

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

О. Р. Семенова

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

*Допущено методическим советом
Пермского государственного национального
исследовательского университета
в качестве учебного пособия
для студентов, обучающихся
по направлению подготовки бакалавров
«Нанотехнологии и микросистемная техника»*

Пермь 2018

УДК 538.9+539.26(07)

ББК 22.37я7

С30

Семенова О. Р.

С30 Рентгенографическое исследование тонкой структуры твердых тел: учеб. пособие / О. Р. Семенова; Перм. гос. нац. исслед. ун-т. – Пермь, 2018. – 96 с.: ил.
ISBN 978-5-7944-3093-6

Рассмотрены два метода дифракционного структурного анализа, применяемые для исследования тонкой кристаллической структуры твердых тел и основанные на анализе формы дифракционных линий, а также приведен метод расчета размера зерна в крупнокристаллических материалах. Даны теоретические сведения, обосновывающие методику проведения эксперимента, а затем предложены три лабораторные работы, в которых сформулированы три задачи и указан последовательный ход их решения с практическим комментарием при выполнении каждого этапа. Приведены контрольные вопросы и список используемой литературы.

Предназначено для студентов направления подготовки бакалавров «Нанотехнологии и микросистемная техника» физического факультета университета.

УДК 538.9+539.26(07)

ББК 22.37я7

*Печатается по решению редакционно-издательского совета
Пермского государственного национального исследовательского
университета*

Рецензенты: кафедра «Металловедение, термическая и лазерная обработка металлов» Перм. нац. исслед. политехн. ун-та (зав. каф. – д-р техн. наук, проф. **Ю. Н. Симонов**); нач. управления волоконно-оптических компонентов НТЦ ПАО ПНППК канд. физ.-мат. наук **Д. И. Шевцов**

© ПГНИУ, 2018

ISBN 978-5-7944-3093-6

© Семенова О. Р., 2018

Введение

Механические и физико-химические свойства твердых тел сильно зависят от размеров кристаллитов. Для решения практических задач необходимо определить размер, а иногда и форму кристаллитов твердого тела и особенно их изменение под влиянием внешних (механических, тепловых и др.) воздействий.

Определение размеров и формы кристаллитов прямым методом проводят с помощью оптического и электронного микроскопов. В обоих случаях на микроскопических снимках получают случайные сечения зерен, имеющие размер от минимального до максимального, и наблюдаемая картина вначале создает впечатление, что мелких зерен в образце больше, чем крупных. Это наблюдается и в том случае, если зерна в образце имеют одинаковый размер и форму. Только сложная статистическая обработка результатов измерений позволяет получить представление о действительном размере зерен. Микроскопические методы имеют определенные ограничения, и их использование не всегда возможно.

Рентгенографические методы определения размеров зерен находят широкое применение в практике металловедческих исследований, причем каждый из них используется в определенном интервале размеров зерен:

- 1) при размере зерен $L \geq 10^{-2}$ см применяют метод, основанный на измерении размеров пятен лауэграммы или эпиграммы;
- 2) в случае, если $10^{-2} > L > 10^{-3}$ см, используют метод подсчета пятен на интерференционных линиях дебаеграммы, полученной в обычной камере;
- 3) в интервале размеров $10^{-3} > L \geq 10^{-4}$ см используют метод подсчета пятен на рентгенограммах, полученных с помощью микропучков;
- 4) при размерах $10^{-4} - 10^{-5}$ см можно применять метод, основанный на эффекте первичной экстинкции;
- 5) при $l = 100 \div 1500 \text{ \AA}$ удобен метод оценки размеров кристал-

литов по дифракционному уширению линий на дебаеграммах;

- б) в интервале $L = 20 \div 2000 \text{ \AA}$ применяют метод малоуглового рассеяния.

Определение размеров монокристаллов по пятнам лауэграмм и эпиграмм особых пояснений не требует. Размер и форма дифракционных пятен на таких рентгенограммах находится в прямой зависимости от размера и формы кристаллов. Необходимо только учитывать эффект увеличения, связанный с непараллельностью первичного пучка. Это можно сделать путем определения размеров дифракционных пятен от образца с известными размерами кристаллитов.

При облучении поликристаллического образца пучком обычных размеров (диаметром $0.5 - 1.0 \text{ мм}$) монохроматического или характеристического излучения только некоторые из кристаллитов оказываются ориентированными под брэгговскими углами. Каждый из таких кристаллитов дает на дебаеграмме отражение в виде точки или двух точек, отвечающих дублету K_{α_1, α_2} под большими брэгговскими углами. При размерах кристаллитов $L < 10^{-3} \text{ см}$ эти точки сливаются в сплошные интерференционные линии. При этом установлена закономерность: уменьшение зерна приводит к уширению дифракционных линий.

В данном учебном пособии рассматриваются методы, позволяющие по изменению параметров дифракционного максимума определять геометрические размеры кристаллитов поликристаллических образцов. Таковыми являются методы аппроксимирующих функций и гармонического анализа формы интерференционной кривой и метод двойных экспозиций. Сначала приведены теоретические основы данных методов, далее сформулированы лабораторные работы, в которых указан последовательный алгоритм выполнения исследований на практике.

Исследование тонкой кристаллической структуры вещества

§ 1. Физические факторы, влияющие на ширину дифракционных линий

Известно, что линии рентгенограммы поликристалла получаются резкими в том случае, если линейный размер кристалликов лежит в пределах $10^{-3} - 10^{-4}$ см и если в образце отсутствуют внутренние напряжения. При меньших размерах кристалликов, а также при наличии искажений решетки второго рода наблюдается размытие линий. Расчет показывает, что влияние каждого из этих факторов на ширину линии различно, в связи с чем, изучая форму и ширину линий, можно установить причину размытия и дать количественную характеристику эффекту, вызвавшему его. Эти исследования имеют практическое значение, т.к. величины блоков в внутренних напряжениях в значительной мере определяют свойства сплава.

Объяснить причину расширения дифракционных линий из-за малости кристаллитов можно из самых общих соображений с использованием понятий обратной решетки и сферы отражения [1-4]. У малых кристаллов точечные узлы обратной решетки представляют собой заметные области и соответственно с этим отражение лучей от кристалла происходит в более широком интервале

углов. Интерференционный конус возникает как результат пересечения сферы отражения с обратной решеткой кристалла. Если узлы обратной решетки превратились в области, то возникающие интерференционные конусы будут обладать конечной шириной – реальная дифракционная картина будет содержать линии, расширенные в более значительной степени, чем дифракционные линии от крупнокристаллического материала, узлы обратной решетки которого меньше, чем у мелкого кристалла.

Рассмотрим условия отражения рентгеновских лучей (с длиной волны λ) от кристаллика, состоящего из $(N + 1)$ параллельных плоскостей (hkl) с межплоскостным расстоянием d (см. рис. 1). Размер такого кристаллика в направлении нормали к отражающей плоскости есть $L = Nd$. Если рентгеновские лучи падают на грань (hkl) под углом Вульфа-Брэгга θ_0 , то лучи s_i и s_{i+1} , отраженные от соседних атомных плоскостей, будут иметь разность хода

$$\Delta l = 2d \sin \theta_0 = n\lambda$$

и будут отличаться по фазе на

$$\varphi = 2\pi \frac{\Delta l}{\lambda} = \frac{4\pi d \sin \theta_0}{\lambda} = 2\pi n,$$

где n – целое число. При этом равнодействующая амплитуда отраженных лучей $E = (N + 1)E_0$, где E_0 – амплитуда лучей, отраженных одной плоскостью (см. рис. 2а).

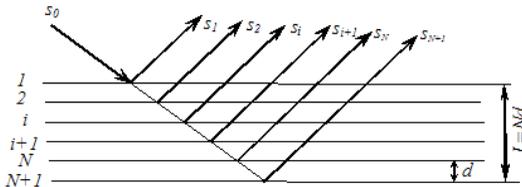


Рис. 1. Схема отражения рентгеновских лучей от кристаллика

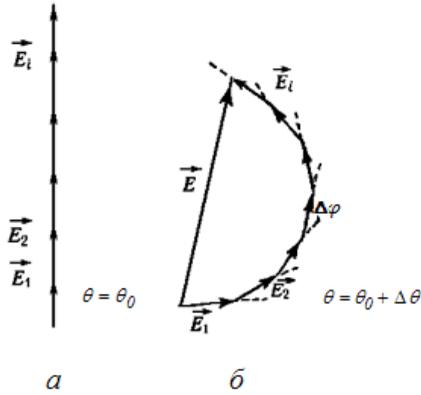


Рис. 2. Векторная диаграмма, поясняющая причину расширения линий на рентгенограммах при измельчении кристалликов: а – случай отражения под углом θ_0 , б – отражение под близким к θ_0 углом [5]

Если повернуть кристаллик таким образом, чтобы угол скольжения лучей увеличился на малый угол $\Delta\theta$, то разность фаз отраженных лучей s_i и s_{i+1} изменится на величину

$$\Delta\varphi = \Delta \left(\frac{4\pi d \sin \theta_0}{\lambda} \right) = 2\pi\varepsilon,$$

где $\varepsilon = \frac{2d \cos \theta_0 \Delta\theta}{\lambda}$.

В этом случае векторы \mathbf{E}_i электромагнитных волн, рассеянных от соседних плоскостей, располагаются друг относительно друга под углом $\Delta\varphi = 2\pi\varepsilon$, и результирующая амплитуда отраженных лучей будет значительно меньше E , если число N велико.

Из рис. 2б видно, что при разности фаз лучей, отраженных от крайних атомных плоскостей 1-й и N -й, равной π , результирующая амплитуда отраженных лучей равна диаметру окружности, половина длины которой приблизительно составляет $(N + 1)E_0$ (если пренебречь разностью между длиной окружности и периметром вписанного в нее многоугольника). Тогда отношение интенсивностей J' и J , отвечающих в идеальном случае отражениям

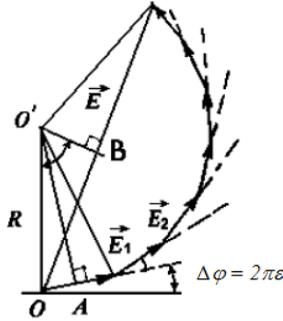


Рис. 3. Векторная диаграмма для нахождения интенсивности отраженных лучей [5]

под углами $\theta_0 + \Delta\theta$ и θ_0 , есть

$$\frac{J'}{J} = \frac{4}{\pi^2} \approx 0.4.$$

Если же кристаллики малы (их размер $\sim 10 - 100$ нм), то N мало, и малое отклонение от угла θ_0 не дает существенного спада интенсивности.

Найдем интенсивность лучей в общем случае (см. рис. 3). Поскольку каждый вектор \mathbf{E}_i повернут на угол $\Delta\varphi$ по отношению к предыдущему \mathbf{E}_{i-1} , то угол поворота вектора \mathbf{E}_N относительно \mathbf{E}_1 будет равен $N\Delta\varphi$. Для расчета интенсивности требуется найти суммарный вектор \mathbf{E} . Проведем через концы векторов \mathbf{E}_i окружность радиуса R с центром в точке O' . Из рис. 3 видно, что нормаль $O'A$ делит \mathbf{E}_1 пополам как хорду. Аналогично, нормаль $O'B$ делит пополам вектор \mathbf{E} . Из треугольника OAO' имеем

$$R \sin \frac{2\pi\varepsilon}{2} = OA = \frac{1}{2}E_1. \quad (1)$$

Из треугольника OBO' следует

$$R \sin \frac{2\pi N\varepsilon}{2} = OB = \frac{1}{2}E. \quad (2)$$

Найдем отношение интенсивностей

$$\frac{J}{J'} = \frac{E^2}{(NE_1)^2}.$$

Используя выражения (1) и (2), а также учитывая $\sin \pi\varepsilon \approx \pi\varepsilon$ при $\pi\varepsilon \ll 1$, получаем

$$\frac{J}{J'} = \frac{4R^2 \sin^2 \pi\varepsilon N}{4R^2 N^2 \sin^2 \pi\varepsilon} \approx \left(\frac{\sin x}{x} \right)^2, \quad (3)$$

где $x = \pi\varepsilon N$. Функция $\left(\frac{\sin x}{x}\right)^2$ имеет главный максимум, равный 1 при $x = 0$ (в этом случае $J = J'$), и равна $1/2$ при $x = 0.445\pi$ (в этом случае $J = J'/2$). Это условие позволяет найти угол, при котором интенсивность уменьшится в два раза:

$$0.445\pi = \pi\varepsilon N = \frac{2\pi dN}{\lambda} \cos \theta_0 \Delta\theta. \quad (4)$$

Из (4) получаем

$$2\Delta\theta = \frac{0.445\lambda}{L \cos \theta_0}, \quad (5)$$

где $2\Delta\theta$ – угловая ширина линии на половине ее высоты, $L = Nd$ – размер кристалликов в направлении, перпендикулярном плоскостям с межплоскостным расстоянием d .

В экспериментах для характеристики дифракционной кривой строят зависимость $J(2\theta)$, тогда под шириной дифракционной линии m , обусловленной размером кристалликов, следует понимать величину, равную $4\Delta\theta$:

$$m = \frac{0.89\lambda}{L \cos \theta_0}. \quad (6)$$

Отметим, что формула (6) получена в предположении равноосности кристалликов. В случае сложной формы кристалликов величина числовой константы будет иной. Так, для кристаллов кубической сингонии

$$m = \frac{0.94\lambda}{L \cos \theta_0}. \quad (7)$$

Рассмотрим пример. Расширение m_{hkl} (измеряемое в радианах) интерференционной линии о индексами (hkl), обусловленное дисперсностью образца, характеризуется формулой Лауэ (для частиц с формой параллелепипеда и принадлежащих ромбической сингонии):

$$m_{hkl} = \frac{K\lambda}{\cos \theta} \sqrt{\frac{\frac{h^2}{p_1^2 a^4} + \frac{k^2}{p_2^2 b^4} + \frac{l^2}{p_3^2 c^4}}{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}, \quad (8)$$

где a, b, c – периоды решетки; $p_1 a, p_2 b, p_3 c$ – размер кристалла, λ – длина волны рентгеновского излучения; θ – брегговский угол отражения; K – скалярный множитель.

Из (8) для кубических кристаллов получается известная формула Селякова:

$$m_{hkl} = \frac{K\lambda}{L} \sec \theta, \quad (9)$$

где L – средний размер кристаллика в направлении, перпендикулярном отражающей плоскости (hkl).

В общем случае в формулах (8) и (9) стоит дополнительный множитель K , зависящий от ряда факторов, в том числе и от формы частиц индексов отражающей плоскости. Однако его часто опускают, т.к. по величине он близок к единице (см. табл. 1), а точность определения абсолютных размеров частиц, как правило, не превышает 10 – 20 %.

Под термином «кристаллик» понимается такая область вещества, на протяжении которой кристаллическая решетка не имеет дефектов, нарушающих когерентность рассеяния рентгеновских лучей. В ряде работ показано, что эти области когерентного рассеяния – блоки – значительно меньше зерен: так, для видимых под микроскопом игл мартенсита размерами $10^{-3} - 10^{-4}$ см размер блоков оказался порядка 10^{-6} см. Таким образом, по ширине рентгеновских линий измеряется не величина зерен, а размер областей когерентного рассеяния (блоков), совокупность которых образует так называемую внутриверенную структуру (или субмикроструктуру) сплава.

Фактор формы блоков K для кубической решетки
при различных формах частиц

(hkl)	Куб	Тетраэдр	Октаэдр	Сфера
(100)	1.0000	1.3867	1.1006	1.0747
(110)	1.0607	0.9806	1.0376	1.0747
(111)	1.1547	1.2009	1.1438	1.0747
(210)	1.0733	1.2403	1.1075	1.0747
(211)	1.1527	1.1323	1.1061	1.0747
(221)	1.1429	1.1556	1.1185	1.0747
(310)	1.0672	1.3156	1.1138	1.0747

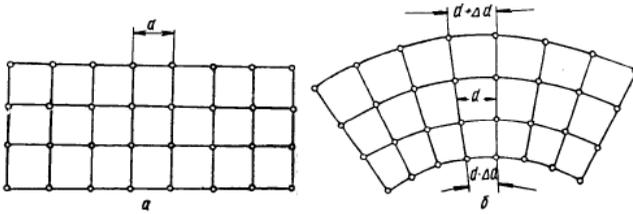


Рис. 4. Расположение семейства атомных плоскостей при отсутствии (а) и наличии (б) микронапряжений [6]

Однако расширение линии может обуславливаться не только малыми размерами блоков, но также и микронапряжениями (напряжениями 2-го рода), которые характеризуются неоднородной упругой деформацией в пределах субмикроскопических областей.

Под микронапряжениями обычно понимают напряжения, которые уравниваются в объеме отдельных кристаллов или частей кристаллов (мозаичных блоков). Расчет их основан на представлении о том, что они связаны с неоднородной упругой деформацией кристаллов и, как следствие этого, с закономерным неоднородным изменением межплоскостных расстояний.

При наличии микронапряжений (напряжений II рода) каждая система атомных плоскостей с одинаковыми индексами (hkl) имеет вместо строго определенного межплоскостного расстояния d (рис. 4 а) межплоскостные расстояния, лежащие в пределах $d \pm \Delta d$, как это схематично показано на рис. 4 б, т.е. имеет место вариация межплоскостных расстояний. Величину микронапряжений оценивают по величине относительной деформации (микродоформации)¹

$$\frac{\Delta d_{max}}{d}.$$

Для кубической сингонии

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta a}{a}, \quad (10)$$

где a – параметр решетки кубического кристалла.

Соответственно значениям $d \pm \Delta d_{max}$, углы θ для каждой из систем атомных плоскостей будут лежать в интервалах значений $\theta \pm \Delta\theta_{max}$, что приводит к расширению линий на рентгенограмме и тем большему, чем больше будут максимальные значения Δd и $\Delta\theta$.

Другими словами, если в результате пластической деформации в кристалле появились зоны сжатия и растяжения, можно условно считать, что образец разбит на блоки, каждый из которых характеризуется в направлении нормали к отражающей плоскости (hkl) своим значением межплоскостного расстояния, лежащим в пределах от $d + \Delta d$ до $d - \Delta d$. В этом приближении каждый «блок» рассеивает рентгеновские лучи независимо от других «блоков» и дает дифракционный максимум в положении, соответствующем своему значению межплоскостного расстояния. В итоге суммарный максимум от всего образца оказывается размытым. Дифференцируя уравнение Вульфа – Брэгга и принимая среднее значение

$$\left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle = \frac{1}{2} \frac{\Delta d}{d},$$

¹Закон Гука $\sigma \approx \frac{\Delta d}{d} E$, где E – модуль упругости. Поэтому $\frac{\Delta d}{d}$ и $\frac{\Delta a}{a}$ при анизотропном E зависят от направления.

