

The Influence of Real Structure on Quantitative Phase Analysis

VLIV REÁLNÉ STRUKTURY NA KVANTITATIVNÍ FÁZOVOU ANALÝZU
J. Hamza¹, R. Čerstvý², J. Marek³, F. Filuš⁴, P. Mazal⁵
¹*Nové technologie-Výzkumné centrum, Západočeská universita, 30100 Plzeň*
²*Fakulta aplikovaných věd, Západočeská universita, 30100 Plzeň*
³*Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické, 11000 Praha*
⁴*Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Vysoká škola báňská, 70833 Ostrava*
⁵*Fakulta strojního inženýrství, Vysoké učení technické, 61669 Brno*
Keywords:

X-ray diffraction phase analysis, real structure, preferred orientation, texture

Abstract

The effect of the preferred orientation (texture) on the accuracy and precision of the determination of the phase volume fraction in multiphase materials is illustrated by the phase and texture analysis of an aluminium base alloy.

Úvod

Měřickým podkladem pro kvantitativní odhad objemového podílu krystalických složek směsi analysované pomocí rtg difrakce je intenzita jejich difrakčních linií. Tato intenzita však závisí též na reálné struktuře zkoumaného preparátu, což je hlavní příčinou chyb (neurčitosti výsledků) kvantitativní rtg difrakční fázové analýzy [1-5]. U kovových materiálů se jedná zvláště o texturu.

Textura (polykrystalického agregátu tvořícího strukturu) kovů vzniká a mění se při jejich krystalizaci, tváření, tepelném zpracování a provozní expozici [6]. Má obrovský vliv na vlastnosti kovů [6-8], ale také na směrovou distribuci intenzity jimi difraktovaného záření [9,10]. A na rozdíl od materiálů kruchých se kovy prakticky nedají přeměnit na prášek, jehož texturu bychom promícháním dokázali odstranit tak, jak se to dělá například při analýze nerostných surovin, stavebních hmot nebo keramiky. Z některých údajů publikovaných v odborné literatuře může vzniknout dojem - podle našich zkušeností ne zcela adekvátní - že chyby kvantitativní fázové analýzy kovových materiálů způsobené texturou nejsou velké a lze je snadno Harrisovou metodou [11] (resp. různými postupy na principu této metody založenými) korigovat. Tak třeba u Dysona [4] nalezneme tabulky výsledků srovnávacích měření na souboru 24 vzorků s rozptylem kolem 40% relativních. Marek et al. [12] dostal pro soubor 8 vzorků po korekci Harrisovou metodou rozptyl kolem 18% relativních.

V předkládané práci proto referujeme o rozboru čtyř vzorků MA1F, MB1F, MB2F a MC1F běžně používané hliníkové slitiny ISO EN 6082 (duralu), abychom na tomto příkladu ukázali, že textura může leckdy ovlivnit vzhled difraktogramu a následně zkreslit výsledky fázové analýzy, na základě takového difraktogramu provedené, velmi výrazně.

Tabulka 1. Integrální intenzity jednotlivých difrakčních linií hliníku určené z difraktogramů vzorků MA1F, MB1F, MB2F, MC1F na obr. 1, vztažené k integrální intenzitě difrakční linie (200) příslušného difraktogramu.

hkl	MA1F	MB1F	MB2F	MC1F
111	98	0	0	0
200	1000	1000	1000	1000
220	0	2013	5339	2130
311	94	1400	241	600
222	7	0	0	0
400	110	78	79	79
331	0	34	11	6
420	0	61	125	63

