

СПЕЦИФИКА РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МЕТАЛЛОВ, ОБЛАДАЮЩИХ НЕОДНОРОДНОСТЬЮ СТРУКТУРЫ ПО ГЛУБИНЕ

А.И. Михайлюк, Г.Ф. Володина

*Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD–2028, Республика Молдова, mihalek@yandex.ru*

Для исследования структурных параметров поверхностных слоев металлов и сплавов, сформированных с помощью различных методов поверхностной обработки, в настоящее время широко используются методы рентгеноструктурного анализа. Однако изучение опубликованных научных работ показало, что в ряде случаев [1–2] при применении этого метода не учитывалась неоднородность структуры по глубине исследуемого слоя, что заведомо вело к получению искаженной информации. Рентгеноструктурный анализ основан на свойстве интерференции лучей, рассеянных электронами атомов кристаллического вещества, и подчиняется закономерностям, связанным с особенностями строения этого вещества. При этом сложное явление интерференции рентгеновских лучей, рассеянных кристаллом, можно представить как зеркальное отражение лучей от серии параллельных атомных плоскостей кристалла, которое описывается формулой Вульфа-Брэгга [3]: $n\lambda = 2d \sin\theta$, где n – порядок отражения, λ – длина волны рентгеновского излучения, d – расстояние между соседними параллельными плоскостями, θ – угол скольжения пучка лучей по отношению к отражающей плоскости. Это основная формула структурного анализа, с помощью которой исследуется строение как монокристаллических, так и поликристаллических материалов.

При изучении структурного состояния поликристаллических слоев (дисперсность кристаллитов, плотность дислокаций) обычно используются данные двух интерференционных линий разного порядка отражения от одной кристаллографической плоскости. А так как при изменении угла падения пучка на анализируемую поверхность образца меняется глубина его проникновения в слой, то при наличии неоднородности структуры по глубине исследуемого слоя в результате получается ошибочная структурная информация. Корректные данные позволяют получить метод скользящего пучка рентгеновских лучей, учитывающий специфику изучаемых поверхностных слоев с большим градиентом структурных параметров по глубине слоя. Методика разработана на основе анализа характера распределения дефектов структуры в поверхностных слоях, сформированных электроискровым способом [4].

Определение субструктурных параметров поликристаллических веществ основано на анализе уширений интерференционных линий их дифракционных спектров. Как известно [5], источниками физического уширения β интерференционных линий являются малость (дисперсность) частиц (зерен, блоков), дефекты упаковки и наличие дислокаций, вызывающих микродеформации решетки. Если размеры частиц менее 150 нм, то наблюдаются заметные уширения рентгеновских линий, пропорциональные $\sec\theta$. Дислокации в случае их плотности $\rho \geq 10^9 \text{ см}^{-2}$ приводят к уширению, пропорциональному $\text{tg}\theta$. Для того чтобы определить источник физического уширения (дисперсность частиц, дислокации), необходимо найти отношение физического уширения линий, различающихся лишь порядком отражения, и сравнить его с отношением тангенсов или секансов углов дифракции этих линий. Если

$$\beta_2/\beta_1 = \text{tg}\theta_2/\text{tg}\theta_1,$$

то уширение вызвано хаотическим распределением дислокаций плотностью [5]:

$$\rho = A \text{ctg}^2\theta\beta^2, \quad (1)$$

где A – постоянная величина, зависящая от типа кристаллической структуры, индексов интерференции hkl , вектора Бюргерса дислокаций и энергии дефекта упаковки. Зависимость от hkl связана с так называемым множителем ориентации:

$$\Gamma = (h^2 \kappa^2 + h^2 l^2 + \kappa^2 l^2)/(h^2 + \kappa^2 + l^2)^2.$$

И если по каким-либо причинам затруднительно зарегистрировать линию второго или большего порядка отражения, то вместо нее можно использовать такую другую линию, у которой одинаковы или

близки множители Γ , а также углы θ для первой и второй линий различаются достаточно, чтобы существенно различными (в 1,5–2 раза) были отношения $\text{tg}\theta_2/\text{tg}\theta_1$ и $\text{sec}\theta_2/\text{sec}\theta_1$. Косвенной мерой одинаковости или близости множителя является равенство или близость значений модулей упругих характеристик E и G в направлении нормалей к плоскостям $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$. Если $\beta_2/\beta_1 = \text{sec}\theta_2/\text{sec}\theta_1$, то уширение вызвано дисперсностью частиц (блоков). Средний размер частиц по нормали к отражающей плоскости [5]:

$$D_{hkl} = 0,94\lambda/\beta\cos\theta. \quad (2)$$

Если же отношение β_2/β_1 лежит между отношениями тангенсов и секансов, то действуют обе причины уширения. Тогда результирующее физическое уширение линии равно:

$$\beta = nm/ \int_{-\infty}^{+\infty} N(x)M(x)dx,$$

где $N(x)$ – функция микроискажений решетки, $M(x)$ – функция микродисперсности; n, m – уширения, обусловленные микроискажениями и микродисперсностью соответственно [6]. Для разделения общего физического уширения линий β на части, соответствующие дисперсности и микродеформации, существуют различные методы (аппроксимации, гармонического анализа и др.), подробно описанные в литературе [3, 5, 6]. Определив уширения линий для каждого из этих эффектов, можно по формулам (1) и (2) вычислить плотность дислокаций внутри частиц и средний размер частиц, а затем найти среднюю величину микродеформаций решетки по нормали к отражающей плоскости:

$$\Delta d/d = e = 0,25 \cdot \text{ctg}\theta \cdot n. \quad (3)$$

Необходимо отметить, что при изучении характера распределения дефектов по отношению β_2/β_1 в случае неоднородности структуры по глубине (в пределах 10–50 мкм) очень важно, чтобы и для первой, и для второй линий эффективная глубина анализируемого слоя была одинакова. В связи с неоднородностью структурного состояния по сечению формирующихся при электроискровом легировании (ЭИЛ) покрытий и по этой причине невозможностью использовать упомянутый выше метод определения микродеформаций и дисперсности авторами [4] был применен специально разработанный для широко распространенных дифрактометров общего назначения типа ДРОН метод съемки в скользящем или наклонном пучке. Отличие этого метода от обычной съемки с фокусировкой по Брэггу-Брентано состоит в неэквивалентности углов скольжения падающего (α) и выходящего дифрагированного (σ) пучков (см. рисунок). При этом угол скольжения пучка для линии с большим порядком отражения выбирается таким образом, чтобы по возможности информацию получать с той же глубины, что и от линии с меньшим порядком отражения.

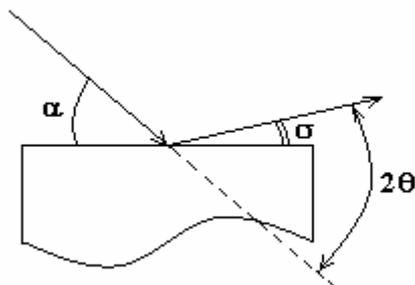


Схема асимметричной рентгеновской съемки от шлифа

Толщина анализируемого слоя t связана с углом падения α и отражения σ формулой [4]:

$$t = -(\ln(1-k)/\mu)(\sin\alpha\sin\sigma)/(\sin\alpha+\sin\sigma), \quad (4)$$

где k – определяет чувствительность используемой аппаратуры, и обычно $k \sim 0,9$; μ – линейный коэффициент ослабления рентгеновских лучей.

Так как $\alpha + \sigma = 2\theta$, то угол падения лучей α линии с большим порядком отражения определяется из равенства анализируемых толщин при асимметричной и симметричной схемах съемки ($t_2 = t_1$):

$$\sin\alpha \cdot \sin(2\theta - \alpha) / (\sin\alpha + \sin(2\theta - \alpha)) = \sin\theta_1/2, \quad (5)$$

где θ_1 – угол интерференционной линии с фокусировкой по Брэггу-Брентано для линии меньшего порядка отражения; θ_2 – угол для линии с большим порядком отражения.

Авторы [4] замечают, что выражения (4) и (5) симметричны относительно α и σ , то есть с точки зрения глубины анализируемого слоя безразлично, какой пучок скользит – падающий или дифрагированный, но варьирование угла выхода позволяет использовать достаточно широко расходящийся падающий пучок.

Для выяснения того, насколько существенна разница между величинами физического уширения линий второго порядка отражения, снятых с обычной фокусировкой по Брэггу-Брентано и методом скользящего пучка в случае неоднородности структурного состояния по глубине слоя, были исследованы образцы с электроискровыми покрытиями: железо по железу, титан по титану и медь по меди, как представители металлов с ОЦК, ГПУ и ГЦК кристаллическими решетками [7].

При исследовании параметров структуры электроискровых покрытий на Fe регистрировали линии 110 и 211 α – Fe. Анализируя результаты измерений физического уширения линий 110 и 211 (табл. 1), полученных при съемке с обычной фокусировкой по Брэггу-Брентано, мы установили, что для большинства режимов ЭИЛ отношение уширений β_{211}/β_{110} меньше, чем отношение $\sec\theta_{211}/\sec\theta_{110} = 1,4$ и тем более отношение $\text{tg}\theta_{211}/\text{tg}\theta_{110} = 2,4$ (для $\text{CoK}\alpha$ -излучения).

