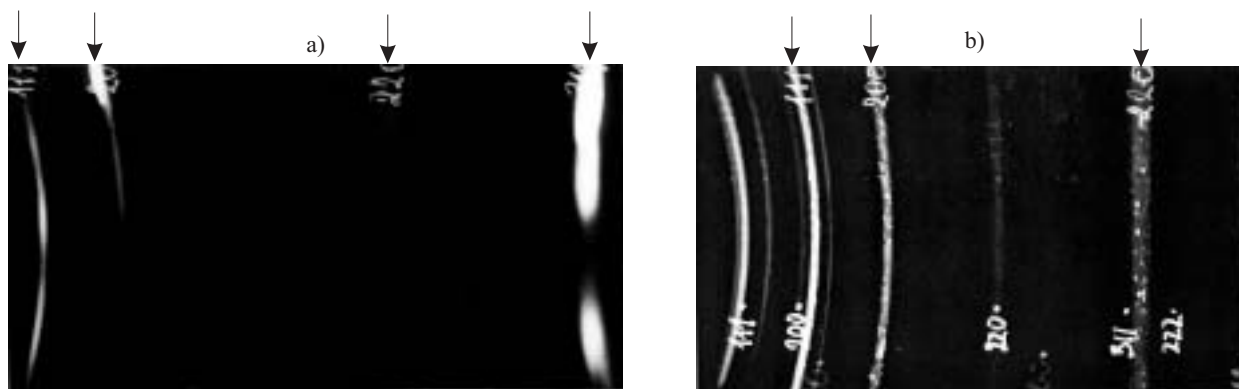
Je-li materiál polydisperzní a jeho difrakční stopy jsou nespojitě, může to pomoci i při identifikaci směsi. Zpravidla jsou totiž krystalky jednotlivých fází nesteréjně velké a tedy jejich difrakční linie mají různý vzhled. V důsledku toho můžeme přesně určit které čáry patří jedné komponentě, což je při identifikaci směsi velmi užitečná informace (obr. 2).

3. Reálná struktura materiálu

Zatímco hlavním zdrojem informací o reálné struktuře jemnozrnného netexturovaného polykrystalického materiálu je radiální profil jeho difrakčních linií (závislost intenzity difraktovaného záření na difrakčním úhlu 2θ), v případě hrubozrnného materiálu (resp. materiálu, který obsahuje krystalky větší než 10 μm) je to azimutální čili laterální profil difrakčních čar, tj. rozložení intenzity difraktovaného záření podél této čáry. Jak velice se může v závislosti na reálné struktuře daného materiálu azimutální profil jeho difrakčních linií lišit (a jak moc musíme být opatrní abychom nevhodnou preparací informaci o reálné struktuře materiálu neztratili), ukazuje obr. 3. Ostatně i z obr. 2 je zřejmé, jak mnoho nám při řešení problémů týkajících se materiálové technologie může zkoumání azimutálního (laterálního) profilu difrakčních linií pomoci. Šlo o špatnou kvalitu povrchu měděných ingotů způsobenou bublinami oxidu uhličitého, které unikaly mezi stěnou kokily a povrchem tuhajícího ingotu,



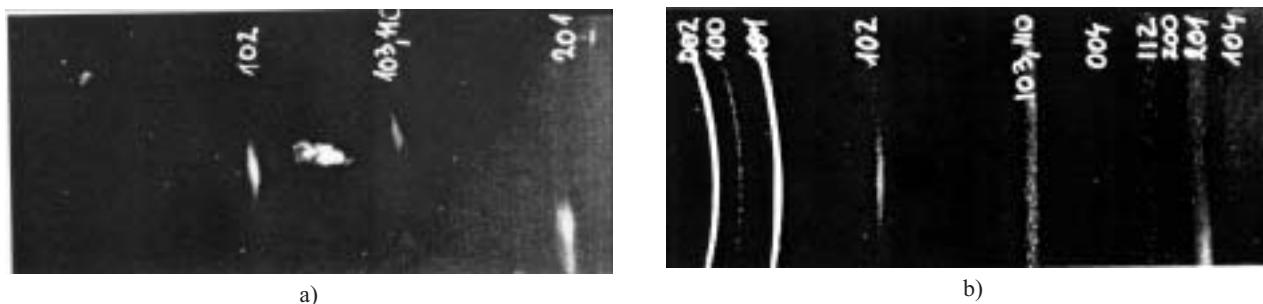
Obr. 1 Difrakční čáry polykrystalických materiálů jsou tvořeny reflexemi (difrakčními stopami) jednotlivých krystalitů. Je-li materiál jemnozrný, je počet krystalků v ozářeném objemu velký, jejich reflexe se překrývají a difrakční čáry jsou spojité (a). Difrakční linie hrubozrného materiálu nejsou spojité; rozpadají se na izolované reflexní skvrny – topogramy jednotlivých krystalitů (b). Na difrakčním záznamu z (Braggova-Brentanova) goniometru (c) tyto rozdíly nejsou na první pohled patrné.