можно получить количественную зависимость расширения линии n_{hkl} (измеряемую в радианах) от степени искажения $\frac{\Delta d}{d}$:

$$n_{hkl} = 4 \frac{\Delta d}{d} \operatorname{tg} \theta. \quad (11)$$

Причины возникновения напряжений II рода

Напряжения 2-го рода могут возникнуть при следующих обстоятельствах:

1. Когда часть образца испытывает химические или структурные (фазовые) превращения, приводящие к изменению формы и размера небольших элементов объёма (процессы азотирования, цементации и закалки стали).
2. При выделении избыточной фазы (старении). Так как кристаллическая решетка выделяющейся фазы отличается от кристаллической решетки матрицы, и обе фазы имеют разные удельные объемы, на их границе создаются напряжения.
3. При тепловом расширении материала, содержащего несколько составляющих фаз с разными коэффициентами расширения. Искажения теплового происхождения получаются даже в однофазном поликристаллическом материале, если тепловое расширение кристаллов неодинаково в различных направлениях.
4. При деформации поликристаллического образца – из-за упругой и пластической анизотропии зерен. Величина образующихся остаточных напряжений зависит от числа возможных плоскостей и направлений скольжения, т.е. от кристаллической структуры материала.
5. При неоднородной пластической деформации, нагреве или охлаждении. Например, при опускании образца в горячую ванну его внешние слои расширяются раньше внутренних.

Сжимающие напряжения снаружи и напряжения растяжения в середине образца могут привести к пластическим сдвигам и появлению остаточных микронапряжений.

Мы рассмотрели два фактора, влияющих на ширину дифракционной линии β , – размер кристалликов и наличие микронапряжений решетки. Их еще называют физическими факторами. Ширина интерференционной линии зависит также от геометрических условий съемки рентгенограммы (сходимости и расходимости первичного пучка), а также от собственной ширины спектральной линии характеристического излучения. Уширение, обусловленное геометрическими факторами, называется геометрическим или инструментальным уширением. Обычно ширина линии рентгенограммы обусловлена совместным влиянием физических и геометрических факторов. Чтобы определить размер кристаллитов, необходимо измерить истинную ширину интерференционной линии β , исключив при этом влияние геометрических условий. Для этой цели одновременно с исследуемым образцом снимают эталонный образец, ширина интерференционных линий которого определяется только геометрией съемки. Такой образец изготавливают из того же материала, что и исследуемый, но хорошо отожженного, – его кристаллиты состоят из блоков, имеющих размер больше 1500 \AA . В эталонном образце не должно быть также микроискажений и дефектов упаковки. Некоторые исследователи определяли истинную ширину интерференционной линии β как разность между шириной линии исследуемого образца B и эталона b :

$$\beta = B - b.$$

Такой расчет возможен лишь для случая, когда $b \ll B$.

Отметим также, что за величины β , B и b обычно принимают ширину кривой распределения интенсивности на половине высоты максимума (полуширина) или отношение площади интерференционной линии к максимальной ординате. Оба представления идентичны, если распределение интенсивности имеет вид треугольника.

Точное соотношение между уширением линии B (свободного от размытия вследствие наложения дублета $\alpha_1 - \alpha_2$), физическим уширением линии β и геометрическим уширением b может быть выражено уравнением [7]

$$B = \frac{b\beta}{\int_{-\infty}^{+\infty} g(x)f(x)dx}, \quad (12)$$

где $g(x)$ – функция, описывающая распределение интенсивности линии эталона; $f(x)$ – функция истинного физического уширения.

Таким образом, зная вид функций $g(x)$ и $f(x)$, можно определить β , а по нему размер кристалликов или величину микроискажений решетки по формулам (9) и (11).

Если же в реальном изучаемом металле уширение линий вызвано, кроме геометрических факторов, наличием микронапряжений, а также измельчением блоков, то элементарный расчет становится непригодным, так как, прежде чем прибегнуть к помощи формул (9) и (11), следует установить, какова доля участия обоих факторов m и n в физическом уширении каждой линии β .

§ 2. Метод аппроксимации

Определение физической ширины линии с применением эталона

Один из способов учета всех «посторонних» факторов предполагает съемку в тех же условиях эталонного образца. Введение эталона удобно тем, что ширина его линий включает в себя все геометрические факторы, часть которых рассчитать совсем невозможно.

а) исправление на K_α -дублет графическим способом

Производится чаще всего графически. При этом для задних линий эталона графическое разделение K_α -дублета выполняется

непосредственно, а для всех других линий – по специальному поправочному графику², соответствующему уравнению

$$\frac{B_{\alpha_1}}{B} = \varphi\left(\frac{\delta}{B}\right), \quad (13)$$

где B – экспериментальная ширина линии, B_{α_1} – ширина линии, исправленная на дублетность излучения (ширина линии α_1 – компоненты дублета), δ – междудублетное расстояние, вычисляемое по формуле

$$\delta = 2(\theta_{\alpha_1} - \theta_{\alpha_2}) = 2 \frac{\lambda_{\alpha_2} - \lambda_{\alpha_1}}{\lambda_{\text{ср}}} \text{tg } \theta_{\text{ср}}. \quad (14)$$

Здесь $\lambda_{\text{ср}} = (2\lambda_1 + \lambda_2)/3$ – средняя длина волны для K_{α} -линии, $\theta_{\text{ср}}$ – угол отражения, рассчитанный с использованием $\lambda_{\text{ср}}$.

Под достаточно большими углами ϑ интерференционные линии начинают разделяться на дублеты. В этом случае можно производить графическое разделение на K_{α_1} – и K_{α_2} –составляющие. Такое разделение удобно проводить методом Речингера, основаным на следующих предположениях:

1. Распределение интенсивности экспериментальной кривой $h(x)$, представляющей собой наложение кривых α_1 и α_2 , достаточно хорошо известно. Особенно важно знать поведение этой кривой вблизи линии фона.
2. Отношение интенсивности компоненты дублета α_1 к интенсивности компоненты α_2 равно 2, а междудублетное расстояние $\delta(2\vartheta)$ определяется выражением (14). Интерференционная линия α_2 представляет собой точное воспроизведение линии α_1 с уменьшенными в два раза ординатами; она смещена по отношению к линии α_1 на угол $\delta(2\vartheta)$.

Если $I(2\vartheta)$ – функция, выражающая распределение интенсивности в линии α_1 , то суммарная функция $J(2\vartheta)$, представляющая распределение интенсивности в наложенных кривых I_{α_1} и

²О поправочном графике речь пойдет далее.

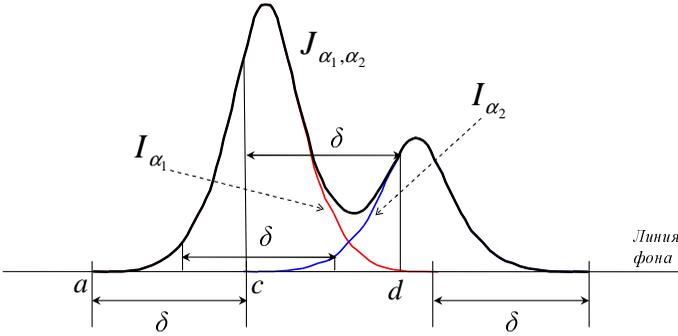


Рис. 5. Разделение дублета методом Речингера

I_{α_2} , имеет вид

$$J(2\vartheta) = I(2\vartheta) + \frac{1}{2}I(2\vartheta + \delta). \quad (15)$$

Деление дублета начинают с абсциссы $2\vartheta_1$, находящейся в точке a пересечения интерференционной кривой с линией фона. Для этой точки можно считать, что $I(2\vartheta + \delta) = 0$ и поэтому $J(2\vartheta) = I(2\vartheta)$. Это положение верно до угла $2\vartheta_1 + \delta$, т. е. в интервале углов от $2\vartheta_1$ до $2\vartheta_1 + \delta$ (см. рис. 5, точку c). Экспериментальная кривая на этом участке определяется только распределением интенсивности в линии α_1 . На основании этого можно построить кривую $\frac{1}{2}I(2\vartheta + \delta)$. Разделим абсциссу под экспериментальной кривой на равные отрезки. Для каждой точки такого разбиения в интервале на отрезке ac измеряют ординаты $I(2\vartheta)$, делят их пополам и откладывают эти величины $\frac{1}{2}I(2\vartheta)$ на расстоянии $\delta(2\vartheta)$. Такая операция продолжается до точки c . После этой точки суммарная кривая $J(2\vartheta)$ представляет собой наложение кривых $I(2\vartheta)$ и $\frac{1}{2}I(2\vartheta + \delta)$. Тогда в интервале cd вычитают из ординат экспериментальной кривой уже построенные (по интервалу ac) ординаты $\frac{1}{2}I(2\vartheta + \delta)$, после чего достраивают кривую для линии α_1 . Ординаты этой кривой вновь вычитают из суммарной кривой, и полученные величины откладывают на расстояниях $\delta(2\vartheta)$. Таким образом, получают полное разделение кривых дублета K_{α_1, α_2} .

Построенные кривые компонентов α_1 и α_2 должны быть симметричными и иметь равные полуширины; их площади – относиться как 2:1, а расстояние между пиками компонентов – равняться δ . В противном случае необходимо проверить правильность проведения исходной кривой, так как вследствие разброса экспериментальных точек при фотометрировании проведение усредненной кривой по этим точкам неоднозначно.

После разделения дублета на компоненты графическим способом определяют вид функции распределения интенсивностей (по компоненте α_1) для эталона, считая, что вид этой функции сохраняется для всех его линий. Она определяет выбор поправочного графика для нахождения ширины α_1 -компоненты остальных исследуемых линий.

Часто расчет проводят по линиям, вызванным K_β -излучением. Тогда исправление экспериментальных уширений на дублетность, естественно, не проводят.

б) подбор аналитической функции, соответствующей форме кривой компонента дублета (для эталона)

Наиболее часто экспериментальные кривые аппроксимируют одной из следующих функций³:

$$J(x) = J_0 \exp(-\varepsilon^2 x^2), \quad (16)$$

$$J(x) = \frac{J_0}{(1 + \varepsilon x^2)}, \quad (17)$$

$$J(x) = \frac{J_0}{(1 + \varepsilon x^2)^2}, \quad (18)$$

где J_0 – высота максимума интенсивности α_1 -компоненты дублета.

Окончательный выбор функции производится после апробирования каждой из них путем наложения теоретически построенной

³Эти функции получаются теоретически из рассмотрения законов рассеяния рентгеновских лучей.

кривой на экспериментально полученную кривую α_1 -компоненты дублета эталонного образца.

Параметр ε для каждой функции имеет разные значения. Для построения теоретической кривой его определяют из уравнения:

$$b_{\alpha_1} = \frac{1}{J_0} \int_{-\infty}^{+\infty} J(x) dx,$$

т.е.

$$b_{\alpha_1} = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\varepsilon^2 x^2) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{\varepsilon}, \quad (19)$$

$$b_{\alpha_1} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{(1 + \varepsilon x^2)} = \frac{\pi}{\sqrt{\varepsilon}}, \quad (20)$$

$$b_{\alpha_1} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{(1 + \varepsilon x^2)^2} = \frac{\pi}{2\sqrt{\varepsilon}}. \quad (21)$$

Следует отметить, что тремя рассмотренными функциями (16) – (18), конечно, не исчерпываются все возможные формы кривой интенсивности. Кроме того, ни одна аналитическая функция не может точно передать форму экспериментальной кривой, т.к. последняя имеет определенную асимметрию относительно вертикальной оси.

Пригодность аппроксимирующей функции можно проверить, получив с помощью дифрактометра или путем микрофотометрирования рентгенограммы профиль интерференционной линии. По оси x (абсцисс) откладывают в произвольных линейных единицах равные отрезки, для каждого из которых измеряют ординаты y экспериментальной кривой. Затем строят графики в координатах: $\ln y = p(x^2)$ – для функции (16), $1/y - 1 = p(x^2)$ – для функции (17), $1/\sqrt{y} - 1 = p(x^2)$ – для функции (18).

Лучшей аппроксимирующей функцией будет такая, для которой график, построенный в спрямленных осях по экспериментальным точкам, будет располагаться ближе к прямой. Значение коэффициента ε определяется из наклона соответствующей прямой.

в) исправление на K_α -дублет с помощью поправочного графика

Определить ширину α_1 -компоненты дублета с помощью поправочного графика достаточно просто. Для этого необходимо вычислить отношение δ/B и знать аппроксимирующую функцию. Поправочный график представлен на рис. 6. С помощью него находят отношение B_α/B , которое дает требуемое значение B_α ⁴.

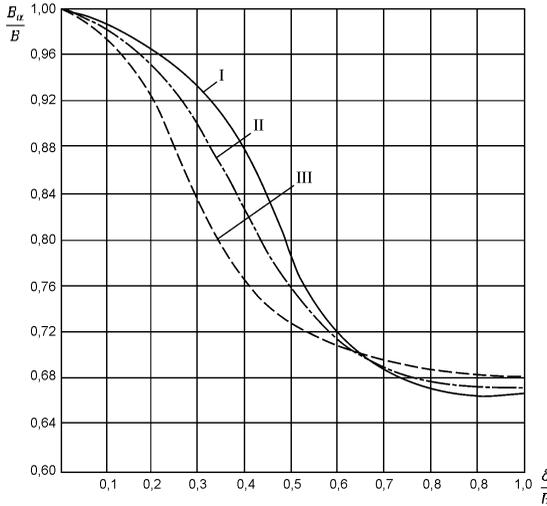


Рис. 6. График поправок на $\alpha_1 - \alpha_2$ дублет: кривая I соответствует функции $\exp(-\varepsilon^2 x^2)$, II - $(1 + \varepsilon x^2)^{-2}$, III - $(1 + \varepsilon x^2)^{-1}$

Рассмотрим детали построения поправочного графика для любой из аппроксимирующих функций с рис. 6. Построим в одной системе координат две кривые $g(x)$ и $\frac{1}{2}g(x)$, которые соответствуют α_1 - и α_2 -компонентам эталона соответственно. Далее проведем последовательное смещение второй кривой относительно первой вдоль оси x на расстояние δ с последующим сложением ординат обеих кривых. Для каждого значения δ можно определить высоту

⁴Всюду здесь и в дальнейшем имеется в виду α_1 -компонента дублета, поэтому индекс 1 опускается.

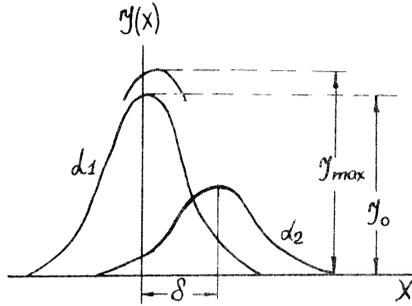


Рис. 7. К выводу решения уравнения (13)

максимума суммарной кривой J_{max} . Ширина b результирующей кривой определяется как частное от деления суммарной площади кривых на высоту максимума J_{max} результирующей кривой (см. рис. 7).

Кривая, даваемая уравнением (13), характеризуется следующим: δ/B определяется только видом функции $g(x)$, но для данной функции годен для любых значений параметра ε . Таким образом, однажды построенным графиком можно пользоваться и в дальнейшем, если только вид функции остается прежним.

Допустим, что ε_1 изменилось и стало равным $\varepsilon_2 = c^2\varepsilon_1$ (c^2 – некоторая константа). Это равносильно тому, что стал другим масштаб по оси абсцисс. Например, если при значении ε_1 имеем

$$f^{(1)}(x) = (1 + \varepsilon_1 x^2)^{-1} \quad \text{и} \quad b_{\alpha}^{(1)} = \frac{\pi}{\sqrt{\varepsilon_1}},$$

то при $\varepsilon_2 = c^2\varepsilon_1$ будет

$$f^{(2)}(x) = (1 + \varepsilon_2 x^2)^{-1} = (1 + \varepsilon_1^2 x^2)^{-1} = (1 + \varepsilon_1 (x)^2)^{-1}$$

$$\text{и} \quad b_{\alpha}^{(2)} = \frac{\pi}{\sqrt{\varepsilon_2}} = \frac{\pi}{\sqrt{c^2\varepsilon_1}} = \frac{\pi}{c\sqrt{\varepsilon_1}} = \frac{b_{\alpha}^{(1)}}{c}.$$

Тогда в новом масштабе изменятся абсолютные значения всех величин, откладываемых по этой оси (в нашем случае b и δ), но их отношение b/δ останется неизменным, и зависимости от величины ε не будет. Таким образом, для построения поправочного графика можно считать для трех аппроксимирующих функций $\varepsilon = 1$. Пользуясь этим обстоятельством, можно получить параметрически заданную функциональную зависимость уравнения (13) для трех аппроксимирующих функций. Эта зависимость представлена в табл. 2, а результаты вычислений в виде графиков – на рис. 6.

г) определение физической ширины экспериментальной линии

Пусть функции $J^{(B)} = J_0^{(B)}h(x)$ и $J^{(\beta)} = J_0^{(\beta)}f(x)$ описывают соответственно распределение интенсивности в наблюдаемой (не исправленной на геометрию съемки) и истинной (исправленной на геометрию съемки) линиях исследуемого образца, а функция $J^{(b)} = J_0^{(b)}g(x)$ характеризует распределение интенсивности линии эталона. Соответствующие ширины обозначим через B_α (наблюдаемая), β (истинная), b_α (эталонная). Тогда как уже было упомянуто выше, по формуле (12) можно вычислить β , если выбраны функции $g(x)$ и $f(x)$. Очевидно, что

$$B_\alpha = \int_{-\infty}^{+\infty} h(x)dx, \quad (22)$$

$$b_\alpha = \int_{-\infty}^{+\infty} g(x)dx, \quad (23)$$

$$\beta = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)dx. \quad (24)$$

Функция $g(x)$ была подобрана ранее (см. пункт «б»). Для $f(x)$ берется одна из функций (16) – (18). Так как проверить правильность выбора путем сравнения $f(x)$ с экспериментальной кривой интенсивности исследуемой линии на практике очень трудно, то

Таблица 2

Функциональная зависимость решения уравнения (13) для функций $g(x)$, изображенного на рис. 6

Функция $g(x)$	Параметрически заданная функция $\frac{B_\alpha}{B} = \varphi\left(\frac{\delta}{B}\right)$ (t – параметр)
$\exp(-\varepsilon^2 x^2)$	$\frac{\delta}{B} = \frac{2t}{3\sqrt{\pi}} \left(1 + \frac{1}{2} \exp(-t^2)\right)$ $\frac{B_\alpha}{B} = \frac{2}{3} \left(1 + \frac{1}{2} \exp(-t^2)\right)$
$(1 + \varepsilon x^2)^{-2}$	$\frac{\delta}{B} = \frac{4t}{3\pi} \left(1 + \frac{1}{2}(1 + t^2)^{-2}\right)$ $\frac{B_\alpha}{B} = \frac{2}{3} \left(1 + \frac{1}{2}(1 + t^2)^{-2}\right)$
$(1 + \varepsilon x^2)^{-1}$	$\frac{\delta}{B} = \frac{2t}{3\pi} \left(1 + \frac{1}{2}(1 + t^2)^{-1}\right)$ $\frac{B_\alpha}{B} = \frac{2}{3} \left(1 + \frac{1}{2}(1 + t^2)^{-1}\right)$

обычно берут такую функцию $f(x)$, которая в сочетании с заранее выбранной $g(x)$ дает легко вычисляемый интеграл, входящий в уравнение (12). Эта произвольность подбора $f(x)$ снижает точность исследования.