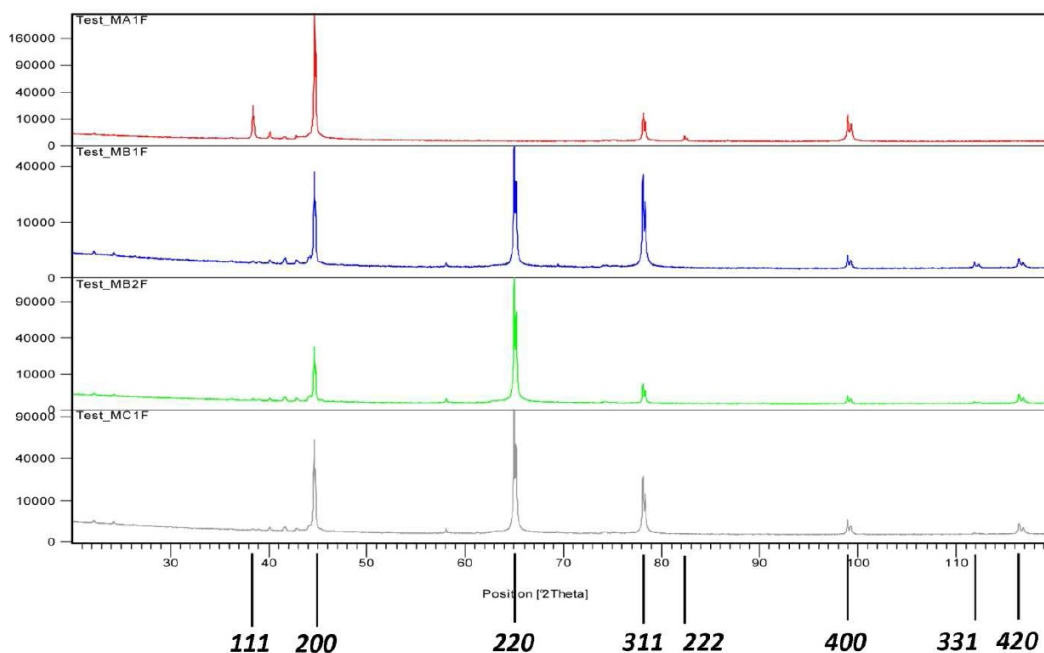
Experiment

Z obr. 1 je zřejmé, že poměry intenzit difrakčních linií (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) a (420) se u jednotlivých vzorků MA1F, MB1F, MB2F a MC1F značně liší přes to, že difraktogramy všech čtyř vzorků byly pořízeny na jednom a tomtéž přístroji při nezměněném nastavení (v Braggově-Brentanově parafokusacím uspořádání pomocí záření CuK α). Kvantitativně to popisuje tab. 1.

Abychom zjistili, čím jsou tak velké rozdíly v poměrech intenzit jednotlivých difrakčních linií způsobeny (zda tím, že mosaikové bloky krystalové struktury hliníku jsou

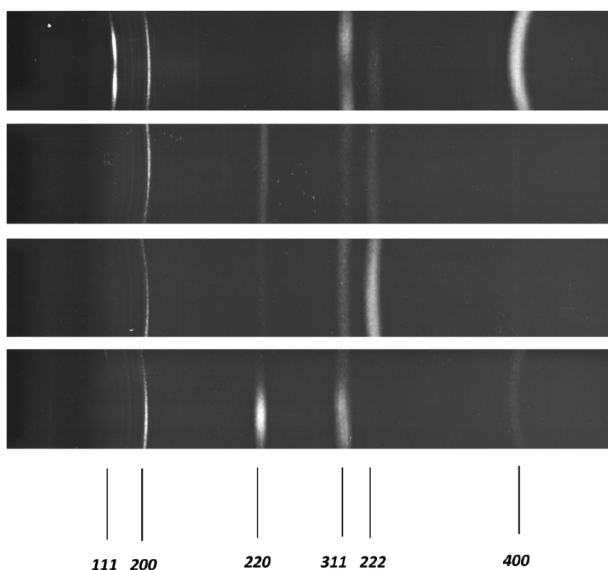
Tabulka 2. Hodnoty $100 \frac{I_i^k / I_i^{MB1F}}{I_i^k / I_i^{MB1F}}$ a $100 \frac{w_i^k}{w_i^k}$

i \ k	MA1F	MB2F	MC1F
200	242	83	127
220	0	221	135
311	16	14	55
400	341	84	129
331	0	27	22
420	0	170	132



Obrázek 1. Difraktogramy vzorků MA1F, MB1F, MB2F, MC1F změřené na Braggově-Brentanově parafokusačním difraktometru pomocí záření CuK α .

příliš velké nebo tím, že jejich směrová distribuce není rovnoměrná), pořídili jsme ze zkoumaných vzorků difrakto-



Obrázek 2. Difraktogramy vzorků MA1F, MB1F, MB2F, MC1F získané pomocí fotoregistrace v Braggově-Brentanově semifokusačním uspořádání (fokusační úhel 30°, záření FeK α).

gramy na film (obr. 2). Tyto difraktogramy dokazují, že všechny čtyři preparáty jsou jemnozrné (jejich mosaikové bloky jsou menší než 10 nm) a mají výraznou texturu (přednostní orientaci), jejíž charakter je u jednotlivých vzorků různý. Detailní popis textury vzorků MB1F, MB2F a MC1F představují obr. 3-5 [13].