Obr. 2. Šipky označují difrakční čáry hrubozrné mědi vzniklé krystalizací uvnitř odlitého ingotu (a) a jemnozrné mědi, která vznikla na povrchu tuhnoucího ingotu redukcí okují Cu_2O grafitem z poškozeného tavicího kelímku (b).

kde vznikaly redukcí okují Cu_2O grafitem z erodovaného tavicího kelímku. Důkazem, že tomu tak bylo, je jemnozrná měď, která touto redukcí na povrchu vznikla a jejíž difrakční čáry se svým azimutálním profilem (obr. 2b) výrazně liší od difrakčních čar masivních krystalů mědi v ingotu (obr. 2a).

Další příklad ilustruje obr. 4a. Je to fotografie azimutálního profilu difrakční linie (110) feritu v plechu z oceli 11 379, který se při stříhání kroutil, což komplikovalo jeho další technologické zpracování. Jak je z fotografie patrné, plech obsahuje velký podíl zdeformované, nezrekrytalizované matrice s výraznou přednostní orientací. Vyžháním na 900°C se deformační textura odstranila (obr. 4b)



Obr. 3. Difraktogram pozinkovaného plechu v dodaném stavu (a) a po zdrsnění povrchu jemným brusným papírem č. 600 (b).

a plechy se přestaly kroutit. Přitom na snímcích mikrostruktury původního a vyžíhaného plechu pořízených světelným mikroskopem nejsou patrné prakticky žádné rozdíly. Analýza azimutálního profilu difrakční linie představuje tedy v tomto případě nezastupitelnou diagnostickou techniku pro rozpoznání strukturní podstaty technologického problému a následný návrh opravného opatření. Mnoho příkladů využití této techniky při sledování procesů spojených s plastickou deformací, únavou a rekrystalizací popisuje literatura [9-18].

4. Kvantitativní hodnocení

V minulosti byla vypracována řada postupů pro kvantitativní hodnocení difraktogramů hrubozrnných polykrystalických materiálů a jejich interpretaci v termínech počtu, velikosti a tvaru difrakčně koherentních oblastí (krystalitů, mosaikových bloků, subzrn) [19-21]. V posledním desetiletí se v této oblasti dospělo k velkému technickému pokroku v souvislosti s využitím intenzivních zdrojů rtg. záření (synchrotron), plošných posičně citlivých detektorů a výpočetní techniky [22-24]. Na fyzikálním principu se ovšem nic nezměnilo: registrujeme reflexe, tj. difrakční obrazy (topogramy) jednotlivých krystalitů (difrakčně koherentních oblastí). Po zvětšení a dekonvoluci (na divergenci svazku a další přístrojové vlivy) hodnotíme morfologické charakteristiky jednotlivých „mikrotopogramů“ a jejich statistickým zpracováním dostaneme pak globální popis reálné struktury celého preparátu (resp. té jeho ozářené části, která se účastní difrakce). V kombinaci s natáčením a dalšími pohyby vzorku dostaneme navíc informace o směrové distribuci krystalitů („topografický popis textury“). Tento postup je ryze faktografický a nevyžaduje matematický model reálné struktury, což je jeho velká výhoda v porovnání s klasickým postupem, kdy reálnou strukturu (jemného) polykrystalického materiálu hodnotíme na základě radiálního profilu jeho difrakčních linií v kategoriích více nebo méně spekulativních modelů, jež se snaží vměstnat veškerou složitost struktury reálného materiálu do několika málo parametrů, které charakterizují střední velikost krystalitů, mikropnutí, parakrystalické distorse, dislokační substruktury atd. Proto se již dávno činí pokusy analyzovat reálnou strukturu i u jemnozrnného materiálu na základě azimutálního profilu jeho difrakčních linií což ovšem vyžaduje použít velmi úzké svazky [25-27].