Наиболее обоснованным объяснением этих результатов может быть наличие неоднородности структурного состояния по глубине слоя, что отмечалось и в других работах [8, 9]. Чтобы получить рентгendifракционную информацию с почти одинаковой глубины поверхностного слоя (используя метод наклонной съемки), угол падения пучка для линии 211 устанавливался таким же, как для линии 110– $26,2^\circ$.

Расчеты показали, что толщина слоя, с которого принималась информация, составляла 8–10 мкм. В результате такой съемки физическое уширение линии 211 β_{211}^* увеличилось, а отношение $\beta_{211}^*/\beta_{110}$ возросло и в пределах экспериментальной ошибки стало больше отношения $\sec\theta_{211}/\sec\theta_{110}$ и меньше $\text{tg}\theta_{211}/\text{tg}\theta_{110}$ (табл. 1), что говорит о том, что в формирование уширения вносят вклад как дисперсность блоков, так и микродеформации решетки. Существенная разница между β_{211} и β_{211}^* , полученными при съемке с фокусировкой по Брэггу-Брентано и методом скользящего пучка, очевидно, заметно скажется на расчетах дисперсности блоков мозаики, плотности дислокаций и микродеформаций.

Таблица 1. Значения физического уширения β (в град.) линий 110 и 211 спектра α -Fe после ЭИЛ Fe/Fe

№ образца	Энергия разряда W, Дж	β_{110}	β_{211} $\alpha = \theta$	β_{211}^* $\alpha = 26,2^\circ$	$[(\beta_{211}^* - \beta_{211})/\beta_{211}] \cdot 100\%$
1	0,185	$0,24 \pm 0,02$	$0,41 \pm 0,03$	$0,43 \pm 0,03$	5,0
2	0,24	$0,50 \pm 0,05$	$0,62 \pm 0,05$	$0,88 \pm 0,07$	42
3	0,33	$0,29 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,03$	$0,66 \pm 0,05$	57
4	0,433	$0,40 \pm 0,03$	$0,52 \pm 0,04$	$0,66 \pm 0,05$	27
5	0,585	$0,60 \pm 0,04$	$1,02 \pm 0,06$	$1,20 \pm 0,08$	17

Оценка характера распределения дефектов кристаллического строения поверхностного слоя титана (α -Ti) после ЭИЛ проводилась по отношению физического уширения линий 10,1 и 20,3. Выбор линии 20,3 вместо отражения второго порядка от плоскостей {10,1} обусловлен ее большей, чем у линии 20,2, интенсивностью, а значит, и большей точностью измерения ширины. Это возможно, так как модули E и G для направлений, нормальных к (10,1) и (20,3), отличаются незначительно [5]. Эффективная глубина слоя исследования для линии 10,1 ($\theta = 20,25^\circ$) составляет 4,3 мкм, а для линии 20,3 ($\theta = 51,2^\circ$) – 9,7 мкм. Поэтому для получения информации от слоев одинаковой толщины съемку профиля линии 20,3 проводили при $\sigma = 12^\circ$ ($t_2 = 4,3$ мкм).

Физические уширения линий образцов представлены в табл. 2.

Как и в случае рентгеновской съемки электроискровых покрытий на железе, съемка на титане также показала существенную разницу величины β при симметричной и асимметричной схемах съемки.

При исследовании электроискровых покрытий медь по меди регистрировались линии 111 и 222 при углах выхода лучей соответственно: 111 – $\theta = 21,7^\circ$ и 222 – $\theta = 47,6^\circ$. Для обеспечения эф-

фактивной глубины изучаемого слоя около 9 мкм, соответствующей глубине съемки линии 111, съемку профиля линии 222 осуществляли под углом $\sigma = 36^\circ$.

Таблица 2. Значения физического уширения β (в град.) линий 10,1 и 20,3 спектра титана VT-1 после ЭИЛ Ti/Ti

№ образца	Энергия разряда W, Дж	$\beta_{10,1}$	$\beta_{20,3}$ $\sigma = \theta$	$\beta_{20,3}^*$ $\sigma = 12^\circ$	$[(\beta_{20,3}^* - \beta_{20,3})/\beta_{20,3}] \cdot 100\%$
1	0,185	$0,452 \pm 0,006$	$0,90 \pm 0,03$	$1,00 \pm 0,04$	10,0
2	0,24	$0,346 \pm 0,005$	$0,78 \pm 0,03$	$0,84 \pm 0,06$	8
3	0,296	$0,445 \pm 0,013$	$0,65 \pm 0,03$	$1,06 \pm 0,04$	60
4	0,364	$0,636 \pm 0,008$	$0,89 \pm 0,04$	$1,30 \pm 0,07$	46
5	0,433	$0,58 \pm 0,01$	$1,17 \pm 0,05$	$1,28 \pm 0,06$	9
6	0,585	$0,472 \pm 0,006$	$1,10 \pm 0,05$	$1,18 \pm 0,05$	7

Физические уширения линий образцов представлены в табл. 3.