Diskuse

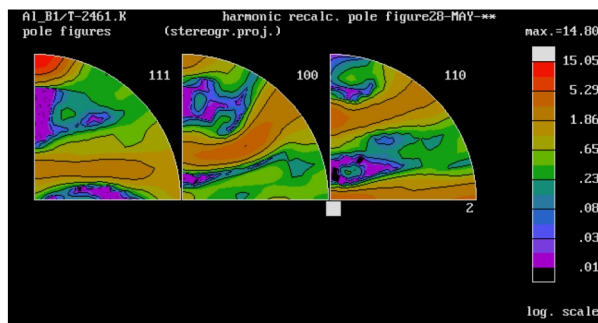
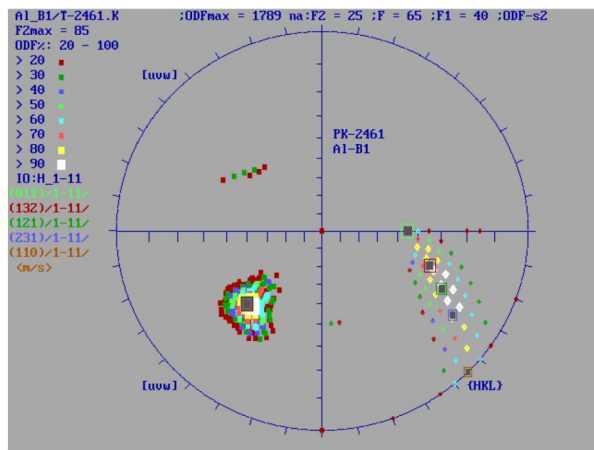
Abychom ukázali, jak velice se budou lišit výsledky kvantitativní fázové analýzy zkoumaných vzorků duralu, jmenovitě určení obsahu α -fáze (Al_2Cu) v poměru ke kovové matici (tuhému roztoku mědi v hliníku) podle toho, kterou difrakční linii hliníku k takovému stanovení použijeme, vyšli jsme z údajů tab. 1. (Integrální) intenzity jednotlivých difrakčních linií hliníku ve vzorcích MA1F, MB2F a MC1F jsme vztáhli ke vzorku MB1F a vypočítali jsme hodnoty objemového podílu w_i^k hliníku v k -tém vzorku, určeného na základě změřené intenzity I_i^k i -té difrakční linie tohoto vzorku. Zřejmě platí

$$w_i^k = c \frac{I_i^k}{I_i^{MB1F}},$$

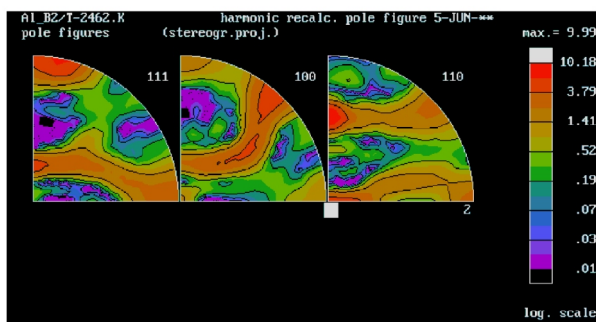
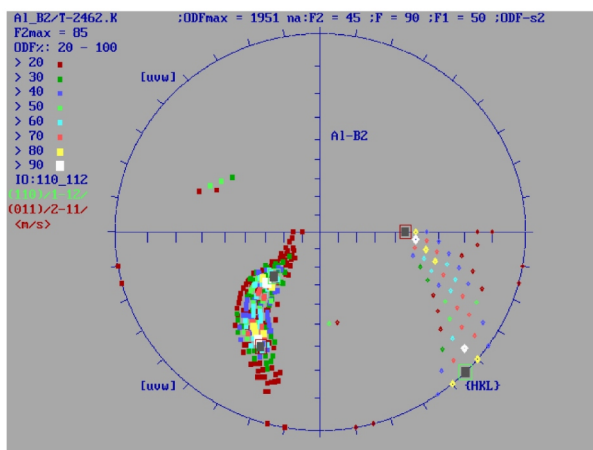
kde c je konstanta pro difrakční linie $i = 200, 220, 311, 400, 331$ a 420 vzorků a $k = \text{MA1F, MB2F a MC1F}$ a I_i^{MB1F} je (integrální) intenzita těchto linií na difraktogramu vzorku MB1F. V tab. 2 pak uvádíme matici hodnot

$$100 \frac{I_i^k / I_i^{MB1F}}{\frac{1}{6} \frac{I_i^k / I_i^{MB1F}}{w_i^k}}, \quad 100 \frac{w_i^k}{\frac{1}{6} \frac{I_i^k / I_i^{MB1F}}{w_i^k}},$$