5. Závěr

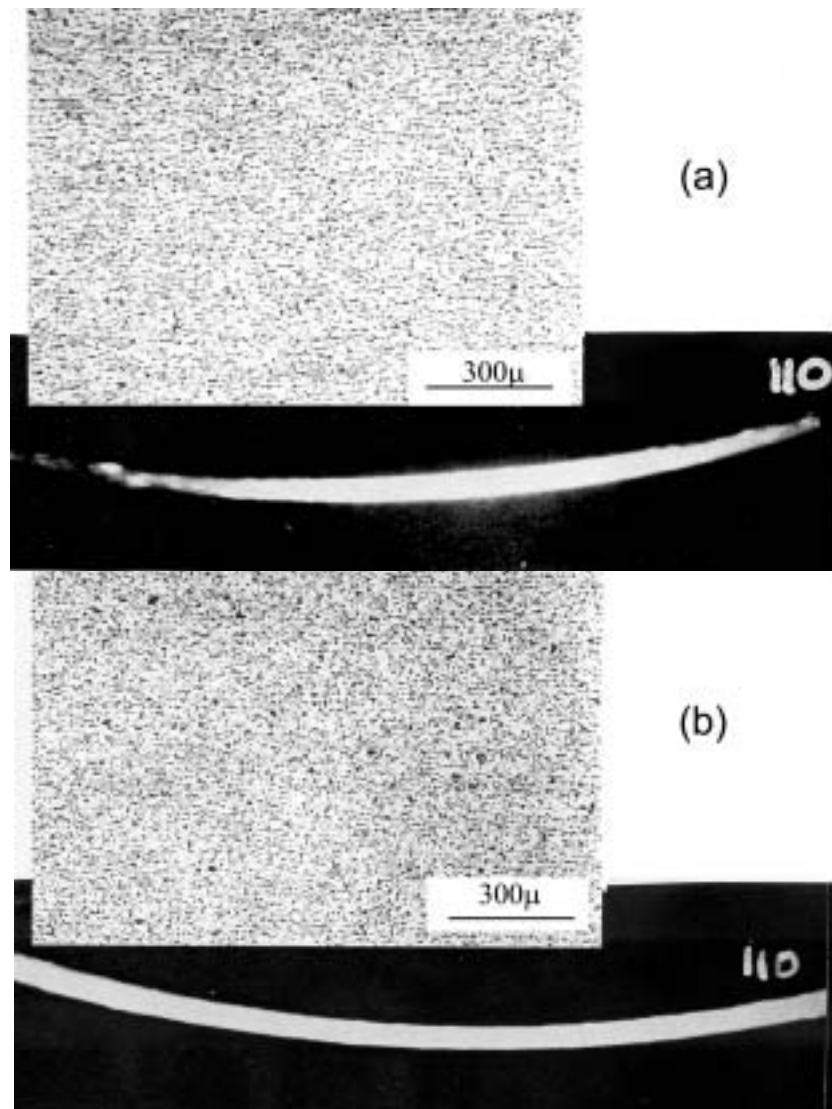
Drtivá většina rentgenografických laboratoří dnes analyzuje polykrystalické materiály pomocí Braggova-Brentanova difraktometru Parrishovy konstrukce. Tímto přístrojem (pokud nemá zvláštní přídatné vybavení) není možno měřit azimutální (laterální) profil nespojitých difrakčních linií, který nese důležité informace o reálné struktuře materiálu. Abychom mohli provádět taková měření, je vhodné využít fotoregistraci anebo si pořídit elektronický plošný posičně citlivý detektor s příslušným vyhodnocovacím zařízením.

Poděkování

Tento článek vznikl v rámci realizace grantového projektu Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy č. LN00B084.