Если частички имеют правильную форму и одинаковые размеры, то наилучшее теоретическое обоснование будет для функции $f(x) = \exp(-\gamma^2 x^2)$. Но если они по размеру различны, то распределение $f(x) = (1 + \varepsilon x^2)^{-1}$, которое даёт более острый пик и более широкое основание, лучше соответствует действительности.

Более точные объективные результаты относительно формы линии можно получить методом анализа с помощью рядов Фурье.

Решение уравнения (12) при разных комбинациях конкретных функций $g(x)$ и $f(x)$ представлены в табл. 3. Функциональная зависимость β/B_α от b_α/B_α , представленная в последнем столбце таблицы, позволяет по известным значениям b_α/B_α и B_α определить β .

Определение размеров блоков или величины микроискажений решетки в случае, когда на ширину линии влияет только один из физических факторов

Зная истинные физические уширения линий в разных углах для одного и того же образца полезно произвести качественную оценку доли влияния факторов микронапряжений и дисперсности.

Если размытость линии вызвана одним из физических факторов (дисперсностью блоков или искажениями решетки), то количественные характеристики легко рассчитываются по формулам (9) или (11). Важно лишь удостовериться, что действует, в основном, один из факторов. Для этого сначала определяют истинную (физическую) ширину β нескольких линий, по возможности, сильно отличающихся углом отражения. Затем строят графики $\beta = \beta(\sec \theta)$ и $\beta = \beta(\operatorname{tg} \theta)$. Если при этом получается прямая линия для зависимости $\beta = \beta(\sec \theta)$, то расширение линий вызвано дисперсностью блоков и поэтому вычисление их линейных размеров производят по уравнению (9). Этот случай наблюдается, например, в электролитически осажденных веществах и в порошках, восстановленных из окислов.

Если же для исследуемого вещества прямую линию дает зависимость $\beta = \beta(\operatorname{tg} \theta)$, то расширение линий связано с наличием искажений решетки, и тогда справедливо уравнение (11). Такая зависимость хорошо выполняется для деформированных металлов и закаленных сталей с невысоким отпуском.

Таблица 3

Решение уравнения (12) при разных комбинациях функций $g(x)$ и $f(x)$

Функция $g(x)$	Функция $f(x)$	Решение уравнения (12)	Выражение β/B_α через b_α/B_α
$e^{-\varepsilon^2 x^2}$	$e^{-\gamma^2 x^2}$	$B_\alpha^2 = b_\alpha^2 + \beta^2$	$\frac{\beta}{B_\alpha} = \sqrt{1 - \frac{b_\alpha^2}{B_\alpha^2}}$
$(1 + \varepsilon x^2)^{-1}$	$(1 + \gamma x^2)^{-2}$	$B_\alpha = \frac{(b_\alpha + 2\beta)^2}{b_\alpha + 4\beta}$	$\frac{\beta}{B_\alpha} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{b_\alpha}{B_\alpha} + \sqrt{1 - \frac{b_\alpha}{B_\alpha}} \right)$
$(1 + \varepsilon x^2)^{-2}$	$(1 + \gamma x^2)^{-1}$	$B_\alpha = \frac{(2b_\alpha + \beta)^2}{4b_\alpha + \beta}$	$\frac{\beta}{B_\alpha} = \frac{1}{2} \left(1 - 4 \frac{b_\alpha}{B_\alpha} + \sqrt{1 + 8 \frac{b_\alpha}{B_\alpha}} \right)$
$(1 + \varepsilon x^2)^{-1}$	$(1 + \gamma x^2)^{-1}$	$B_\alpha = b_\alpha + \beta$	$\frac{\beta}{B_\alpha} = 1 - \frac{b_\alpha}{B_\alpha}$
$(1 + \varepsilon x^2)^{-2}$	$(1 + \gamma x^2)^{-2}$	$B_\alpha = \frac{(\beta + b_\alpha)^3}{(\beta + b_\alpha)^2 + b_\alpha \beta}$	Функция задана неявно $\left(\frac{\beta}{B_\alpha} + \frac{b_\alpha}{B_\alpha} \right)^2 + \frac{\beta}{B_\alpha} \frac{b_\alpha}{B_\alpha} = \left(\frac{\beta}{B_\alpha} + \frac{b_\alpha}{B_\alpha} \right)^3$

Для определения того, какой из двух физических факторов – дисперсность или микроискажения решетки – оказывают наиболее существенное влияние на расширение линий, можно произвести съемку одной линии в двух излучениях⁵.

В случае дисперсности блоков ширина линии изменяется пропорционально

$$\frac{\lambda_1 \cos \theta_2}{\lambda_2 \cos \theta_1},$$

что очевидно из (9).

Если же размытость вызвана, в основном, напряжениями 2-го рода, то, как следует из (11), ширина линии не зависит явно от излучения, а определяется только отношением углов отражения.

В случае, если определить истинную (физическую) ширину β нескольких линий невозможно и известны характеристики только двух линий, то можно использовать следующий метод оценки.

Если же истинное физическое уширение вызвано дисперсностью, то

$$\frac{\beta_2}{\beta_1} \leq \frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2}.$$

Если истинное физическое уширение вызвано только микро-напряжениями, то

$$\frac{\beta_2}{\beta_1} \geq \frac{\operatorname{tg} \theta_2}{\operatorname{tg} \theta_1}.$$

Если же, как это бывает в большинстве случаев в реальных металлах, уширение вызвано как наличием микронапряжений, так и измельчением областей когерентного рассеяния, то отношение физических уширений будет находится между отношениями тангенсов и косинусов:

$$\frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2} < \frac{\beta_2}{\beta_1} < \frac{\operatorname{tg} \theta_2}{\operatorname{tg} \theta_1}.$$

⁵Лучше линии с большим углом отражения θ , т.к. ее ширина измеряется с меньшей относительной погрешностью.

В зависимости от величины отношения β_2/β_1 следует проводить дальнейший расчет по формулам (9) или (11) или, если это необходимо, приступить к разделению эффектов микронапряжений и дисперсности.

Определение отдельных составляющих физической ширины β

Когда найдена физическая ширина β исследуемой линии, переходят к определению ее отдельных частей m и n , характеризующих соответственно размер блоков (9) и величину искажений (11), связанных с β следующим уравнением:

$$\frac{n}{\beta} = \frac{\int M(x)N(x)dx}{m}, \quad (25)$$

где $M(x)$ – распределение интенсивности в линии, форма которой обусловлена только дисперсностью блоков, $N(x)$ – распределение интенсивности в линии, форма которой обусловлена только искажениями 2-го рода.

Вывод формулы, связывающей физическое расширение линии β его компонентами m и n , характеризующими дисперсность блоков и микроискажения решетки [8]

Представим себе, что от каждой достаточно большой ($> 10^{-5}$ см) когерентной области, не имеющей микронапряжений, отражается очень тонкий (шириной dx) элементарный пучок лучей в направлении $x = 0$. Вследствие искажений решётки каждый пучок будет сдвинут на некоторый очень малый угол x в обе стороны от положения, соответствующего неискаженным блокам (рис. 8).

Максимальный интервал углов x определяется наибольшими искажениями решетки $\pm \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{max}$, а интенсивность элементарного пучка J_n – количеством блоков с соответствующим искажением.

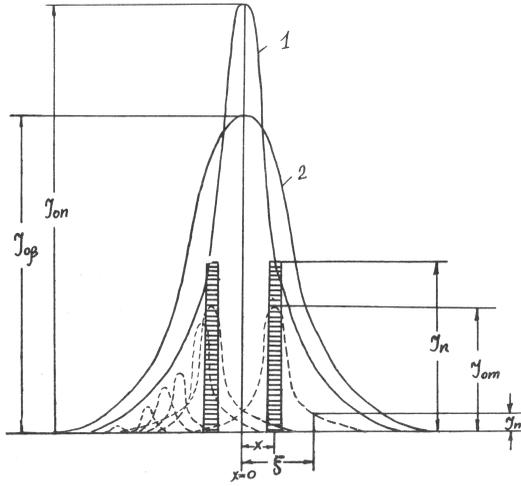


Рис. 8. К выводу формулы (25)

Обозначим функцию распределения числа блоков по значениям параметра $\frac{\Delta a}{a}$ через $N(x)$. Тогда интенсивность элементарного пучка

$$J_n = J_{0n}N(x),$$

здесь J_{0n} – максимальная интенсивность, соответствующая отражению от блоков, не имеющих искажений решётки.

Следовательно, распределение интенсивности, изображенное сплошной кривой 1, показывает также распределение числа блоков по значениям параметра $\frac{\Delta a}{a}$. Ширина кривой 1 обозначена нами через n

Предположим далее, что блоки в образце измельчаются до таких субмикроскопических размеров, при которых размывается каждый элементарный пучок с заштрихованной площадью, равной

$$J_{0n}N(x)dx.$$

Распределение интенсивности в элементарной размытой линии изобразим функцией $M(x)$ и пунктирной кривой

$$J_m = J_{0m}M(\xi - x)$$

с шириной m , где ξ – угловая координата, отсчитываемая в том же направлении, что и x .

Будем считать, что при размытии интегральная интенсивность остается неизменной, т.е. площадь заштрихованного столбика равна площади пунктирной кривой.

Таким образом, экспериментально наблюдаемая расширенная линия 2 (размытая как за счет искажений решетки, так и за счет дисперсности блоков) может рассматриваться как результирующая всех размытых пунктирных элементарных линий, наложенных одна на другую. Она будет описываться функцией $F(x)$ и иметь ширину β .

Найдем выражение для распределения интенсивности в элементарной размытой линии. Высота ее равна

$$J_{0m} = \frac{\text{площадь}}{\text{ширина}} = \frac{J_{0n}N(x)dx}{\int M(x)dx},$$

следовательно, распределение интенсивности в элементарной линии будет

$$J_m = J_{0m}M(\xi - x) = \frac{J_{0n}N(x)dx}{\int M(x)dx} M(\xi - x),$$

а для результирующей линии 2 функция распределения интенсивности равна интегралу от этого выражения:

$$F(x) = \frac{J_{0n}}{\int M(x)dx} \int N(x)M(\xi - x)dx.$$

Если просуммировать интенсивности элементарных линий в точке $\xi = 0$, то получим высоту максимума результирующей линии

$$J_{0\beta} = \frac{J_{0n} \int N(x)M(x)dx}{\int M(x)dx}.$$

Для получения ширины β результирующей линии 2 следует разделить ее интегральную интенсивность

$$\int J_{0n} N(x) dx$$

на величину максимума $J_{0\beta}$

$$\beta = \frac{\int J_{0n} N(x) dx}{J_{0\beta}} = \frac{\int J_{0n} N(x) dx \int M(x) dx}{J_{0n} \int N(x) M(x) dx} = \frac{\int N(x) dx \int M(x) dx}{\int N(x) M(x) dx}.$$

Используя $m = \int M(x) dx$ и $n = \int N(x) dx$, получим

$$\beta = \frac{mn}{\int N(x) M(x) dx} \quad \text{и} \quad \frac{n}{\beta} = \frac{\int M(x) N(x) dx}{m}.$$

Заметим, что уравнение (25) аналогично уравнению (12).

Аппроксимирующие функции для $M(x)$ и $N(x)$ и окончательный расчет

Так как точное определение функциональной зависимости $M(x)$ и $N(x)$ затруднительно⁶, то ее полагают такой же, как и у соответствующих функций $g(x)$ и $f(z)$. Поэтому решение уравнения (25) (см. табл. 4) будет таким же, как и решение уравнения (12).

Однако для вычисления n и m одного уравнения из табл. 4 недостаточно. Чтобы получить дополнительное уравнение, можно произвести измерение физической ширины двух линий с различными углами отражения θ_1 и θ_2 , которым будут соответствовать уширения линий m_1, n_1 и m_2, n_2 . Будем считать, что функции распределения интенсивности для всех линий одной дифракционной картины одинаковы и $\theta_1 < \theta_2$.

⁶Для этого требуется дополнительный эксперимент.

Введем обозначения

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2} = r, \quad \frac{n_2}{n_1} = \frac{\operatorname{tg} \theta_2}{\operatorname{tg} \theta_1} = s, \quad \frac{\beta_2}{\beta_1} = k,$$

$$\frac{m_1}{\beta_1} = M_1, \quad \frac{m_2}{\beta_2} = M_2, \quad \frac{n_1}{\beta_1} = N_1, \quad \frac{n_2}{\beta_2} = N_2$$

и, используя связь между этими величинами, представленную в табл. 4, составим системы уравнений для компонент уширений, соответствующих различным аппроксимирующим функциям (см. табл. 5).

Обычно уравнения из табл. 5 изображают в виде графиков, схематично показанных на рис. 9, из которых по известному k находят M_1, M_2, N_1, N_2 , а затем, зная β_1 и β_2 , определяют m_1, m_2, n_1, n_2 .

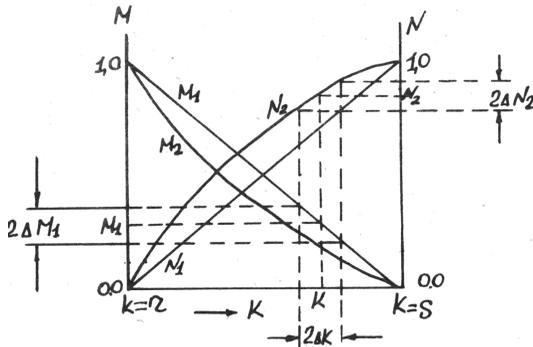


Рис. 9. Графики разделения компонент уширения линий

Наконец, по (9) и (11) вычисляют искомые L (размер блоков) и $\frac{\Delta d}{d}$ (микроискажения решетки, для кубических кристаллов $\frac{\Delta a}{a}$); последние связаны с напряжениями второго рода σ через модуль Юнга

$$\sigma = \frac{\Delta a}{a} E.$$

Определив размеры блоков в нескольких направлениях, иногда можно сделать заключение относительно их формы.

Решение уравнения (25) при разных комбинациях функций $M(x)$ и $N(x)$		Выражение n/β через m/β	
Функция $M(x)$	Функция $N(x)$	Решение уравнения (25)	
$e^{-\mu^2 x^2}$	$e^{-\eta^2 x^2}$	$\beta^2 = m^2 + n^2$	$\frac{n}{\beta} = \sqrt{1 - \frac{m^2}{\beta^2}}$
$(1 + \mu x^2)^{-1}$	$(1 + \eta x^2)^{-2}$	$\beta = \frac{(m+2n)^2}{m+4n}$	$\frac{n}{\beta} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{m}{\beta} + \sqrt{1 + \frac{m}{\beta}} \right)$
$(1 + \mu x^2)^{-2}$	$(1 + \eta x^2)^{-1}$	$\beta = \frac{(2m+n)^2}{4m+n}$	$\frac{n}{\beta} = \frac{1}{2} \left(1 - 4\frac{m}{\beta} + \sqrt{1 + 8\frac{m}{\beta}} \right)$
$(1 + \mu x^2)^{-1}$	$(1 + \eta x^2)^{-1}$	$\beta = m + n$	$\frac{n}{\beta} = 1 - \frac{m}{\beta}$
$(1 + \mu x^2)^{-2}$	$(1 + \eta x^2)^{-2}$	$\beta = \frac{(m+n)^3}{(m+n)^2 + mn}$	Функция $\left(\frac{n}{\beta} + \frac{m}{\beta}\right)^2 + \frac{n}{\beta} \frac{m}{\beta} = \left(\frac{n}{\beta} + \frac{m}{\beta}\right)^3$ задана неявно

Таблица 5

Связь между $M_1, M_2, N_1, N_2, r, s, k$

Связь между β, m и n	Системы уравнений для определения компонент уширений m и n
$\beta^2 = m^2 + n^2$	$k^2 = s^2 - (s^2 - r^2)M_1^2$ $k^2 = \frac{r^2 s^2}{(s^2 - r^2)M_2^2 + r^2}$ $k^2 = (s^2 - r^2)N_1^2 + r^2$ $k^2 = \frac{r^2 s^2}{s^2 - (s^2 - r^2)N_2^2}$
$\beta = \frac{(m + 2n)^2}{m + 4n}$	$k = \frac{[rM_1 + s(1 - M_1 + \sqrt{1 - M_1})]^2}{rM_1 + 2s(1 - M_1 + \sqrt{1 - M_1})}$ $k = \frac{[sM_2 + 2r(1 - M_2 + \sqrt{1 - M_2})] rs}{[sM_2 + r(1 - M_2 + \sqrt{1 - M_2})]^2}$ $k = \frac{[4sN_1 + r(1 - 4N_1 + \sqrt{1 + 8N_1})]^2}{2 [8sN_1 + r(1 - 4N_1 + \sqrt{1 + 8N_1})]}$ $k = \frac{[8rN_2 + s(1 - 4N_2 + \sqrt{1 + 8N_2})] 2rs}{[4rN_2 + s(1 - 4N_2 + \sqrt{1 + 8N_2})]^2}$
$\beta = \frac{(2m + n)^2}{4m + n}$	$k = \frac{[4rM_1 + s(1 - 4M_1 + \sqrt{1 + 8M_1})]^2}{2 [8rM_1 + s(1 - 4M_1 + \sqrt{1 + 8M_1})]}$ $k = \frac{[8sM_2 + r(1 - 4M_2 + \sqrt{1 + 8M_2})] 2rs}{[4sM_2 + r(1 - 4M_2 + \sqrt{1 + 8M_2})]^2}$

Связь между β , m и n	Системы уравнений для определения компонент уширений m и n
	$k = \frac{[sN_1 + r(1 - N_1 + \sqrt{1 - N_1})]^2}{sN_1 + 2r(1 - N_1 + \sqrt{1 - N_1})}$ $k = \frac{[rN_2 + 2s(1 - N_2 + \sqrt{1 - N_2})] rs}{[rN_2 + s(1 - N_2 + \sqrt{1 - N_2})]^2}$
$\beta = m + n$	$k = s - (s - r)M_1$ $k = \frac{sr}{r + (s - r)M_2}$ $k = (s - r)N_1 + r$ $k = \frac{rs}{s - (s - r)N_2}$
$\beta = \frac{(m + n)^3}{(m + n)^2 + mn}$	$k = \frac{(M_1r + N_1s)^3}{(M_1r + N_1s)^2 + srM_1N_1}$ $k = \frac{(M_2r + N_2s)^3}{(M_2r + N_2s)^2 + srM_2N_2}$

Определение величины блоков и микроискажений решетки можно произвести по-другому: при съемке одной линии дифракционной картины в двух излучениях. Ход расчета при этом аналогичен вышеприведенному, с той лишь разницей, что

$$r = \frac{\lambda_2 \cos \theta_1}{\lambda_1 \cos \theta_2}; \quad s = \frac{\text{tg} \theta_2}{\text{tg} \theta_1}; \quad k = \frac{\beta_2}{\beta_1},$$

где индексы «1» и «2» относятся теперь к разным излучениям.

Фактор анизотропии напряжений

Следует помнить, что на величину расширения линии за счет микронапряжений влияет и анизотропия упругих свойств материала. Поэтому при более точных расчетах необходимо вносить соответствующую поправку. Наличие или отсутствие анизотропии можно установить, вычислив значения модулей упругости по интересующим направлениям. Для кубических кристаллов зависимость модуля упругости E от направления $[hkl]$ выражается формулой

$$\frac{1}{E_{hkl}} = s_{11} - 2 \left[(s_{11} - s_{12}) - \frac{1}{2}s_{44} \right] g_{hkl},$$

где s_{ik} – коэффициенты упругости в обобщенном законе Гука, а

$$g_{hkl} = \frac{h^2k^2 + k^2l^2 + l^2h^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}.$$

Экспериментальные значения s_{ik} приведены в табл. 6 [9].