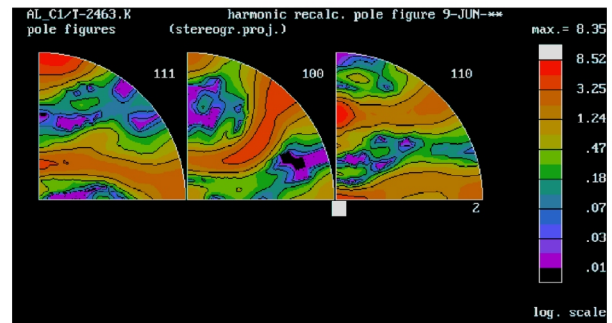
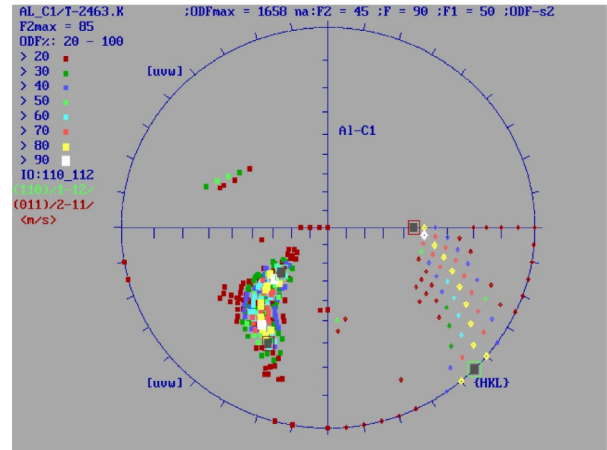
kteřé prozrazují, jak velice jsou intenzity difrakčních linií ovlivněné reálnou strukturou. Pakli-by totiž k takovému ovlivnění nedošlo, byly by všechny prvky té matice stejné (měly by hodnotu 100). Z tab. 2 je třeba patrné, že odhad obsahu hliníku ve vzorku MB2F provedený na základě změřené hodnoty intenzity difrakční linie (220) je o 718 (= 100 (221 - 27)/27 procent (relativních) vyšší než odhad provedený na základě změřené hodnoty intenzity difrakční linie (311). Pokud bychom k odhadu obsahu hliníku použili všech šesti difrakčních linií (200, 220, 311, 400, 331 a 420), činila by neurčitost takového odhadu,



Obrázek 3. Zakreslení orientační distribuční funkce vzorku MB1F do standardní projekce (001) – v horní části obrázku; pólové obrazce (111), (100) a (110) – v dolní části obrázku.



Obrázek 4. Zakreslení orientační distribuční funkce vzorku MB2F do standardní projekce (001) – v horní části obrázku; pólové obrazce (111), (100) a (110) – v dolní části obrázku.



Obrázek 5. Zakreslení orientační distribuční funkce vzorku MC1F do standardní projekce (001) – v horní části obrázku; pólové obrazce (111), (100) a (110) – v dolní části obrázku.

vyjádřená variačním koeficientem (= směrodatná odchylka / průměr), 152% u vzorku MA1F, 81% u vzorku MB2F a 49% u vzorku MC1F.

Dvojměrné difrakční záznamy registrované na film (obr. 2) a texturní analýza, jejíž výsledky prezentují obr. 3 – 5, napovídají, že příčinou takové velké neurčitosti výsledků uvažovaného kvantitativního rozboru fázového složení zkoumaných vzorků duralu pomocí rtg difrakce je jejich výrazná přednostní orientace.

Závěry

Polykrystalický agregát tvořící strukturu některých běžně vyráběných a používaných kovových materiálů jeví výraznou přednostní orientaci, která může zatížit výsledky jejich kvantitativní rtg difrakční fázové analýzy velkou neurčitostí. K redukci této neurčitosti potřebujeme informace o textuře analyzovaných preparátů. Jako citlivý - by jen kvalitativní - indikátor přednostní orientace lze využít difraktogram registrovaný na film nebo nějaký jiný plošný detektor.

The paper was presented at Struktura 2008.