Таблица 3. Значения физического уширения β (в град.) линий 111 и 222 спектра меди после ЭИЛ Cu/Cu

№ образца	Энергия разряда W, Дж	β_{111}	β_{222} $\sigma = \theta$	β_{222}^* $\sigma = 12^\circ$	$[(\beta_{222}^* - \beta_{222})/\beta_{222}] \cdot 100\%$
1	0,185	$0,118 \pm 0,003$	$0,330 \pm 0,010$	$0,320 \pm 0,010$	0
2	0,24	$0,127 \pm 0,004$	$0,309 \pm 0,015$	$0,360 \pm 0,20$	16
3	0,296	$0,128 \pm 0,003$	$0,278 \pm 0,013$	$0,276 \pm 0,020$	0
4	0,364	$0,101 \pm 0,004$	$0,230 \pm 0,020$	$0,232 \pm 0,020$	0
5	0,433	$0,112 \pm 0,004$	$0,210 \pm 0,013$	$0,252 \pm 0,023$	20
6	0,585	$0,113 \pm 0,005$	$0,195 \pm 0,015$	$0,255 \pm 0,023$	30
7	0,715	$0,108 \pm 0,005$	$0,264 \pm 0,015$	$0,265 \pm 0,020$	0

Анализ результатов показал отсутствие градиента дефектности по глубине для большинства электроискровых покрытий меди, что можно объяснить ее высоким коэффициентом теплопроводности и сравнительно низкой энергией дефектов упаковки.

Таким образом, результаты проведенных исследований на Fe, Ti, Cu показали зависимость величин физических уширений линий второго порядка отражения от глубины облучаемого слоя, и разница между β , полученными при съемке с фокусировкой по Брэггу-Брентано и методом скользящего пучка, зачастую значительна, что может вызвать некорректность последующих расчетов параметров субструктуры в случае рентгеновской съемки по первому варианту. Поэтому при изучении характера распределения параметров субструктуры по отношению β_2/β_1 в случае неоднородности структуры по глубине очень важно, чтобы и для первой, и для второй линий эффективная глубина анализируемого слоя была одинаковой, что достигается при использовании метода рентгеновской съемки в скользящем пучке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лукичев Б.Н., Белобрагин Ю.А., Усов С.В., Кокоулин М.М. Повышение эффективности упрочнения поверхности при электроискровом легировании деталей машин. *Электронная обработка материалов*. 1987, (4), 22–25.
2. Burumkulov F.Kh., Senin P.V., Velichko S.A., Ivanov V.I., Ionov P.A. and Okin M.A. The Properties of Nanocomposite Coatings Formed on a Steel 20H Surface by Means of Electrospark Processing Using Rod-Shaped Electrodes of Steels 65 G and Sv 08. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2009, **45**(6), 455–460.
3. Уманский Я.С. *Рентгенография металлов*. М.: Изд. Научно-технической литературы по черной и цветной металлургии. 1960, 448 с.
4. Иванов А.Н., Фомичева Е.И., Шелехов Е.В. Применение скользящего пучка для изучения поверхностных слоев на рентгеновском дифрактометре общего назначения. *Заводская лаборатория*. 1980, (12), 41–47.

5. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.И. *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия*. М.: Металлургия, 1982. 640 с.
6. Русаков А.А. *Рентгенография металлов*. М.: Атомиздат, 1977. 479 с.
7. Михайлюк А.И. Влияние электроискрового легирования металлических поверхностей на их износостойкость. *Автореферат диссертации на соискание уч. степени к.т.н.* Москва, 1990.
8. Палатник Л.С. Рентгенографическое исследование превращений в поверхностном слое металлов, подвергшихся действию электрических разрядов. *Изв. АН СССР, сер. физ.* 1951, **15**(1), 80–86.
9. Палатник Л.С., Левченко А.А., Косевич В.М. Изучение дефектов кристаллического строения в чистых металлах, возникающих при искровых разрядах. *Электроискровая обработка металлов*. М.: Изд. АН СССР, 1963. С. 104–112.

*Поступила 14.04.11
После доработки 09.08.11*

Summary

It is justified the use of the sliding beam of X-rays for the study of substructure (crystallites dispersion, dislocations density) of a superficial layers having essential inhomogeneity of structure by depth. There are presented comparative data of physical broadenings (β) of interference lines, defined by methods of sliding beam and symmetrical survey of metals' superficial layers by Bragg-Brentano, modified by electro-spark alloying. The essential difference of values of β is shown, which explains possible inconsistency of subsequent calculations of substructure parameters in the case of survey by the second variant.