Графический метод определения величины блоков и искажений решетки

Если зависимость между физической шириной линии β и ее компонентами m и n выражена формулами

$$\beta = m + n \quad \text{и} \quad \beta^2 = m^2 + n^2,$$

то, подставив в них значения m и n из (9) и (11), получим

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{L} + \frac{4}{\lambda} \sin \theta \left(\frac{\Delta a}{a} \right), \quad (26)$$

$$\frac{\beta^2 \cos^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{1}{L^2} + \frac{16}{\lambda^2} \sin^2 \theta \left(\frac{\Delta a}{a} \right)^2. \quad (27)$$

Таблица 6

Экспериментальные значения коэффициентов упругости
(в единицах 10^{-11} м²/Н)

Кристалл	s_{11}	s_{44}	s_{12}
<i>Ag</i>	2.32	2.29	-0.99
<i>Al</i>	1.57	3.51	-0.568
<i>Au</i>	2.33	2.38	-1.065
<i>Cu</i>	1.498	1.326	-0.629
<i>Fe</i>	0.743	0.846	-0.277
<i>Mo</i>	0.28	0.91	-0.078
<i>Ni</i>	0.734	0.802	-0.874
<i>Pb</i>	9.28	6.94	-4.24
<i>Si</i>	0.768	1.256	-0.214
<i>Th</i>	2.72	2.09	-1.07
<i>W</i>	0.257	0.66	-0.073
<i>Cu – Zn</i> (β -латунь)	3.53	1.22	-1.62

Эти уравнения в координатах $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ и $\frac{4}{\lambda} \sin \theta$ для (26) и в координатах $\frac{\beta^2 \cos^2 \theta}{\lambda^2}$ и $\frac{16}{\lambda^2} \sin^2 \theta$ для (27) дают прямые (см. рис. 10), наклон которых характеризует искажения решетки, а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, – размер блоков.

Точность метода и выбор оптимальных условий эксперимента

1. Поправка на дублетность излучения

Эту поправку можно не вводить, если B/b велико ($> 8 - 10$) и если $b \gg \delta$. В этом случае δ/b и δ/B малы, потому

$$\frac{b_\alpha}{b} \rightarrow 1 \quad \text{и} \quad \frac{B_\alpha}{B} \rightarrow 1,$$

т.е. $B_\alpha \approx B$ и $b_\alpha \approx b$ (см. рис. 6).

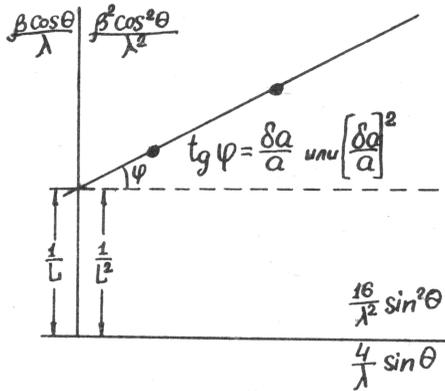


Рис. 10. Графический метод определения величины блоков и искажений решетки

2. Учет геометрической ширины линии

Как уже указывалось ранее (см. табл. 3), возможные значения физической ширины линии β лежат между

$$\beta_I = \sqrt{B_\alpha^2 - b_\alpha^2} \quad \text{и} \quad \beta_{II} = B_\alpha - b_\alpha.$$

Рассмотрим интервал возможных погрешностей, которые получаются, если пренебречь геометрической шириной линии. Построим для этого кривые зависимости относительной погрешности A от величины B_α/b_α для двух предельных случаев (рис. 11):

$$A_I = \frac{B_\alpha - \beta_I}{B_\alpha} = 1 - \frac{\beta_I}{B_\alpha} = 1 - \sqrt{1 - \frac{1}{(B_\alpha/b_\alpha)^2}},$$

$$A_{II} = \frac{B_\alpha - \beta_{II}}{B_\alpha} = 1 - \frac{\beta_{II}}{B_\alpha} = 1 - \frac{B_\alpha - b_\alpha}{B_\alpha} = \frac{b_\alpha}{B_\alpha} = \frac{1}{B_\alpha/b_\alpha}.$$

Видно, что если не учитывать геометрическую ширину линии, максимальная погрешность получается для тех функций распределения интенсивности, которые дают формулу $\beta_{II} = B_\alpha - b_\alpha$, минимальная – когда β подчиняется формуле $\beta_I = \sqrt{B_\alpha^2 - b_\alpha^2}$.

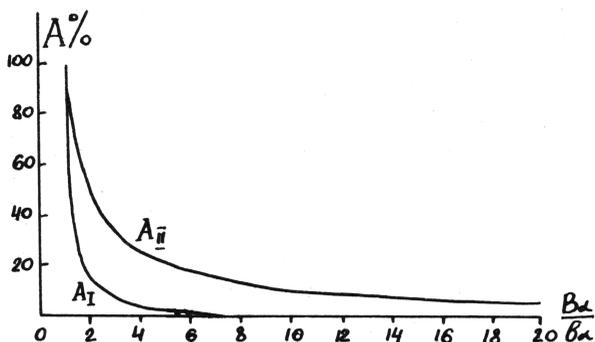


Рис. 11. Зависимость относительной погрешности A от величины B_α/b_α для двух предельных случаев физической ширины β_I и β_{II}

Из рис. 11 можно сделать следующие общие выводы о роли геометрической ширины линии, сравнив ее с ролью расширения за счет физических факторов.

Во-первых, предположим, что ширина линии измеряется с точностью 10%. Тогда при $B_\alpha/b_\alpha = 10$ можно не вводить поправку на геометрию съемки и принять $\beta = B_\alpha$, т.к. максимальная ошибка не превышает при этом 10%. Если при той же точности измерения ширины линии отношение $B_\alpha/b_\alpha = 5$, то пренебрегать геометрической шириной линии нельзя, если используется формула для β_{II} , (ошибка может достигать 20%), и можно, если расчёт ведётся по формуле для β_I (тогда ошибка составит около 2%).

Во-вторых, при $B_\alpha/b_\alpha < 3$ исправление на геометрию съемки обязательно. При этом чем меньше отношение B_α/b_α , тем тщательнее должна определяться истинная форма и ширина линии.

Если физическая ширина линии β не намного превосходит ширину эталонной кривой b_α , то, если это возможно, следует улучшить геометрию съемки: уменьшить размеры щелей, улучшить центрирование и уменьшить диаметр цилиндрического образца или улучшить фокусировку и центрирование при съемке со шлифа, или снимать рентгенограмму с вогнутого шлифа с точной фокусировкой.

3. Относительная погрешность определения физической ширины линии $\Delta\beta/\beta$ в зависимости от отношения b_α/B_α

Если ширина α_1 -компоненты исследуемой линии измеряется с такой же абсолютной погрешностью, как и ширина α_1 -компоненты линии эталона, т.е. $\Delta B_{\alpha_1} = \Delta b_{\alpha_1}$, то формулы для относительной погрешности физической ширины линии $\Delta\beta/\beta$ имеют вид, представленный в табл. 7 для различных аппроксимирующих функций.

Как следует из табл. 7, для двух предельных случаев

$$\frac{\Delta\beta_I}{\beta_I} = \frac{\Delta B_\alpha}{B_\alpha} \frac{1}{1 - \frac{b_\alpha}{B_\alpha}},$$

$$\frac{\Delta\beta_{II}}{\beta_{II}} = 2 \frac{\Delta B_\alpha}{B_\alpha} \frac{1}{1 - \frac{b_\alpha}{B_\alpha}}.$$

Видно, что $\frac{\Delta\beta_I}{\beta_I}$ вдвое меньше $\frac{\Delta\beta_{II}}{\beta_{II}}$.

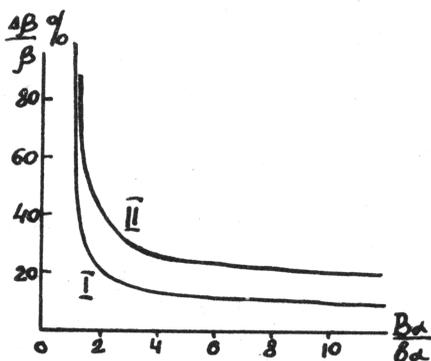


Рис. 12. Зависимость относительной погрешности $\Delta\beta/\beta$ от величины B_α/b_α для двух предельных случаев физической ширины β_I и β_{II}

Таблица 7

Относительная погрешность определения физической ширины линии $\Delta\beta/\beta$

Функция $g(x)$	Функция $f(x)$	Формула для вычисления погрешности
$e^{-\varepsilon x^2}$	$e^{-\gamma^2 x^2}$	$\frac{\Delta\beta}{\beta} = \frac{\Delta B_\alpha}{B_\alpha} \frac{1}{1 - \frac{b_\alpha}{B_\alpha}}$
$(1 + \varepsilon x^2)^{-1}$	$(1 + \gamma x^2)^{-2}$	$\frac{\Delta\beta}{\beta} = \frac{1}{2} \frac{\Delta B_\alpha}{B_\alpha} \frac{4\sqrt{1 - \frac{b_\alpha}{B_\alpha}} + \frac{b_\alpha}{B_\alpha} + 3}{\left(1 - \frac{b_\alpha}{B_\alpha}\right) \left(\sqrt{1 - \frac{b_\alpha}{B_\alpha}} + 1\right)}$
$(1 + \varepsilon x^2)^{-2}$	$(1 + \gamma x^2)^{-1}$	$\frac{\Delta\beta}{\beta} = \frac{\Delta B_\alpha}{B_\alpha} \frac{5 \left(\sqrt{1 + 8\frac{b_\alpha}{B_\alpha}} + 1\right) + 12\frac{b_\alpha}{B_\alpha}}{\left(1 + 4\frac{b_\alpha}{B_\alpha}\right) \left(\sqrt{1 + 8\frac{b_\alpha}{B_\alpha}} + 1\right) + 12\frac{b_\alpha}{B_\alpha}}$
$(1 + \varepsilon x^2)^{-1}$	$(1 + \gamma x^2)^{-1}$	$\frac{\Delta\beta}{\beta} = 2 \frac{\Delta B_\alpha}{B_\alpha} \frac{1}{1 - \frac{b_\alpha}{B_\alpha}}$

Графики этих уравнений представлены на рис. 12. Из них следует:

1. Ошибка $\frac{\Delta\beta}{\beta}$ растет с уменьшением отношения $\frac{B_\alpha}{b_\alpha}$ независимо от вида формулы, по которой вычисляется истинная ширина линии β . Однако рост ее незначителен пока $\frac{B_\alpha}{b_\alpha} > 5$.
2. При $\frac{B_\alpha}{b_\alpha} < 3$ погрешность сильно увеличивается, причем величина ее зависит от вида поправочной формулы на геометрию съемки.
3. Большие относительные погрешности получаются при расчетах по формуле $\beta = B_\alpha - b_\alpha$ для всех значений $\frac{B_\alpha}{b_\alpha}$, но при $\frac{B_\alpha}{b_\alpha} > 3 \div 5$ отличие в ошибках не так велико.
4. *Определение составляющих m и n физической ширины линии β по различным линиям рентгенограммы*

Из уравнений (9) и (11) имеем

$$\frac{n}{m} = 4 \frac{\Delta d}{d} L \frac{\sin \theta}{\lambda}.$$

В каждом конкретном случае (для данного образца и излучения)

$$4 \frac{\Delta d}{d} L \frac{1}{\lambda} = \text{const} \quad \text{и} \quad \frac{n}{m} = \text{const} \sin \theta.$$

Отсюда следует, что искажения решетки больше влияют на задние (с большими углами θ) линии, чем на передние (с малыми углами θ). Наоборот, фактор дисперсности блоков сказывается сильнее на линиях с малыми индексами. В связи с этим определение размеров блоков лучше вести по первым линиям рентгенограмм, а величины микронапряжений – по последним.

Для увеличения относительной точности измерения ширины линии рекомендуется первые линии рентгенограммы снимать при большем расстоянии «образец – пленка», по сравнению с расстоянием при съемке последних линий.

5. Влияние отношения $\beta_2/\beta_1 = k$

Точность определения размера блоков и микроискажений зависит не только от точности измерения ширины линий, но также и от величины отношения $\beta_2/\beta_1 = k$, независимо от конкретных формул, по которым производят расчёт. Если взять $\beta = m + n$ и вспомнить, что $m/\beta = M$; $n/\beta = N$, то

$$\frac{\Delta M}{M} = 2 \frac{\Delta \beta}{\beta} \frac{k}{s - k} \quad \text{и} \quad \frac{\Delta N}{N} = 2 \frac{\Delta \beta}{\beta} \frac{k}{k - r}. \quad (28)$$

Если же $\beta = \sqrt{m^2 - n^2}$, то

$$\frac{\Delta M}{M} = 2 \frac{\Delta \beta}{\beta} \frac{k^2}{s^2 - k^2} \quad \text{и} \quad \frac{\Delta N}{N} = 2 \frac{\Delta \beta}{\beta} \frac{k^2}{k^2 - r^2}. \quad (29)$$

Все другие выражения для β через m и n дадут значения для $\frac{\Delta M}{M}$ и $\frac{\Delta N}{N}$ в промежутке между полученными «предельными».

Графически формулы (28) и (29) представлены на рис. 13.

Видно, что при $k \rightarrow r = \cos \theta_1 / \cos \theta_2$ отношение $\frac{\Delta N}{N}$ увеличивается, а $\frac{\Delta M}{M}$ уменьшается. При $k \rightarrow s = \text{tg} \theta_2 / \text{tg} \theta_1$, наоборот, $\frac{\Delta N}{N}$ уменьшается, а $\frac{\Delta M}{M}$ увеличивается.

Следовательно, разделение эффектов дисперсности и искажений решетки лучше производить на интерференциях, для которых интервал между значениями $(k - r)$ и $(s - k)$ достаточно велик.

6. Съёмка рентгенограмм с применением двух излучений различных длин волн

Как упоминалось ранее, определение величины блоков и микроискажений решетки можно произвести по-другому – при съёмке одной линии дифракционной картины в двух излучениях. В этом случае проводится исследование линий, отраженных под одним и тем же углом (или под близкими углами) на длинноволновом и коротковолновом излучениях в интервале больших углов отражения.

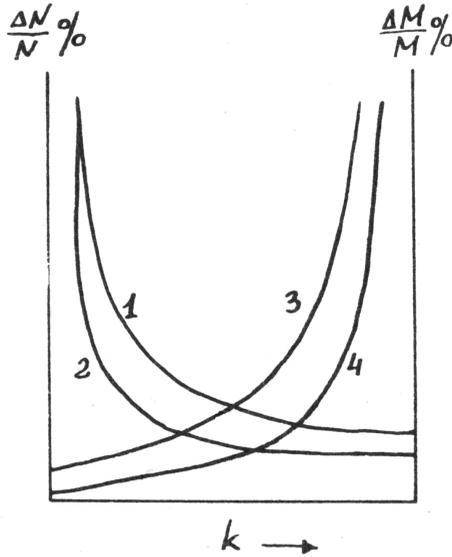


Рис. 13. Зависимость относительной погрешности $\frac{\Delta M}{M}$ и $\frac{\Delta N}{N}$ от k : кривая 1 соответствует $\frac{\Delta N}{N} = 2 \frac{\Delta \beta}{\beta} \frac{k}{k-r}$; 2 - $\frac{\Delta N}{N} = 2 \frac{\Delta \beta}{\beta} \frac{k^2}{k^2-r^2}$; 3 - $\frac{\Delta M}{M} = 2 \frac{\Delta \beta}{\beta} \frac{k}{s-k}$; 4 - $\frac{\Delta M}{M} = 2 \frac{\Delta \beta}{\beta} \frac{k^2}{s^2-k^2}$

Размеры блоков определяются теперь по линии, полученной на излучении с большей длиной волны, а вычисление микронапряжений – по линии, полученной под близким углом на коротковолновом излучении.

Обе линии при этом методе съемки соответствуют большим углам отражения, что повышает точность, так как ширина линий увеличивается с ростом угла отражения, и при постоянной для всех углов абсолютной погрешности в измерении ширины линии относительная погрешность снижается.

Кроме того, точность повышается также за счёт большего интервала для значений k (нетрудно показать, что при $k = 1$ расширение линий обусловлено только искажениями решетки, а при $k = \lambda_2/\lambda_1$ – только дисперсностью блоков).

Так, например, величина $k = \beta_{220}/\beta_{110}$ при съемке железа и сталей на Fe -излучении изменяется в интервале от $r = 3$ до $s = 6$, т.е. в два раза.

В то же время при съемке линии (221) на Cr -излучении и линии (732) на Mo -излучении соответствующая величина $k = \beta_{\lambda_2}/\beta_{\lambda_1}$ дает интервал изменения от 1 до $\lambda_{Cr}/\lambda_{Mo}$, т.е. более чем в три раза.

7. Влияние вида связи между физической шириной линии и ее компонентами на величину блоков и микронапряжений

Практические расчеты показывают, что, выбирая различные соотношения между β и ее составляющими m и n для одних и тех же исследуемых линий, мы получим различные значения величины блоков и микронапряжений.

Однако качественное изменение их в течение какого-либо процесса обычно мало зависит от выбранных соотношений. В противном случае выводы из полученных данных нужно делать с большой осторожностью.

Так, например, как видно из рис. 14, можно уверенно сказать, что при отпуске до 670° блоки растут; но заключение относительно дальнейшего изменения размеров будет более «расплывчатым»: в интервале от 670° до 750° величина блоков заметно не меняется.

Для сравнения результатов определения L и $\frac{\Delta a}{a}$ при различных функциях распределения интенсивности рассмотрим данные для стали, деформированной сжатием. В табл. 8 приведены значения L и $\frac{\Delta a}{a}$, полученные в предположении, что функции $g(x)$, $f(x)$, $M(x)$, $N(x)$ имеют различный вид: столбец 1 соответствует одинаковому виду этих функций $e^{-\varepsilon^2 x^2}$; столбец 2 отвечает случаю, когда $g(x)$ и $N(x)$ имеют вид $(1 + \varepsilon x^2)^{-2}$, а $f(x)$ и $M(x)$ выражаются функциями вида $(1 + \varepsilon x^2)^{-1}$; столбец 3 соответствует результатам, полученным методом гармонического анализа.

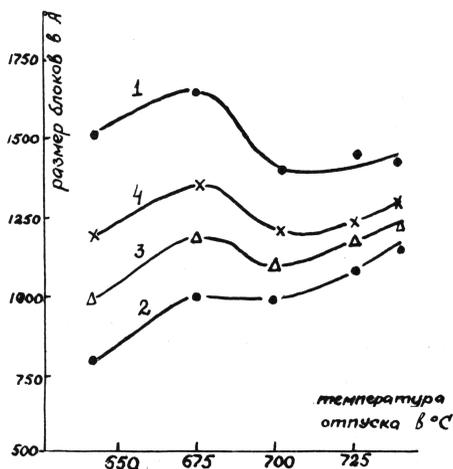


Рис. 14. Зависимость размера блоков в сплаве $Fe - Ti - Ni$ от температуры отпуска (по Головчине): кривая 1 соответствует связи $\beta = m + n$; 2 - $\beta = \sqrt{m^2 + n^2}$; 3 - $\beta = \frac{(m+n)^3}{(m+n)^2 + mn}$; 4 - $\beta = \frac{(m+2n)^2}{m+4n}$.