Literatura

1. D. K. Smith, Crystallite statistics and accuracy in powder intensity measurements. In R. Snyder, J. Fiala H.J. Bunge (eds.): Defect and Microstructure analysis by Diffraction. New York 1999. Oxford University Press, 333-345.
2. D. L. Bish & J.E. Post (eds.): Modern Powder Diffraction. Washington 1989. The Mineralogical Society of America, 74-84.
3. R. Jenkins & R.L. Snyder: Introduction to X-ray Powder Diffractometry. New York 1996. John Wiley and Sons, 240-243.
4. V. I. Lisovjan & S.A. Gromilov: Aspekty točnosti v difrakometrii polikrystallov. Novosibirsk 1989. Nauka, 140-143.
5. N. J. Elton & P.D. Salt, *Powder Diffraction*, 11 (1996), 218-229.
6. R. A. Young (ed.): The Rietveld Method. Oxford 1993. Oxford University Press.
7. Ch. S. Barrett: Struktura kovů. Praha 1959. NČSAV, 414-439.
8. V. Valvoda, M. Polcarová & P. Lukáč: Základy strukturní analýzy. Praha 1992. Univerzita Karlova, 442.
9. H. Möller & M. Hempel, *Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm – Institut für Eisenforschung zu Düsseldorf*, 20 (1938), 15-33.
10. H. Möller & M. Hempel, *Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm – Institut für Eisenforschung zu Düsseldorf*, 20 (1938), 229-238.



Obr. 4. Mikrostruktura plechu z oceli 11 379 jak se jeví ve světelném mikroskopu při stonásobném zvětšení a azimutální profil jeho difrakční čáry (110) v dodaném stavu, tj. po deformaci za studena (a) a po vyzáhání na 900°C (b).

11. A. Taylor: An Introduction to X-ray Metallography. London 1945. Chapman and Hall Ltd., 231-244.
12. J. N. Kellar, P. B. Hirsh & J. S. Thorp, *Nature*, 165 (1950), 554-556.
13. V. N. Ščerbakov, L. N. Nagovicyna & I. S. Osipov, *Fizika metallov i metalloveděnie*, 9 (1960), 510-514.
14. W. A. Wood: The Study of Metal Structures and their Mechanical Properties. New York 1971. Pergamon Press.
15. H. J. Latiere, *Engineering fracture mechanics*, 8 (1976), 691-700.
16. A. Izumiyama, Y. Yoshioka & M. Terasawa, *Advances in X-ray Analysis*, 22 (1979), 221-226.
17. E. Tschegg, Ch. Faltin & S. Stanzl, *Journal of Materials Science*, 15 (1980), 131-138.
18. J. Fiala, Real Structure study by diffraction. In B. Jouffrey & J. Švejcar (eds.): Microstructural Investigation and Analysis Euromat 99 – Volume 4. Weinheim 2000. Wiley-VCH, 93-95.
19. P. M. de Wolff, *Applied Scientific Research B*, 7 (1958), 102-112.
20. A. Wagendristel, H. Ebel & P. Jonke, *Acta Crystallographica A*, 24 (1968), 565-567.
21. M. Koch, H. Oettel, P. Klimanek & J. Ohser, *Zeitschrift für Metallkunde*, 78 (1987), 310-315.
22. D. R. Black, H. E. Burdette, M. Kuriyama & R.D. Spal, *Journal of Materials Research*, 6 (1991), 1469-1476.
23. S. Weissmann, *Advances in X-ray Analysis*, 35 (1992), 221-237.
24. P. F. Fewster & N. L. Andrew, Reciprocal space mapping and ultra-high resolution diffraction of polycrystalline materials. In R. Snyder, J. Fiala H. J. Bunge (eds.): Defect and Microstructure analysis by Diffraction. New York 1999. Oxford University Press, 346-364.
25. P. B. Hirsch & J. N. Kellar, *The proceedings of the Physical Society B*, 64 (1951), 369-374.
26. P. Gay, P. B. Hirsch, J. S. Thorp & J. N. Kellar, *The proceedings of the Physical Society B*, 64 (1951), 374-386.
27. B. Ja. Piněs: Ostrofokusnyje rentgenovskije trubki i prikladnyj rentgenografičeskij analiz. Moskva 1955. GITTL.