Literatura

1. L. S. Zevin & G. Kimmel: Quantitative X-ray Diffractometry. New York 1995. Springer-Verlag.
2. B. L. Davis: Reference Intensity Method of Quantitative Phase Analysis. Rapid. City, South Dakota 1988, South Dakota School of Mines and Technology.
3. D. L. Bish & J. E. Post (eds): Modern Powder Diffraction. Washington 1989. The Mineralogical Society of America.
4. D. J. Dyson: X-ray and Electron Diffraction Studies in Materials Science. London 2004. Maney for the Institute of Materials, Minerals and Mining.
5. L. Spiess, R. Schwarzer, H. Behnken & G. Teichert: Moderne Röntgenbeugung. Wiesbaden 2005. B.G.Teubner Verlag.
6. W. A. Wood: The Study of Metal Structures and their Mechanical Properties. New York 1971. Pergamon Press.
7. J. Fiala, P. Mazal & M. Kolega in: NDE for Safety, P. Mazal (ed), 73-80. Prague 2007. Brno University of Technology.
8. P. Mazal, L. Pazdera & J. Fiala in: NDE for Safety, P. Mazal (ed), 169-174. Prague 2007. Brno University of Technology.
9. G. Wassermann & J. Greven: Texturen metalischer Werkstoffe. Berlin 1962. Springer – Verlag.
10. H. J. Bunge in: Defect and Microstructure Analysis by Diffraction, R. L. Snyder, J. Fiala & H. J. Bunge (eds), 405-519. New York 1999. Oxford. University Press.
11. G. B. Harris: *Philosophical Magazine*, **43** (1952) 113-125.
12. J. Marek, Z. Pala & K. Kolařík: *Materials Structure in Chemistry, Biology, Physics and Technology*, **14**, no.2 (2007) 125.
13. J. Marek: *Materials Structure in Chemistry, Biology, Physics and Technology*, **8**, no. 1 (2001) 29-37.

Comparison of results of the microdiffraction and macrodiffraction of forensic samples measurements

POROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ MAKRODIFRAKČNÍCH A MIKRODIFRAKČNÍCH EXPERIMENTŮ NA FORENZNÍCH VZORCÍCH

I. Jebavá¹, V. Goliáš¹, M. Kotrlý²

¹Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, Albertov 6, 128 43, Praha 2

²Kriminalistický ústav Praha PCR, Bartolomějská 10, 110 00, Praha 1
E-mail: Iva.Jebava@seznam.cz

Keywords:

X-ray diffraction, microdiffraction, mineralogy, forensic science, phase analysis

Abstract

The aim of this work was to compare microdiffraction and classic Bragg-Brentano ("macrodiffraction") instrumentation for identical small-volume samples. The alumina (corundum, SRM 676) standard and five real forensic samples of unknown composition was studied using X'Pert PRO (PANalytical) diffractometer system. The standard and all of the samples suggest better angle resolution (FWHM) in Bragg-Brentano geometry than in microdiffraction. In case of real forensic samples the microdiffraction showed to be more suitable, because it manage to identify more crystalline phases, however at the price of time-consuming delay.

Úvod

Prášková RTG difrakce je v současnosti široce užívaná metoda také ve forenzní praxi, kde poskytuje mnohé analytické možnosti, které jsou v mnoha případech nenahraditelné. Jejimi velkými výhodami jsou relativní rychlost a jednoznačnost získaných výsledků, schopnost analýzy malých vzorků a nedestruktivnost metody při analýze kriminalistických stop [1].

Na pracoviště Laboratoře RTG difrakce Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů byly jedním z

autorů (M. K.) dodány různorodé reálné vzorky z forenzní praxe. Původ a charakter vzorků zůstal ostatním autorům záměrně utajen. Cílem metodického postupu bylo porovnat analytické výstupy mikrodifrakční a klasické Bragg-Brentanovy („makrodifrakční“) techniky na totožných vzorcích a standardním materiálu.

Metodika

Vzorky byly dodány nanesené na vodivé (grafitové) oboustranné lepicí pásce na kruhovém hliníkovém nosiči (terčíku) o průměru 12 mm, s vodícím kolíkem v ose nosiče pod terčíkem. Tato univerzální montáž je rovněž používána pro jejich studium elektronovou rastrovací mikroskopií. Vzorek však pokrýval jen několik procent plochy nosiče. Na mosazný nosič stejného průměru byl v acetonové suspenzi nanesen standard (korund SRM 676), pokrývající v tomto případě celou plochu nosiče.

Difrakční experimenty byly provedeny na přístroji X'Pert PRO (PANalytical) s vertikálním goniometrem poloměru 240 mm v uspořádání / (pohybuje se RTG lampa i detektor, vzorek stacionární), při záření CuK , příkon 40 kV/30 mA.

Při mikrodifrakčním uspořádání bylo použito bodové ohnisko lampy a paprsek fokusován monokapilárou při šířce svazku 100 μ m. Vzorek byl nesen goniometrickou hlavičkou, justován pomocí mikroskopu se záměrným křížem do roviny osy difraktometru. Vzorek byl při měření