Таблица 8

Экспериментальные значения размера блоков L (в 10^{-6} см) и микроскажений решетки $\frac{\Delta a}{a}$ (в 10^{-3}) при различных функциях распределения интенсивности рассмотрим данные для стали, деформированной сжатием

Степень деформации, %	1		2		3	
	L	$\frac{\Delta a}{a}$	L	$\frac{\Delta a}{a}$	L	$\frac{\Delta a}{a}$
2.5	10.0	1.06	25.0	0.73	9.0	0.8
6.5	6.5	1.34	25.0	1.15	6.9	1.1
12.9	4.4	1.46	25.0	1.36	5.0	1.3
25.0	3.9	1.84	25.0	1.83	3.3	1.5
37.0	3.3	1.99	17.0	1.94	3.2	1.8
66.3	3.3	2.35	20.0	2.28	2.8	2.1

Из табл. 8 видно, что величина микронапряжений почти не зависит от выбора функции распределения интенсивности, в то время как ошибка в определении величины блоков при неправильном выборе функции распределения может быть весьма значительной.

§ 3. Метод гармонического анализа

Краткие сведения о разложении периодической функции в ряд Фурье

Основная теорема о разложении периодической функции в тригонометрический ряд утверждает, что если $f(x)$ является периодической функцией с периодом 2π , непрерывной и имеющей производную при каждом значении x , то она может быть представлена рядом

$$\begin{aligned} a_0 + (a_1 \cos x + b_1 \sin x) + (a_2 \cos 2x + b_2 \sin 2x) + \dots = \\ = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos nx + b_n \sin nx). \end{aligned} \quad (30)$$

Геометрический смысл этого положения поясняется рис. 15, где показаны первые пять членов ряда Фурье: (1) – разлагаемая функция $f(x)$; (2) – нулевой член a_0 , не зависящий от x ; (3), (4), (5), (6) – остальные члены ряда – синусоидальные кривые.

Синусоиды $a_1 \cos x$ и $b_1 \sin x$ с амплитудами a_1 и b_1 имеют период 2π (рис. 15 (3)). Синусоиды $a_2 \cos 2x$ и $b_2 \sin 2x$ с амплитудами a_2 и b_2 имеют вдвое меньший период (рис. 15 (4)) и т.д. n -ые члены $a_n \cos nx$ и $b_n \sin nx$ представляют собой гармоники с периодом $2\pi/n$ и амплитудами a_n и b_n . Суммирование членов ряда Фурье (30) соответствует сложению ординат всех кривых в каждой точке x . Возможность представления функции $f(x)$ в виде ряда означает, что результат сложения будет представлять собой кривую, совпадающую во всех точках с кривой $f(x)$, если амплитуды синусоид подобрать соответствующим образом.

Найдем соотношения, по которым можно было бы определить значения всех коэффициентов ряда a_n и b_n , если известна разлага-

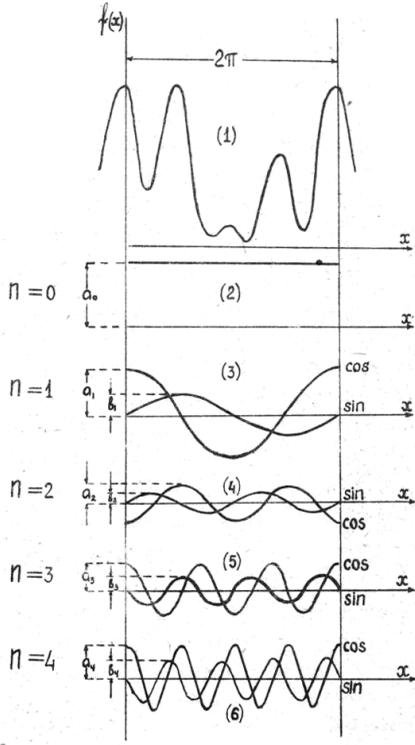


Рис. 15. Геометрический смысл разложения функции в ряд Фурье

мая функция $f(x)$. Предварительно произведем два видоизменения в выражении ряда (30): 1. Представим каждый коэффициент ряда, кроме нулевого, в виде суммы двух равных коэффициентов:

$$a_n = \frac{a_n}{2} + \frac{a_n}{2},$$

$$b_n = \frac{b_n}{2} + \frac{b_n}{2}.$$

Каждый член ряда может быть записан в форме

$$A_n \cos nx + A_{-n} \cos(-nx) + B_n \sin nx + B_{-n} \sin(-nx),$$

где $A_n = a_n/2$, $A_{-n} = a_n/2$, $B_n = b_n/2$, $B_{-n} = -b_n/2$, $A_0 = a_0$. Следовательно, весь ряд в целом можно записать в виде

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \{A_n \cos nx + B_n \sin nx\} \quad (31)$$

или

$$f(x) = A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \{2A_n \cos nx + 2B_n \sin nx\}, \quad (32)$$

т.е. можно сократить вдвое пределы суммирования путем удвоения всех коэффициентов ряда, кроме нулевого.

2. Если период разлагаемой функции $f(x)$ равен не 2π , а некоторой другой величине α , то функцию $f(x)$ можно рассматривать и как функцию аргумента $2\pi x/\alpha$; это последнее выражение имеет периодичность 2π (при изменении x на величину периода α оно изменится на 2π).

Таким образом, функция $f(x)$ с периодом α представляется в форме ряда (31) или (32), если в качестве аргумента принять $2\pi x/\alpha$:

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left\{ A_n \cos 2\pi n \frac{x}{\alpha} + B_n \sin 2\pi n \frac{x}{\alpha} \right\} \quad (33)$$

или

$$f(x) = A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ 2A_n \cos 2\pi n \frac{x}{\alpha} + 2B_n \sin 2\pi n \frac{x}{\alpha} \right\}, \quad (34)$$

это форма разложения функции в ряд Фурье.

Обратимся к выяснению значений коэффициентов ряда, делающих сумму его членов равной $f(x)$. При этом воспользуемся следующими интегралами:

$$\begin{aligned}
\int_0^{\alpha} \left\{ \cos 2\pi n \frac{x}{\alpha} \cos 2\pi m \frac{x}{\alpha} \right\} dx &= \begin{cases} \alpha, & \text{при } n = m \\ 0, & \text{при } n \neq m \end{cases}, \\
\int_0^{\alpha} \left\{ \sin 2\pi n \frac{x}{\alpha} \sin 2\pi m \frac{x}{\alpha} \right\} dx &= \begin{cases} \alpha, & \text{при } n = m \\ 0, & \text{при } n \neq m \end{cases}, \\
\int_0^{\alpha} \left\{ \cos 2\pi n \frac{x}{\alpha} \sin 2\pi m \frac{x}{\alpha} \right\} dx &= 0 \\
\int_0^{\alpha} \left\{ \cos 2\pi n \frac{x}{\alpha} \right\} dx &= 0, \\
\int_0^{\alpha} \left\{ \sin 2\pi n \frac{x}{\alpha} \cos 2\pi m \frac{x}{\alpha} \right\} dx &= 0;
\end{aligned} \tag{35}$$

а) для нахождения нулевого коэффициента A_0 произведем интегрирование обеих частей равенства (34) по x в пределах одного периода (от 0 до α):

$$\int_0^{\alpha} f(x) dx = \int_0^{\alpha} A_0 dx + \sum_{n=1}^{\infty} \left(2A_n \int_0^{\alpha} \cos 2\pi n \frac{x}{\alpha} dx + 2B_n \int_0^{\alpha} \sin 2\pi n \frac{x}{\alpha} dx \right),$$

т.е.

$$\int_0^{\alpha} f(x) dx = A_0 \alpha,$$

следовательно,

$$A_0 = \frac{1}{\alpha} \int_0^{\alpha} f(x) dx \tag{36}$$

– нулевой член разложения равен среднему по всему периоду значению функции $f(x)$;

б) для определения некоторого коэффициента A_m умножим обе части равенства (34) на $\cos 2\pi m \frac{x}{\alpha}$ и снова произведем интегрирование по x в пределах от 0 до α :

$$\int_0^{\alpha} f(x) \cos 2\pi m \frac{x}{\alpha} dx = A_0 \int_0^{\alpha} \cos 2\pi m \frac{x}{\alpha} dx +$$

$$+ \sum_{n=1}^{\infty} 2A_n \int_0^{\alpha} \cos 2\pi n \frac{x}{\alpha} \cos 2\pi m \frac{x}{\alpha} dx + \sum_{n=1}^{\infty} 2B_n \int_0^{\alpha} \sin 2\pi n \frac{x}{\alpha} \cos 2\pi m \frac{x}{\alpha} dx.$$

Интегрируя, получим

$$\int_0^{\alpha} f(x) \cos 2\pi m \frac{x}{\alpha} dx = 2A_m \frac{\alpha}{2},$$

откуда

$$A_m = \frac{1}{\alpha} \int_0^{\alpha} f(x) \cos 2\pi m \frac{x}{\alpha} dx; \quad (37)$$

в) процедура нахождения коэффициента B_m аналогична: надо умножить обе части равенства (34) на $\sin 2\pi m \frac{x}{\alpha}$ и проинтегрировать их в пределах от 0 до α . Получим

$$B_m = \frac{1}{\alpha} \int_0^{\alpha} f(x) \sin 2\pi m \frac{x}{\alpha} dx. \quad (38)$$

Основные положения к работе по определению размера блоков и величины микроискажений методом гармонического анализа

1. Пусть Фурье-разложению истинной дифракционной кривой $f(x)$, заданной в некотором интервале α , соответствует представление ее суммой кривых синусоидального типа (гармоник) с разными амплитудами и периодами (см. ряд (33)).

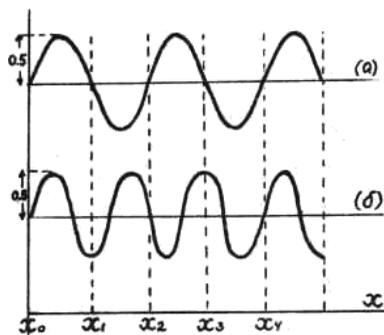


Рис. 16. Пояснения к выбору длины «частичного интервала» Δx_i разбивки дифракционной кривой

Суммирование членов ряда Фурье при данном значении x означает сложение ординат всех гармоник в точке с абсциссой x . Периоды слагаемых гармоник уменьшаются с возрастанием их номера n (номера члена ряда).

Для того чтобы лимитировать количество слагаемых в указанном ряду, необходимо определить «частичный» интервал Δx_i разбивки дифракционной кривой. Чем меньше «частичный» интервал Δx_i между двумя последовательными ординатами исследуемой кривой, тем точнее представляется она рядом Фурье.

При большом номере гармоники ее период будет так мал, что значения ординат в выбранных нами точках деления $x_0, x_1, x_2, \dots, x_p$ уже не смогут характеризовать гармонику как функцию синусоидального вида. Так, например, в случае (а) на рис. 16 получится совокупность значений ординат $0, 0, 0, \dots, 0$, а в случае (б) – ряд значений $0; -0.5; 0; 0.5 \dots$. Поэтому не рекомендуется брать число слагаемых гармоник более 0.25α , где α – длина интервала протяженности фотометрической кривой, если за единицу принята длина «частичного интервала» Δx_i ($\alpha = 2p$).

2. Экспериментальная кривая интенсивности (фотометриче-

ская кривая) $h(x)$ связана с распределением интенсивности $f(x)$ (за счет только физических факторов) и распределением $g(x)$ (обусловленным геометрией съёмки) следующим соотношением:

$$h(x) = \int_{-\infty}^{\infty} g(\xi)f(x - \xi)d\xi. \quad (39)$$

3. Фурье-коэффициенты для функций $g(x)$ (эталон) и $h(x)$ (исследуемая кривая) вычисляются по формулам вида (37) и (38). Заметим, что прежде, чем находить A_n и B_n для исследуемых и эталонных кривых, нужно привести кривые к одному масштабу интенсивности, для чего положить ординату каждой кривой в точке $x = 0$ (соответствующей пику интенсивности), равной 100 %.

4. Фурье-коэффициенты для кривой $f(x)$ связаны с соответствующими (имеющими тот же номер n) коэффициентами для кривых $g(x)$ и $h(x)$ соотношениями

$$\begin{aligned} A_n^{\text{истин}} &= \frac{A_n^{\text{ЭТ}} A_n^{\text{иссл}} + B_n^{\text{ЭТ}} B_n^{\text{иссл}}}{(A_n^{\text{ЭТ}})^2 + (B_n^{\text{ЭТ}})^2}, \\ B_n^{\text{истин}} &= \frac{A_n^{\text{ЭТ}} B_n^{\text{иссл}} - A_n^{\text{иссл}} B_n^{\text{ЭТ}}}{(A_n^{\text{ЭТ}})^2 + (B_n^{\text{ЭТ}})^2}. \end{aligned} \quad (40)$$

Коэффициенты A_n относятся к действительным (при \cos) членам разложения, а коэффициенты B_n – к мнимым (при \sin).

Коэффициенты $B_n^{\text{истин}}$ определяют смещение пика интенсивности кривой $f(x)$ из положения, наблюдаемого в отсутствие искажений решетки, или характеризуют асимметрию этой кривой.

В холоднодеформированных металлах, если допускается отсутствие дефектов упаковки, положительные и отрицательные деформации решетки встречаются с равной вероятностью, так что B_n достаточно малы, чтобы ими можно было пренебречь (однако в других случаях обработки металлов наблюдаются вполне измеримые смещения пиков интенсивности).

Формулы (40) получаются следующим образом [2]: интеграл в (39) можно заменить суммой

$$h(x) = \sum_{\delta\xi} g(\xi)f(x - \xi)\delta\xi. \quad (41)$$

Для определения $f(x)$ разложим все три функции в ряд Фурье в некотором интервале от $-\frac{\alpha}{2}$ до $+\frac{\alpha}{2}$, выбранном так, чтобы $g(x)$ и $h(x)$ в концах интервала равнялись нулю. Тогда

$$f(x) = \sum_{t=-\infty}^{+\infty} F(t) \exp^{-2\pi i \frac{x}{\alpha} t}, \quad (42)$$

$$g(x) = \sum_{t=-\infty}^{+\infty} G(t) \exp^{-2\pi i \frac{x}{\alpha} t}, \quad (43)$$

$$h(x) = \sum_{t=-\infty}^{+\infty} H(t) \exp^{-2\pi i \frac{x}{\alpha} t}, \quad (44)$$

где t — целое число — индекс суммирования, а $F(t)$, $G(t)$ и $H(t)$ — в общем случае комплексные числа (амплитуды), которые можно вычислить, используя уравнения типа

$$F(t) = \frac{1}{\alpha} \int_{-\frac{\alpha}{2}}^{+\frac{\alpha}{2}} f(x) \exp^{2\pi i \frac{x}{\alpha} t} dx. \quad (45)$$

В качестве примера на рис. 17 приводятся все три кривые. Как видно, на кривой $g(x)$ ярко выражен K_α -дублет; несмотря на это, в описанном методе не приходится применять каких-либо мер для учета его присутствия. Влияние дублета, как и все остальных условий эксперимента, учитывается автоматически.

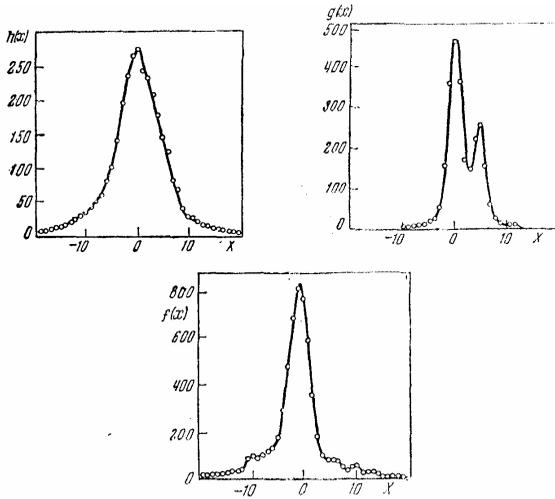


Рис. 17. Кривые $h(x)$, $g(x)$ и $f(x)$ для дублетной интерференционной линии

Подставим (42), (43) и (44) в формулу (41)

$$\begin{aligned}
 h(x) &= \sum_{\delta\xi} \left(\sum_t G(t) \exp^{-2\pi i \frac{\xi}{\alpha} t} \sum_{t'} F(t') \exp^{-2\pi i \frac{x-\xi}{\alpha} t'} \right) \delta\xi = \\
 &= \sum_{\delta\xi} \sum_t \sum_{t'} \exp^{-2\pi i \frac{x}{\alpha} t'} G(t) F(t') \exp^{-2\pi i \frac{\xi}{\alpha} (t-t')} \delta\xi = \\
 &= \sum_t \sum_{t'} \exp^{-2\pi i \frac{x}{\alpha} t'} G(t) F(t') \int_{-\frac{\alpha}{2}}^{+\frac{\alpha}{2}} \exp^{-2\pi i \frac{\xi}{\alpha} (t-t')} d\xi. \quad (46)
 \end{aligned}$$

Интеграл равен нулю, если $t \neq t'$, и равен α , если $t = t'$. Тогда

$$h(x) = \alpha \sum_t F(t) G(t) \exp^{-2\pi i \frac{x}{\alpha} t}. \quad (47)$$

Сравнивая формулы (44) и (47), получим

$$H(t) = \alpha F(t) G(t). \quad (48)$$

Если форма кривой достаточна симметрична, коэффициенты $F(t)$ действительны, и можно прямо записать

$$\alpha F(t) = \frac{H(t)}{G(t)}. \quad (49)$$

Итак, амплитуды искомой функции $f(x)$ можно вычислить, если известны коэффициенты рядов, представляющих экспериментальные функции $h(x)$ и $g(x)$.

Вычисление коэффициентов $G(t)$ и $H(t)$ производят по формулам

$$\begin{aligned} G_{\text{действ}} &= \frac{1}{\alpha} \int_{-\frac{\alpha}{2}}^{+\frac{\alpha}{2}} g(x) \cos 2\pi t \frac{x}{\alpha} dx, \\ G_{\text{мним}} &= \frac{1}{\alpha} \int_{-\frac{\alpha}{2}}^{+\frac{\alpha}{2}} g(x) \sin 2\pi t \frac{x}{\alpha} dx \end{aligned} \quad (50)$$

или переходят к суммам; интервал разбивается на p частей (см. выше о величине интервалов разбивки)

$$\begin{aligned} G_{\text{действ}} &= \frac{1}{p} \sum_{t=-p/2}^{+p/2} g(x) \cos 2\pi t \frac{x}{p} dx, \\ G_{\text{мним}} &= \frac{1}{p} \int_{t=-p/2}^{+p/2} g(x) \sin 2\pi t \frac{x}{p} dx. \end{aligned}$$

Аналогично вычисляют коэффициенты H . Условие, при котором интегрирование можно заменить суммированием, состоит в следующем: коэффициенты $H(t)$ и $G(t)$ должны становиться равными нулю при значениях nt , меньших $\alpha/2$. Если $\alpha = 2p$, то, следовательно, величины H , начиная примерно с $H(p/2 - 4)$, должны быть близки к нулю. Если этого нет, то деления участка на $2p$ частей недостаточно. Опыт показывает, что обычно разбиения на $2p = 40 \div 50$ частей вполне хватает. Разумеется, точность полученного распределения интенсивности зависит от точности фотометрирования. Можно показать, что эти ошибки фотометрирования

не будут играть заметной роли, в особенности в том случае, если линия $g(x)$ будет как можно более узкой по сравнению с $h(x)$.

Так как в общем случае $H(t)$ — комплексная величина, то

$$\begin{aligned} H(t) &= H_{\text{действ}}(t) + iH_{\text{мним}}(t) = \\ &= \alpha[F_{\text{действ}}(t) + iF_{\text{мним}}(t)][G_{\text{действ}}(t) + iG_{\text{мним}}(t)]. \end{aligned}$$

Откуда приравнивая действительные и мнимые части, получим

$$\begin{aligned} \alpha F_{\text{действ}}(t) &= \frac{G_{\text{действ}}H_{\text{действ}} + G_{\text{мним}}H_{\text{мним}}}{G_{\text{действ}}^2 + G_{\text{мним}}^2}, \quad (51) \\ \alpha F_{\text{мним}}(t) &= \frac{G_{\text{действ}}H_{\text{мним}} - G_{\text{мним}}H_{\text{действ}}}{G_{\text{действ}}^2 + G_{\text{мним}}^2}. \end{aligned}$$

Сравните их с (40).

Остается синтезировать нужную функцию, для чего производятся еще два суммирования

$$f(x) = \sum_t F_{\text{действ}}(t) \cos 2\pi t \frac{x}{p} + \sum_t F_{\text{мним}}(t) \sin 2\pi t \frac{x}{p}. \quad (52)$$

5. Будем рассматривать только кубические кристаллы, для которых всегда можно выбрать систему ортогональных осей \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 таких, чтобы по отношению к ним исследуемый рефлекс (hkl) имел индексы $(00l')$. Тогда связь между параметрами решетки кубического кристалла в обычной a и новой a_3 системе координат будет иметь вид

$$a_3 = \frac{al'}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (53)$$

Раздельное определение микродеформаций (микронапряжений) и величины блоков

Способ определения формы $f(x)$ по формуле (52) весьма трудоемок и не приводит к окончательному результату, так как остается открытым вопрос о разделении влияния мелкодисперсности и микронапряжений.

Однако последнее затруднение можно разрешить [2]. Функции $M(x)$ и $N(x)$ также можно разложить в ряд Фурье и найти связь $F(t)$ с соответствующими коэффициентами разложения $M(x)$ и $N(x)$. Очевидно,

$$F(t) = kA^D(t)A^u(t),$$

где k — коэффициент, зависящий от интервала разложения, $A^D(t)$ — коэффициенты Фурье-разложения дифракционной кривой $M(x)$, а $A^u(t)$ — коэффициенты Фурье-разложения дифракционной кривой $N(x)$. Из эксперимента можно найти лишь произведение этих коэффициентов. Задача их разделения облегчается тем, что эти коэффициенты по-разному зависят от порядка разложения.

Выберем в кристалле ортогональные оси так, чтобы ось \mathbf{a}_3 была перпендикулярна к отражающим плоскостям. Это значит, что вектор $\mathbf{S} \parallel \mathbf{a}_3$ ($\mathbf{S} = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0$). Тогда выражение для интенсивности можно записать в виде

$$J = Cq^2 \sum_m^{N_3} \sum_{m'}^{N_3} \exp^{-2\pi i \left(\frac{\mathbf{S}}{\lambda}; \mathbf{r}_m - \mathbf{r}_{m'} \right)}, \quad (54)$$

где суммирование ведется по числу плоскостей N_3 в кристалле вдоль направления \mathbf{a}_3 , q — отражающая способность плоскости, не зависящая от смещения атомов вдоль осей \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 , лежащих в этой плоскости; C — постоянная зависящая от геометрии съемки⁷, \mathbf{r}_m и $\mathbf{r}_{m'}$ — радиус-векторы, характеризующие положение вершины m и m' элементарной ячейки, $\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_{m'} = (m - m')\mathbf{a}_3 + \delta_m - \delta_{m'}$ (здесь δ_m и $\delta_{m'}$ — проекции смещений плоскостей на ось \mathbf{a}_3).

Сначала рассмотрим два предельных случая.

⁷В принципе C зависит от угла ϑ , так как в нее входят угловые факторы (например, фактор Томсона). Но в пределах одного дифракционного максимума изменения ϑ малы и C можно считать постоянной.

I. *Случай размытия, обусловленного мелкодисперсностью.*

В этом случае $\delta_m \equiv 0$. Предположим также, что размытие узла существенно меньше длины вектора \mathbf{S} . Тогда

$$\frac{\mathbf{S}}{\lambda} = \zeta \mathbf{a}_3^* = l \mathbf{a}_3^* + \Delta \zeta \mathbf{a}_3^*,$$

и выражение (54) можно записать в виде

$$J = Cq^2 \sum_m^{N_3} \sum_{m'}^{N_3} \exp^{-2\pi i \Delta \zeta (m - m')}. \quad (55)$$

Очевидно, выражение (55) для интенсивности как раз дает функцию $f(\Delta \zeta)$, т. е. распределение вблизи узла (00l) вдоль направления [00l].

Если это выражение разложить в ряд Фурье в пространстве индексов в интервале $(\pm 1/2)$, то коэффициенты разложения будут определяться уравнением⁸

$$A^D(n) = Cq^2 \int_{-1/2}^{1/2} \sum_m^{N_3} \sum_{m'}^{N_3} \exp^{-2\pi i \zeta' (m - m')} \exp^{2\pi i \zeta' n} d\zeta'. \quad (56)$$

Интегрирование и суммирование можно поменять местами. При $m - m' = n$ интеграл обращается в единицу, а при $m - m' \neq n$ — в нуль. Каждая же двойная сумма (для фиксированного n), очевидно, будет содержать $N_3 - n$ членов, где N_3 — полное число плоскостей в кристалле в направлении оси \mathbf{a}_3 .

Отсюда сразу получаем $A^D(0) = Cq^2 N_3$, $A^D(1) = Cq^2 (N_3 - 1) \dots$ $A^D(n) = Cq^2 (N_3 - n)$, т. е. $A^D(n)$ линейно зависит от n . Тогда

$$\frac{1}{A^D(0)} \frac{dA^D(n)}{dn} \Big|_{n=0} = -\frac{1}{N_3}.$$

⁸В дальнейшем вместо $\Delta \zeta$ будем писать ζ' , равное $\zeta - l$.

Если в исследуемом образце имеется набор блоков разных размеров, то интенсивность будет пропорциональна сумме интенсивностей, рассеянных всеми блоками, т.е.

$$J \sim \sum_i J_{N_{3i}} p_i,$$

где p_i — число блоков, имеющих заданный размер, i — количество всевозможных размеров.

Соответственно, $A^D(n) = \sum_i A_i^D(n)$, т. е.

$$A^D(0) = \sum_i N_{3i} p_i, \quad A^D(1) = \sum_i (N_{3i}-1) p_i \quad \dots \quad A^D(n) = \sum_i (N_{3i}-n) p_i$$

и т. д., откуда

$$\frac{1}{A^D(0)} \left. \frac{dA^D(n)}{dn} \right|_{n=0} = - \frac{\sum_i p_i}{\sum_i N_{3i} p_i} = - \frac{1}{\langle N_3 \rangle},$$

где $\langle N_3 \rangle$ — среднее значение числа плоскостей во всех блоках, а $\langle N_{3a_3} \rangle$, следовательно, определяет средний размер блоков вдоль оси \mathbf{a}_3 .

Зависимость $A^D(n)$ от n схематично представлена на рис. 18. Прямые пунктирные линии изображают зависимость $A_i^D(n)$ от n , каждая для блоков одного размера. Сплошная кривая является суммой этих коэффициентов, т. е. зависимостью $A^D(n)$ для образца, состоящего из набора блоков разных размеров. При обработке экспериментальных данных интенсивность в максимуме дифракционной кривой нормируется так, чтобы $A^D(0)$ был равен единице. Тогда, очевидно, касательная к кривой $A^D(n)$ в точке $n = 0$ отсекает на оси абсцисс отрезок $n = \langle N_3 \rangle$.

Средним линейным размером блока в направлении нормали к отражающей плоскости будет величина

$$L = N_3 a_3 = \frac{N_3 a l'}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (57)$$

Следует помнить, однако, что экспериментальный интервал разложения фотометрической кривой, равный в нашем случае

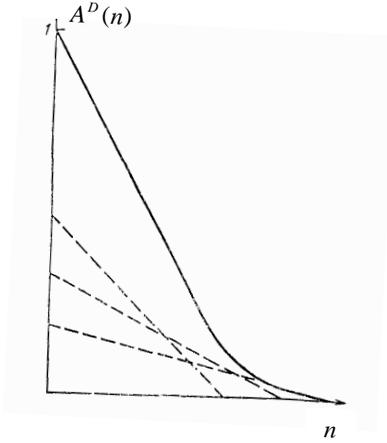


Рис. 18. Вид кривой зависимости коэффициентов $A^D(n)$ от порядка разложения n

$p\Delta x_i$, не соответствует тому теоретическому интервалу в пространстве обратной решетки, для которого взята основная формула интенсивности (54). Экспериментальный интервал выбирают из условия равенства нулю интенсивности на концах интервала, поэтому в зависимости от состояния материала величина экспериментального интервала может меняться, тогда как теоретический интервал вполне определяется геометрией обратной решетки.

Это обстоятельство усложняет зависимость (57), и окончательная формула имеет вид

$$L_n = \frac{2atg \theta}{p\Delta x_i \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} n \quad \Delta x_i - \text{в радианах.} \quad (58)$$

Стоит отметить, неправильное проведение касательной к такой кривой приводит к ошибке при определении размеров блоков. Поэтому, если не ставится задача установления распределения блоков по размерам, то для нахождения среднего размера блоков рекомендуется проводить не касательную в точке $n = 0$, а секущую через точки $A_{n=1}^D$, и $A_{n=2}^D$ до пересечения с осью абсцисс.

II. *Случай размытия, обусловленного только наличием микронапряжений в образце.*

В этом случае размеры блоков считаем достаточно большими во всех направлениях. Вектор $\delta_m - \delta_{m'}$ учитывает взаимное смещение плоскостей m и m' друг относительно друга вдоль оси \mathbf{a}_3 . Введем параметр искажений $Z_{m-m'}$, который определим следующим образом. Возьмем в кристалле две плоскости, которые при отсутствии искажений находятся на расстоянии $D = (m - m')a_3$ друг от друга. При наличии искажений это расстояние изменяется и становится равным

$$D + \Delta D = D + \delta_m - \delta_{m'} = (m - m')a_3 + \delta_m - \delta_{m'} = (m - m')a_3 + Z_{m-m'}a_3,$$

т. е.

$$Z_{m-m'} = \frac{\delta_m - \delta_{m'}}{a_3}.$$

Параметр $Z_{m-m'}$ характеризует изменение расстояния (в долях a_3 между двумя плоскостями, отстоящими на $n = m - m'$ плоскостей друг от друга.

Выражение для интенсивности в этом случае можно записать в виде

$$\begin{aligned} J &= Cq^2 \sum_m^{N_3} \sum_{m'}^{N_3} \exp^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{S}, (m - m' + Z_{m-m'})\mathbf{a}_3)} = & (59) \\ &= Cq^2 \sum_m^{N_3} \sum_{m'}^{N_3} \exp^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{S}\mathbf{a}_3)(m - m')} \exp^{-2\pi i(l + \zeta')Z_{m-m'}}. \end{aligned}$$

Так как смещения плоскостей считаем малыми, то при $l \gg \zeta'$ множитель $\exp^{-2\pi i\zeta'Z_{m-m'}}$ можно положить равным единице.

Очевидно, что $Z_{m-m'}$ не может быть одинаковым для всех пар плоскостей mm' , поэтому необходимо усреднить выражение для интенсивности. Воспользуемся тем, что при малых $Z_{m-m'}$

$$\langle \exp^{-2\pi ilZ_{m-m'}} \rangle = \exp^{-2\pi^2 l^2 \langle Z_{m-m'}^2 \rangle}.$$

Тогда выражение (59) можно переписать в виде

$$J = Cq^2 \sum_m^{N_3} \sum_{m'}^{N_3} \exp^{-2\pi i \zeta' (m-m')} \exp^{-2\pi^2 l^2 \langle Z_{m-m'}^2 \rangle}. \quad (60)$$

При постоянном $n = m - m'$ члены под знаком двойной суммы одинаковы, число таких членов $N_3 - n$. Поэтому в выражении для интенсивности от двойной суммы можно перейти к записи

$$J = Cq^2 \sum_{n=-(N_3-1)}^{N_3-1} (N_3 - |n|) \exp^{-2\pi i \zeta' n} \exp^{-2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle}. \quad (61)$$

Выражение (61) зависит от величины $\langle Z_n^2 \rangle$, т.е. от величины среднеквадратичного удлинения расстояния между плоскостями, отстоящими на n плоскостей друг от друга. Очевидно, $\langle Z_n^2 \rangle$ характеризует деформации, существующие в кристалле. Однако обычно деформацию описывают величиной $\varepsilon = \sqrt{\langle \Delta D^2 \rangle} / D$. Величины ε и $\langle Z_n^2 \rangle$ связаны соотношением

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{\langle Z_n^2 \rangle}}{n}.$$

Выражение (61) описывает распределение интенсивности в обратном пространстве вдоль оси l вблизи узла $(00l)$. Очевидно, коэффициенты Фурье-разложения этого выражения могут быть определены согласно (45). Интервал разложения равен 1 $(-1/2, +1/2)$ в пространстве индексов.

Тогда

$$A^u(n) = Cq^2 \int_{-1/2}^{1/2} \sum_{n'} (N_3 - |n'|) \exp^{-2\pi^2 l^2 \langle Z_{n'}^2 \rangle} \exp^{2\pi i \zeta' (n-n')} d\zeta'. \quad (62)$$

Интегрирование и суммирование можно поменять местами. При всех значениях $n' \neq n$ интеграл обращается в нуль. Тогда точно так же, как и в случае (I),

$$A^u(n) = Cq^2 (N_3 - n) \exp^{-2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle}. \quad (63)$$

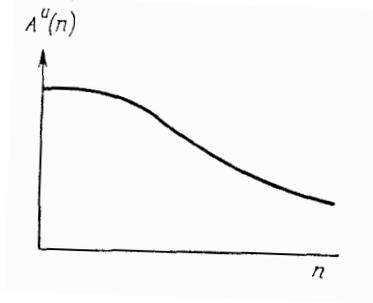


Рис. 19. Вид кривой зависимости коэффициентов $A^u(n)$ от порядка разложения n

Учитывая, что $\langle Z_n^2 \rangle = n^2 \varepsilon^2$, видим, что экспоненциальный множитель быстро падает с ростом n , а следовательно, можно пренебречь n в сомножителе $(N_3 - n)$, так как по условию N_3 очень велико. Тогда окончательно получим

$$A^u(n) = Cq^2 N_3 \exp^{-2\pi^2 l^2 \varepsilon^2 n^2}.$$

Из этого выражения следует, что $\frac{dA^u(n)}{dn}|_{n=0} = 0$.

Значение интенсивности нормируется так, что $A^u(0) = 1$. Типичный вид кривой $A^u(n)$ приведен на рис. 19.

Выразив из (63) $\langle Z_n^2 \rangle$ и учитывая (53), получим рабочую формулу для вычисления среднеквадратичной деформации $\langle \Delta L_n \rangle$ на длине $L_n = na_3$:

$$\langle \Delta L_n \rangle = a_3 \langle Z_n^2 \rangle = \frac{a\sqrt{-\ln A^u(n)}}{\pi\sqrt{2}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (64)$$

a – период решетки в обычной (кубической) системе координат, где индексы рассматриваемого рефлекса равны (hkl) .

По вычисленным из $L_n = na_3$ и (64) значениям L_n и $\langle \Delta L_n \rangle$ можно построить кривую $\langle \Delta L_n \rangle = \varphi(n)$ (рис. 20) и по ее наклону определить величину средней относительной микродеформации

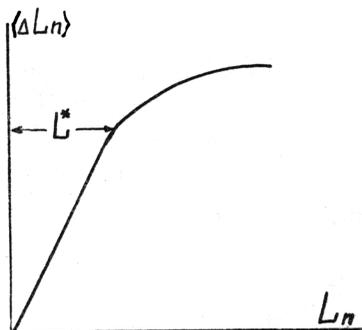


Рис. 20. Определение размера области однородной микродеформации

$\langle \Delta L_n \rangle / L_n$. Отрезок L^* характеризует размер области кристалла (блока), в пределах которой $\langle \Delta L_n \rangle / L_n$ сохраняет одно и то же значение. Это область так называемой однородной микродеформации.

III. Размытие линии вызвано обоими физическими факторами

Очевидно, выражение (63) определяет коэффициенты Фурье-разложения в том случае, когда в мелкодисперсном образце имеются микронапряжения. Тогда, применяя прежние условия нормировки, получим

$$A(n) = A^D(n)A^u(n) \text{ и } A(0) = 1, A^D(0) = 1, A^u(0) = 1.$$

Используя разную зависимость $A^D(n)$ и $A^u(n)$ от порядка отражения $(00l)$, можно в общем случае найти эти коэффициенты. Действительно,

$$\ln A(n) = \ln A^D(n) - 2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle.$$

Построение прямых $\ln A(n) = \varphi(l^2)$ (см. рис. 21) для небольших $n = 1 \div 6$ позволяет определить $\langle Z_n^2 \rangle$ (по их наклону) и

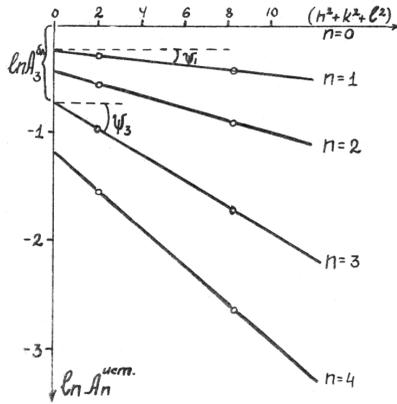


Рис. 21. Определение $\langle Z_n^2 \rangle$ и $\ln A^D(n)$

$\ln A^D(n)$ (по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат). Затем, построив график зависимости $A^D(n)$ от n , можно найти производную, проводя касательную к кривой в точке $n = 0$, а отсюда $\langle N_3 \rangle$, равное отрезку, отсекаемому этой касательной на оси абсцисс.

Недостатки метода гармонического анализа

1. Точность вычисления коэффициентов $A_n^{\text{истинн}}$ значительно уменьшается с приближением ширины исследуемой линии к ширине линии эталона, т.к. числитель и знаменатель в (40) по величине приближаются друг к другу при малой разнице между A_n и B_n для эталона и образца.

2. Точность разделения эффектов микроискажений и дисперсности блоков зависит от количества использованных порядков отражений, поскольку этим определяется число экспериментальных точек на прямых, изображенных на рис. 21. Для получения достаточного числа точек необходимо снимать образец в нескольких излучениях, что создает ряд экспериментальных трудностей.

3. Необходима тщательная регистрация профиля анализируемой линии. Приборы и схема съемки должны обеспечивать минимальное геометрическое уширение и достаточную стабильность мощности первичного пучка. Ошибка в определении интенсивности при съемке не должна превышать 2 – 5%.

Высокие требования к качеству съемки связаны с тем, что никаким методом расчета нельзя исправить погрешностей съемки. Наилучший способ регистрации рентгеновских интерференций – йонизационный или сцинтилляционный.

4. У материалов с низкой энергией дефектов упаковки значительная разница в размерах блоков по разным кристаллографическим направлениям может быть обусловлена наличием ошибок в укладке атомных слоев.

5. Вычисление искомых величин весьма трудоемко. Это ограничивает применение метода гармонического анализа профиля линии для широкого исследования влияния термической и механической обработки на изменение внутренней структуры зерен металлов и сплавов. Однако при наличии электронно-вычислительных машин трудоемкость метода значительно снижается.

Определение размера крупных кристаллитов

§ 4. Определение величины крупных кристалликов по числу пятен на линиях дебаеграммы

В случае крупнокристаллического образца с размерами зерен $L \geq 10^{-3}$ см интерференционные линии имеют точечную структуру. Число точек на этих линиях пропорционально вероятности нахождения кристаллита в отражающем положении и числу кристаллитов в освещенном объеме.

Если кристалл настолько мал, что его можно считать точечным, то пятно на фотопленке, соответствующее этому кристаллу, будет иметь вид короткого штриха длиной βR (см. рис. 22), R – расстояние образец-пленка, β – угол расходимости рентгеновского луча.

Если кристалл имеет конечный размер L , то размеры пятен вдоль дифракционной линии увеличатся на βR . Площадь пятна равна при этом $S_n = L(L + \beta R)$, а при $L \ll \beta R$, $S_n \approx \beta RL$.

Если геометрия съемки неизменна, ширина дебаевского кольца, а следовательно, и его площадь, остаются постоянными. Число кристаллов в облучаемом объеме равно $n_K = V/L^3$ (V – объем кристалла), число «точек» от них на кольце выражается формулой

$$n = \frac{1}{2} P \beta \cos \theta \frac{V}{L^3},$$

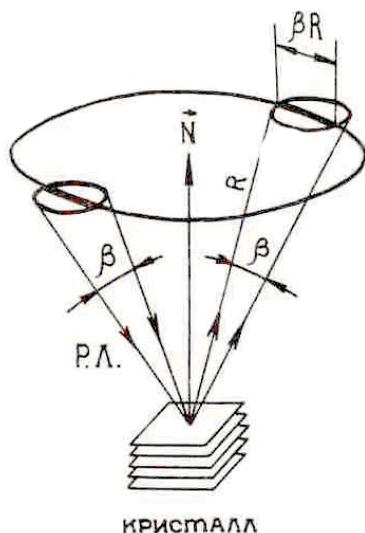


Рис. 22. К определению величины кристаллов, при которой дебаевская линия становится не сплошной

которая будет получена ниже (P – фактор повторяемости, θ – угол отражения). Тогда суммарная площадь всех пятен равна

$$S_{\Sigma} = \frac{1}{2}PLR\beta^2 \cos\theta \frac{Sl}{L^3} = \frac{const}{L^2}, \quad (65)$$

где S – площадь облучаемой поверхности, а l – глубина проникновения рентгеновских лучей в исследуемое вещество, при этом облучаемый объем равен $V = Sl$.

Если размеры кристалла окажутся меньше некоторой величины L_K , то суммарная поверхность пятен превзойдет площадь кольца; отдельные пятна перекроются, и линия окажется сплошной.

Когда $L > L_K$, поверхность всех пятен меньше площади кольца; при этом пятна разделяются, линия становится «точечной».

Чтобы обнаружить очень тонкие зерна и оценить их размеры, необходимо вести эксперимент в таких условиях, при кото-

рых L_K станет малым. Чаще всего изменять можно только облучаемый объем вещества. Отсюда возникла идея использовать вместо обычного пучка микропучок, сечение которого на уровне поверхности образца имеет диаметр в несколько десятков микронов. Экспериментально микропучек можно получить при помощи коллиматора с очень узким отверстием; но заметим, что для уменьшения экспозиции выгодно использовать острый фокус рентгеновского источника, по порядку величины такой же, как и пучок, который хотят получить.

Из (65) видно, что величина кристаллов L_K , при которой линия становится не сплошной, зависит и от линейного коэффициента поглощения лучей μ исследуемым веществом, так как $l = f(\mu)$. Чем больше μ , тем меньше L_K . Так например, при съемке вольфрама на железном излучении ($\mu_W = 6.19 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$) «точечные» линии получаются практически при размерах кристалликов начиная с $1 \cdot 10^{-4} \text{ см}$, а при съемке алюминия при том же излучении ($\mu_W = 0.25 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$) – при размерах, превышающих $5 \cdot 10^{-4} \text{ см}$.

Для исследования *тонких образцов* можно использовать метод съемки на просвет (образец не должен иметь текстуры). В дальнейших рассуждениях предполагаем равноосность кристаллов, т.е. их размер можно ограничить одной величиной L . Эти допущения существенно упрощают вывод используемых соотношений, но одновременно и ограничивают область их применения. Пучок рентгеновских лучей должен иметь известное сечение S , чтобы можно было определить облучаемый объем V , который равен Sd , где d – толщина образца.

Число интерференционных пятен на линии (hkl) рентгенограммы пропорционально количеству кристаллов n_K в облучаемом объеме V :

$$n_{hkl} = n_K w_{hkl},$$

где w_{hkl} – вероятность отражения рентгеновских лучей от данного типа плоскостей $\{hkl\}$.

Так как $n_K = V/L^3$, то

$$n_{hkl} = w_{hkl} \frac{V}{L^3}. \quad (66)$$

Если, как оговорено ранее, кристаллы распределены в образце частично, то и все рассматриваемые плоскости $\{hkl\}$ также расположены без преимущественной ориентировки, а потому концы нормалей к ним равномерно заполняют поверхность сферы произвольного радиуса r . Для того, чтобы плоскость попала в отражающее положение, необходимо, чтобы она образовала с первичным лучом угол θ , удовлетворяющий условию Вульфа-Брэгга, а ее нормаль – угол $(\pi/2 - \theta)$ (см. рис. 23).

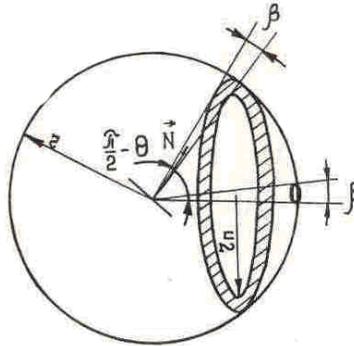


Рис. 23. К определению вероятности отражения рентгеновских лучей от данного типа плоскостей $\{hkl\}$

Если первичный пучок проходит через диафрагму диаметром D_1 , то угол падения лучей будет меняться в некотором интервале β , характеризующим так называемый угол сходимости пучка (см. рис. 24). Этот угол образуется крайними лучами первичного пучка, которые могут попасть на выбранную точку образца, и равен

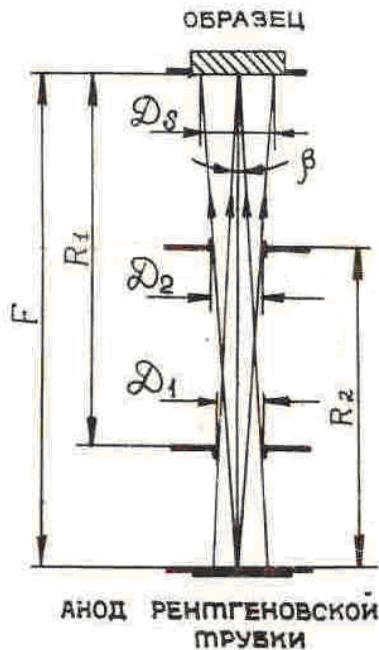


Рис. 24. Схема камеры КРОС

$$\beta = \frac{D_1}{R_1} \quad (R_1 \gg D_1). \quad (67)$$

Тогда отражающими станут все те плоскости, нормали к которым образуют со средним направлением первичного пучка угол, заключенный между $(\pi/2 - \theta) - \frac{\beta}{2}$ и $(\pi/2 - \theta) + \frac{\beta}{2}$. Кроме того, интервал отражения увеличивается еще на некоторый угол γ , определяемый некоторой разориентировкой блоков мозаики. Угол мозаичности γ обычно составляет не более 0.25° и им можно пренебречь. Таким образом, концы нормалей отражающих плоскостей заполняют на сфере шаровой пояс линейной ширины $r\beta$ и радиусом r_n (на рис. 23 заштрихован). Площадь пояса при условии малости β равна $S_n = 2\pi r_n \beta$, где $r_n = r \sin(\frac{\pi}{2}) = r \cos \theta$.

Вероятность того, что плоскости $\{hkl\}$ попадут в отражающее положение, равна отношению площади пояса к площади поверхности всей сферы:

$$w_{hkl} = \frac{S_n}{4\pi r^2} = \frac{1}{2}\beta \cos \theta.$$

Кроме того, вероятность отражения возрастает с увеличением числа равнозначных плоскостей и пропорциональна фактору повторяемости P_{hkl} данной плоскости:

$$w_{hkl} = \frac{1}{2}P_{hkl}\beta \cos \theta.$$

Если рассматриваемое дебаевское кольцо возникает в результате отражения от нескольких систем плоскостей, характеризующихся своими факторами повторяемости $P_{h_1k_1l_1}^{(1)}, P_{h_2k_2l_2}^{(2)}, \dots$, то следует использовать суммарный фактор повторяемости

$$P_{hkl} = P_{h_1k_1l_1}^{(1)} + P_{h_2k_2l_2}^{(2)} + \dots$$

Отсюда средний размер кристаллитов равен

$$\bar{L} = \sqrt[3]{\frac{VP_{hkl}\beta \cos \theta}{2n_{hkl}}}. \quad (68)$$

Учитывая $V = Sl$, формула (68) запишется в виде

$$\bar{L} = \sqrt[3]{\frac{SlP_{hkl}\beta \cos \theta}{2n_{hkl}}}. \quad (69)$$

Напомним, что для тонких образцов $l = d$ (d – толщина образца).

§ 5. Метод двойных экспозиций

Для исследования *массивных образцов* применяют метод съемки на отражение (обратной съемки). И в этом случае облучаемый объем образца V не может быть определен непосредственно, так как он зависит от максимальной глубины l , на которую проникает излучение, способное выйти из образца после отражения от кристаллографических плоскостей (hkl) кристаллитов. Для преодоления этой трудности предложен *метод двойных экспозиций*. От образца получают две рентгенограммы с экспозициями t_0 и t_1 . Экспозиция t_1 мала, и поэтому в отражении принимают участие лишь кристаллиты, расположенные на поверхности образца и близко к ней. Экспозиция t_0 более длительная, вследствие чего на рентгенограмме регистрируются отражения от кристаллитов, находящихся на большей глубине. Затем производят сравнение полученных рентгенограмм и подсчитывают разность Δn числа пятен на обеих рентгенограммах⁹ с почернением, превышающим определенную величину D_0 (на одной и той же линии с индексами HKL).

При плоской поверхности образца площадь облучаемой поверхности легко найдется из простых геометрических соотношений (см. рис. 24):

$$S = \frac{\pi D_s^2}{4}, \quad (70)$$

где $D_s = D_2 F / R_2$ – диаметр сечения рентгеновского луча поверхностью образца, D_2 – диаметр второй диафрагмы, F – фокусное расстояние, измеряемое на установке при настройке камеры КРОС, $R_2 = F - R$, R – расстояние от образца до фотопленки.

Освещенный объем V определяется длиной пути первичного пучка в образце, которая, в свою очередь, зависит от линейного коэффициента поглощения μ рентгеновских лучей в образце.

⁹Обычно в кассету закладывают одновременно две пленки. Передняя пленка соответствует экспозиции t_0 (времени съемки), а задняя пленка – экспозиции t_1 (меньшей t_0 из-за поглощения на передней пленке).

Интенсивность пучка, отраженного кристаллитом в образце, может быть представлена выражением

$$I = I_0 q v \exp^{-\mu(s_1 + s_2)}, \quad (71)$$

где q – отражательная способность плоскости (hkl) ; $v = L^3$ – объем кристаллита; I_0 – интенсивность первичного луча; $(s_1 + s_2)$ – сумма путей первичного и отраженного пучков в образце.

Из рис. 25 следует, что при перпендикулярном падении лучей на образец $s_1 = l$ (l – глубина проникновения первичных лучей в образец), $s_2 = l / \cos(180^\circ - 2\theta) = -l \sec 2\theta$, поэтому

$$I = I_0 q v \exp^{-\mu l(1 - \sec 2\theta)}. \quad (72)$$

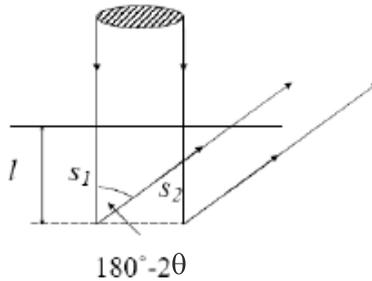


Рис. 25. К определению размеров кристаллитов методом съемки на отражение

Для времени экспозиции t может быть определена плотность почернения D (в линейной области зависимости плотности почернения от экспозиции H):

$$D = kH = kIt = kI_0 q v t \exp^{-\mu l(1 - \sec 2\theta)}, \quad (73)$$

где k – коэффициент пропорциональности. Значение l можно определить методом двух экспозиций.

Плотность почернения дифракционных пятен, как видно из выражения (73), зависит от глубины, на которой находится кристаллит под поверхностью образца. Если при времени экспозиции

t_0 на линии рентгенограммы учитываются только те пятна, почернение которых больше некоторой условной величины D_0 , то рассматриваемые пятна (в количестве n_0) обусловлены кристаллитами, находящимися на глубине $l \leq l_0$, где

$$l_0 = \frac{1}{\mu(1 - \sec 2\theta)} \ln \frac{kqvt_0 I_0}{D_0}. \quad (74)$$

При времени экспозиции второй рентгенограммы $t_1 < t_0$ число пятен n_1 на линии рентгенограммы, имеющих почернение $D > D_0$, будет меньше n_0 . Следовательно, эти пятна на рентгенограмме обусловлены отражениями от кристаллитов, лежащих на глубине $l < l_1$, где

$$l_1 = \frac{1}{\mu(1 - \sec 2\theta)} \ln \frac{kqvt_1 I_0}{D_0}. \quad (75)$$

Разность числа пятен на этих рентгенограммах равна

$$\Delta n = n_0 - n_1 = \frac{p\beta \cos \theta S (l_0 - l_1)}{2\bar{v}} = \frac{p\beta \cos \theta S}{2\mu\bar{v}(1 - \sec 2\theta)} \ln \frac{t_0}{t_1}. \quad (76)$$

Величина t_1 определяется промером почернения одного и того же отражения на обеих рентгенограммах $(D_1)_{t_1}$ и $(D_1)_{t_0}$:

$$t_1 = \frac{(D_1)_{t_1}}{(D_1)_{t_0}} t_0. \quad (77)$$

Средний линейный размер кристаллита $\bar{L} \approx \sqrt[3]{\bar{v}}$ определяется из выражения

$$\bar{L} = \left[\frac{P\beta \cos \theta S \ln \left(\frac{(D_1)_{t_1}}{(D_1)_{t_0}} \right)}{2\mu(1 - \sec 2\theta)(n_1 - n_2)} \right]^{1/3}. \quad (78)$$

Таким образом, удалось исключить глубину проникновения рентгеновских лучей.

Следует отметить, что пятна, создаваемые отдельными кристаллитами, выявляются тем лучше, чем больше ширина дебаевской линии. Погрешность в определении ее положения (угол θ)

слабо влияет на точность метода, которая в наиболее благоприятных условиях не превышает 10 % .

Необходимо помнить, что вследствие допущения равноосности кристаллитов, данный метод позволяет найти лишь их усредненный размер и не дает возможности определить величину кристаллитов в каком-либо заданном направлении.

Так как угол мозаичности блоков γ обычно меньше угла сходимости рентгеновских лучей β , то различные блоки, принадлежащие одному зерну, дают отражения, сливающиеся в одно пятно. Следовательно, данный метод позволяет найти размер зерна, а не областей когерентного рассеяния.

Лабораторная работа № 1. Определение размера блоков и величины микроискажений решетки методом аппроксимирующих функций

Задача

Определить величину блоков и величину микроискажений (микронапряжений) кристаллической решетки методом аппроксимирующих функций.

Рекомендуемый порядок выполнения лабораторной работы

Экспериментальные данные и их обработка оформляются в виде таблиц.

1. Выбрать две линии $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$ исследуемого образца и две соответствующие им линии эталона (желательны различные порядки отражения от одной и той же плоскости). Определить соответствующие им углы отражения.

2. В случае фотографической регистрации дифракционной картины выбрать такой режим съемки и фотообработки рентгенограммы, чтобы интенсивности рабочих линий находились на прямолинейном участке кривой почернения для данного типа пленки (примерно, в интервале почернений 0,2 – 0,8).

3. В случае фотографической регистрации дифракционной картины профотометрировать эти линии и построить фотометрические кривые (ширина щели, как правило, не должна превышать 25% от ширины линии на рентгенограмме).

При исследовании рентгенограмм с большими колебаниями плотности фона иногда удается несколько улучшить результаты, применяя дефокусировку, т.е. получая на экране микрофотометра размытое, а не сфокусированное изображение эмульсионного слоя пленки. Для каждой исследуемой рентгеновской линии по полученным фотометрическим кривым строят одну усредненную кривую.

Допускается фотометрирование заменить кривыми почернения, полученными в результате сканирования пленки на просвечивающем сканере.

4. Определить для каждой усредненной фотометрической кривой площадь S , высоту максимума J_{max} . По ним для трех линий (двух образца и передней эталона) найти экспериментальную ширину соответствующих линий: для образца $B = S/J_{max}$ и для эталона $b = S/J_{max}$.

Измерения повторить и взять средний результат (погрешность не должна превышать 3 %). Найти абсолютные и относительные погрешности ΔS ; $\Delta S/S$; ΔJ_{max} ; $\Delta J_{max}/J_{max}$.

Измерение площади можно производить любым доступным способом (как правило, это подсчет числа клеточек на миллиметровой бумаге или иных сегментов области построения кривых фотометрирования).

5. Вычислить расстояние δ между компонентами K_{α} -дублета по формуле (14). Перевести δ в единицы измерений длин масштаба построенных фотометрических кривых.

6. Усредненную фотометрическую кривую с большим θ линии эталона разделить графически на два компонента (α_1 и α_2). Проверить правильность построения путем сравнения полуширин линий.

7. Определить ширину линии эталона b_{α_1} .

8. Апробировать возможные функции $g(x)$ для α_1 -компонента эталона. Для этого

а) по формулам (19) – (25) определить параметр ε для рассматриваемой функции;

б) по найденному ε построить кривые соответствующих функций, наложенные на фотометрическую кривую K_{α_1} -дублета. После нескольких проб различных функций сделать окончательный выбор функции $g(x)$ для эталона.

9. Вычислить δ/B для всех остальных линий и, пользуясь графиком (рис. 6), исправить на K_{α_1} -дублет ширину всех линий, т.е. найти по графику B_α/B (или b_α/b) и вычислить B_α (или b_α). В случае отсутствия построенного поправочного графика в лаборатории, его следует построить, используя табл. 2.

10. Для линий исследуемого образца выбрать функцию $f(x)$ (принимая во внимание известные экспериментальные или литературные данные).

11. Вычислить для линий исследуемого образца отношение b_α/B_α и по формулам из табл. 3 найти β/B_α , а затем вычислить физическую ширину линии β . Перевести величину β в радианы, используя переводной коэффициент из пункта 5.

12. Произвести оценку: какие физические факторы влияют на ширину дифракционной линии. Об этом написано на стр. 24 данного пособия. Если на ширину линии влияет только один из факторов (микроискажения решетки или размер зерна), то следует перейти к пункту 14 данного руководства

13. Если на ширину линии влияют оба фактора, то используя табл. 4, установить связь между физической шириной линии β и ее компонентами m и n .

Если зависимость между физической шириной линии β и ее компонентами m и n выражена формулами

$$\beta = m + n \text{ и } \beta^2 = m^2 + n^2,$$

то произвести графическое определение компонентов уширения линий.

В других случаях определить отдельные слагаемые m и n физической ширины линии, характеризующих дисперсность блоков и микронапряжений, используя табл. 5 и рис. 9. Для этого вычислить для исследуемой линии величины

$$r = \frac{m_2}{m_1} = \frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2}, \quad s = \frac{n_2}{n_1} = \frac{\operatorname{tg} \theta_2}{\operatorname{tg} \theta_1}, \quad k = \frac{\beta_2}{\beta_1}.$$

14. После того, как будут определены компоненты уширений для двух линий m_1, m_2, n_1 и n_2 , по формулам (9) и (11) вычисляются искомые L (размер блоков) и $\frac{\Delta d}{d}$ (микрорискажения решетки, для кубических кристаллов $\frac{\Delta a}{a}$), а также микронапряжения решетки

$$\sigma = \frac{\Delta a}{a} E,$$

где E – модуль Юнга.

15. Вычислить погрешности результатов.

Для определения относительной погрешности использовать формулу

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{\Delta m}{m} = \frac{\Delta M}{M} + \frac{\Delta \beta}{\beta}.$$

Для определения ΔM по графику (рис. 9) требуется знать Δk

$$\Delta k = \left(\frac{\Delta \beta_2}{\beta_2} + \frac{\Delta \beta_1}{\beta_1} \right) k.$$

Для этого вычислить $\frac{\Delta \beta_2}{\beta_2}$ и $\frac{\Delta \beta_1}{\beta_1}$ по формулам из табл. 7. Необходимое там значение $\frac{\Delta B_\alpha}{B_\alpha}$ можно, приблизительно, положить равным $\frac{\Delta B}{B}$; последнее, в свою очередь, зависит от погрешностей в определении площади и высоты пика экспериментальной фотометрической кривой

$$\frac{\Delta B}{B} = \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta J_{max}}{J_{max}}.$$

Совершенно аналогично предыдущему:

$$\frac{\Delta \sigma}{\sigma} = \frac{\Delta n}{n} = \frac{\Delta N}{N} + \frac{\Delta \beta}{\beta}.$$

Значениями погрешностей в значениях E и θ пренебречь. Для определения ΔN также использовать графики из рис. 9.

Рекомендуемая форма отчета

В ходе выполнения лабораторной работы требуется подготовить соответствующий отчет, включающий следующие пункты:

1. Задача.
2. Исходные данные об исследуемом образце и используемом излучении.
3. Краткие теоретические сведения.
4. Расчетные формулы.
5. Фотометрические (или дифрактометрические) кривые.
6. Последовательное выполнение и результаты пунктов 4 – 15.
7. Вывод о проделанной работе.

Вопросы для самоконтроля

1. Почему достаточно малые блоки вызывают расширение линии?
2. Почему наличие микроискажений ведет к расширению линии?
3. Опишите основные этапы расчета.
4. Каковы предельные (минимальные и максимальные) значения размера блоков и величины микроискажений, определяемые этим методом?
5. Каковы факторы, влияющие на экспериментальную ширину дебаевской линии?

6. Какого назначения эталонного образца? Каким требованиям он должен удовлетворять? Как приготовить такой образец и проверить его пригодность?
7. Когда необходимо «исправление» ширины фотометрической кривой на K_α -дублет и когда поправку можно не вводить? Зависит ли поправочный график от вида аппроксимирующей функции? Как построить такой график? Каково минимальное значение B_α/B ?
8. Можно ли использовать для расчета линии β -излучения? Чем привлекательна такая возможность?
9. Как определяется поправка на геометрию съемки? Всегда ли она обязательна? Как построить поправочный график?
10. Как провести графическое определение L и $\delta a/a$?
11. На каких линиях (передних или задних) больше абсолютное значение расширения, вызванного каждым из физических факторов? А где больше относительная величина этих расширений?
12. Почему для расчета необходимы две линии и почему рекомендуется выбирать их соответствующими двум разным порядкам отражения от одной системы плоскостей? Когда можно отступить от этого правила?
13. Что такое факторы формы блоков и анизотропии напряжений?
14. Что собой представляет способ расчета при двух излучениях? Каковы преимущества и недостатки этого метода?
15. Какова точность метода аппроксимации? Каковы источники возможных погрешностей и пути их устранения?
16. Как вычислить междулетное расстояние? Как получить соответствующую формулу?

Лабораторная работа № 2. Определение размера блоков и величины микроискажений решетки методом гармонического анализа

Задача

Определить величину блоков и величину микроискажений (микронапряжений) кристаллической решетки методом аппроксимирующих функций и методом гармонического анализа.

Рекомендуемый порядок выполнения лабораторной работы

1. Выбрать фотометрическую кривую с наиболее широким основанием (это обычно с большим углом отражения θ из исследуемых линий на рентгенограмме образца). Произвести процедуру «вычитания фона», что соответствует пересчету интенсивности для всех точек фотометрической кривой по формуле $J_1 = J - J_{\text{фона}}$. Ось ординат переместить в положение максимальной интенсивности. Это положение оси считать соответствующим координате $x = 0$. По обе стороны от точки $x = 0$ отложить точки $x = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm p$ (рис. 2б), соответствующие «частичным интервалам» разбивки Δx_2 ¹⁰.

2. Вычислить Δx_1 для линии с малым углом θ рентгенограммы образца, исходя из соотношения

$$\frac{\Delta x_1}{\Delta x_2} = \frac{\cos \theta_2}{\cos \theta_1}.$$

Если при этом окажется, что в точках $x = \pm p$ ординаты кривой отличны от нуля, следует увеличить «частичный интервал разбивки» Δx_2 для линии с большим θ и вновь вычислить Δx_1 , соответствующий этому, увеличенному, значению Δx_2 .

¹⁰Индекс «1» относится к линии с малым углом θ , индекс «2» – с большим θ . Количество интервалов разбиения, т.е. величину p , определить самостоятельно.

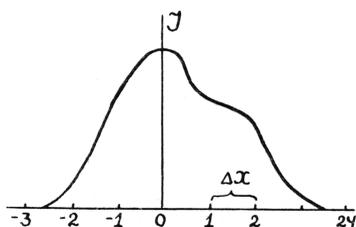


Рис. 26. Разбиение кривой фотометрирования

3. Измерить ординаты кривых в точках x_i , выразить их в относительных единицах, приняв ординату «пика» каждой кривой за 100%. Результаты измерений удобнее представить в виде табл. 9.

В случае очень широких линий следует помнить о зависимости факторов интенсивности от угла отражений, а потому нельзя их считать постоянными в пределах протяженности кривой интенсивности по углу θ .

Тогда необходимо предварительно приводить все ординаты кривой к значениям, не зависящим от угла θ . Это равносильно делению каждой ординаты на соответствующее ей значение множителя

$$F^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta},$$

где F^2 – структурный фактор.

4. Прodelать то же самое, что и в пунктах 1 – 3, с одноимёнными линиями эталона, сохранив прежние Δx_1 и Δx_2 для каждой линии соответственно. Составить аналогичные таблицы.

5. Вычислить коэффициенты Фурье A_n и B_n для всех фотометрических кривых по формулам (36), (37) и (38), заменив интегрирование суммированием.

6. Для обеих линий образца вычислить Фурье-коэффициенты $A_n^{\text{ист}}$ и $B_n^{\text{ист}}$ функции $f(x)$ по формулам (40) для $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ Результаты представить в виде табл. 10.

Таблица 9

Обработка фотограмметрической кривой (hkl)

x	J_1	J_{100}	$J_{100} \cos\left(\frac{\pi n x}{p}\right)$					$J_{100} \sin\left(\frac{\pi n x}{p}\right)$							
			$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$		
$-p$															
\cdot															
\cdot															
-2															
-1															
0															
1															
2															
\cdot															
\cdot															
p															
		Σ	$2pA_0$	$2pA_1$	$2pA_2$	$2pA_3$	$2pA_4$	$2pA_5$	$2pB_1$	$2pB_2$	$2pB_3$	$2pB_4$	$2pB_5$		

Таблица 10

Вычисление Фурье-коэффициентов линии (hkl)

n	$A_n^{\text{иссл}}$	$B_n^{\text{эт}}$	$B_n^{\text{иссл}}$	$A_n^{\text{эт}}$	$A_n^{\text{ист}}$	$B_n^{\text{ист}}$	$A_n^{\text{ист.}}$ нормир.	$\ln A_n^{\text{ист.}}$ нормир.
0								
1								
2								
3								
4								
5								

Убедиться, что $A_n^{\text{ист}} \gg B_n^{\text{ист}}$ и пренебречь $B_n^{\text{ист}}$ в дальнейших расчетах. Пронормировать $A_n^{\text{ист}}$, приняв $A_0^{\text{ист}} = 1$ (для каждой линии). Найти натуральные логарифмы нормированных коэффициентов $A_n^{\text{ист}}$.

7. Найденные значения логарифмов нанести на график (рис. 21) с координатными осями $\ln A_n^{\text{ист}}$ и $(h^2 + k^2 + l^2)$.

На графике получаются два вертикальных ряда точек, а в каждом из них по одной точке для каждого значения n . Через пару точек для одного значения n проводят прямую линию, продолжая ее до пересечения с осью ординат. Наклон этих прямых к оси абсцисс будет характеризовать микроискажения решетки, а отрезки, отсекаемые на оси ординат, – средний размер блоков.

8. Определить тангенсы углов наклона полученных прямых по очевидной формуле

$$\operatorname{tg}\psi_n = \frac{(\ln A_n^{\text{ист.}})_1 - (\ln A_n^{\text{ист.}})_2}{(h^2 + k^2 + l^2)_2 - (h^2 + k^2 + l^2)_1},$$

а затем вычислить значения ΔL_n для всех n :

$$\Delta L_n = \frac{a}{\pi\sqrt{2}}\sqrt{\operatorname{tg}\psi_n},$$

где a – параметр решетки исследуемого материала. Результаты представить в виде табл. 11.

Таблица 11

Вычисление ΔL_n				
n	$(\ln A_n^{\text{ист.}})_1$	$(\ln A_n^{\text{ист.}})_2$	$\text{tg}\psi_n$	ΔL_n
1				
2				
3				
4				
5				

9. Построить зависимость ΔL_n от n или, используя формулу (58) ΔL_n от L_n (рис. 20).

Наклон кривой даст меру искажений решётки

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta L_n}{L_n} = \frac{\Delta L}{L},$$

а протяженность прямолинейного участка определит величину L^* – размер участков в кристалле, где $\Delta L/L = \text{const}$, т.е. размер областей однородной деформации.

10. По точкам пересечения прямых (рис. 21) с осью ординат найти значения $\ln A_n^{\text{бл}}$ для всех n и вычислить $A_n^{\text{бл}}$.

11. Построить график зависимости $A_n^{\text{бл}}$ от n или сразу от L_n (см. рис. 18 и 19). Провести касательную к кривой в точке $n = 0$. Величину блоков определить по точке пересечения этой касательной с осью абсцисс.

Если кривая в интервале от $n = 0$ до $n = 1$ прогнута вверх, что противоречит теории, то нужно проводить не касательную в точке $n = 0$, а секущую через точки, соответствующие $n = 1$ и $n = 2$.

Рекомендуемая форма отчета

В ходе выполнения лабораторной работы требуется подготовить соответствующий отчет, включающий следующие пункты:

1. Задача.

2. Исходные данные об исследуемом образце и используемом излучении.
3. Краткие теоретические сведения.
4. Расчетные формулы.
5. Фотометрические (или дифрактометрические) кривые.
6. Четыре таблицы по форме 9.
7. Две таблицы по форме 10.
8. Зависимость $\ln A_n^{\text{ист}}$ от $(h^2 + k^2 + l^2)$
9. Таблица по форме 11.
10. Зависимость ΔL_n от n .
11. Результаты вычислений $\Delta L/L$ и L^* .
12. Зависимости $A_n^{\text{бл}}$ от n .
13. Результаты вычислений размера блоков.
14. Вывод о проделанной работе.

Вопросы для самоконтроля

1. Каковы основные этапы расчета в данном методе?
2. Как связаны Фурье-коэффициенты экспериментальной кривой интенсивности, Фурье-коэффициенты распределения интенсивности за счет только физических факторов и Фурье-коэффициенты распределения интенсивности, обусловленного геометрией съемки?
3. Что такое область однородной микродеформации?
4. Зачем нужна нормировка к единице коэффициентов Фурье-разложения дифракционной кривой, обусловленной только мелкодисперстностью, и коэффициентов Фурье-разложения дифракционной кривой, обусловленной только наличием микроискажений?

5. Когда можно пренебречь Фурье-коэффициентами распределения интенсивности за счет только физических факторов при мнимых членах разложения?
6. Какое обстоятельство позволяет разделить коэффициенты Фурье-разложения дифракционной кривой, обусловленной только мелкодисперстностью, и коэффициенты Фурье-разложения дифракционной кривой, обусловленной только наличием микроискажений, в случае, когда в мелкодисперсном образце имеются микронапряжения? Как произвести это разделение?
7. С какими величинами связан средний линейный размер блока в направлении нормали к отражающей плоскости?
8. В чем преимущества и недостатки метода гармонического анализа?

Лабораторная работа №3. Определение размера зерен по числу интерференционных пятен на дебаевском кольце

Задача

Определить размер зерна в данном плоском образце.

Рекомендуемый порядок выполнения лабораторной работы

1. Для данного образца и выбранного излучения рассчитать расстояние образец-пленка R таким образом, чтобы на пленке можно было зафиксировать два интерференционных кольца последних линий дебаеграммы в камере КРОС (без вращения, кассета «открытая»).

2. Установить образец. Кассету следует зарядить двумя пленками, фотообработку которых необходимо проводить одновременно и строго синхронно, так как для данного метода важна одинаковость условий проявления. Выставить на камере вычисленное расстояние R . Замерить расстояние F . Записать диаметры используемых диафрагм D_1 и D_2 .

ВНИМАНИЕ!

При выполнении рентгеновской съемки необходимо следовать следующим правилам техники безопасности:

- Камера должна быть вплотную придвинута к выходному окну рентгеновской установки с минимально возможным зазором. Этот зазор необходимо оградить со всех сторон свинцовой пластинкой для защиты от рассеянного излучения первичного пучка.
- При настройке камеры необходимо пользоваться защитным стеклом. Установка камеры на столик и ее грубая настройка по высоте и углу наклона производится на отключенном рентгеновском аппарате.
- Установка кассеты и ее снятие производится только при закрытом окне рентгеновской установки.
- Категорически запрещается одновременная настройка любых камер на соседних столиках!

3. Получить рентгенограмму исследуемого вещества.

4. На выбранном дебаевском кольце выбрать 4 интерференционных пятна на одной пленке и 4 соответственных им пятна на другой. Пятна должны быть наиболее крупные из числа имеющихся на дебаевском кольце, хорошо заметные, но не слишком интенсивные настолько, чтобы их почернение находилось в области пропорциональности между интенсивностью рентгеновских лучей и почернением. Эти пятна следует обвести, процарапав иглой вокруг каждого из них тонкую линию, и пронумеровать. В районе выбранных пятен не должно быть дефектов пленки. Обводя линию иглой, следует проводить ее на расстоянии, большем диаметра пятна.

5. Сосчитать число интерференционных пятен n_1 и n_2 для первой и второй пленок на дебаевских кольцах. При подсчете числа точек на дебаевском кольце необходимо учитывать, что при косом

попадании луча на двустороннюю рентгеновскую пленку (рис. 27) некоторые мелкие пятна могут быть сосчитаны дважды. Во избежание этого следует смывать второй слой пленки, если пятна заметно «двоятся» или, по возможности, пользоваться односторонней пленкой. Для K_{α} -дублетов подсчитывается общее количество пятен на α_1 и α_2 компонентах дебаевского кольца.



Рис. 27. Двусторонняя пленка

6. Сделав у микрофотометра прямоугольную измерительную щель минимально возможных размеров (таких размеров, когда пределы регулировки прибора позволяют еще установить его на «нуль»), замерить максимальную интенсивность каждого из выбранных четырех пятен J_{1i}^{max} для первой пленки и J_{2i}^{max} для второй пленки ($i = 1 \div 4$). Затем определить среднее значение фона $\overline{J_{1i}^{\Phi}}$ и $\overline{J_{2i}^{\Phi}}$ вокруг отмеченных пятен, усреднив значение фона выше, ниже, правее и левее пятна. Необходимо следить, чтобы в точке измерения отсутствовали дефекты пленки.

7. Найти разницу $J_{1i} = J_{1i}^{max} - \overline{J_{1i}^{\Phi}}$ и $J_{2i} = J_{2i}^{max} - \overline{J_{2i}^{\Phi}}$ для каждого пятна. Для всех пар соответственных пятен рассчитать отношения J_{1i}/J_{2i} и полученный результат усреднить. Это среднее отношение

$$\frac{(D_1)_{t_1}}{(D_1)_{t_0}} = \frac{\sum_{i=1}^4 J_{1i}/J_{2i}}{4}$$

и следует подставлять в формулу (78).

Если в процессе фотометрирования выяснится, что интенсивность какого-либо пятна выходит за пределы пропорциональности, то следует выбрать другую менее интенсивную пару соответственных пятен на обеих пленках.

8. По формулам (68) и (70) рассчитать β и S , найти угол θ для выбранного дебаевского кольца, табличное значение линейного массового коэффициента поглощения μ для данного материала, определить фактор повторяемости P и, используя формулу (78), определить средний размер кристаллитов \bar{L} .

9. Прodelать те же вычисления с пункта 4 по 8 для второго дебаевского кольца.

10. Полученные результаты расчета \bar{L} по двум дебаевским кольцам усреднить.

Рекомендуемая форма отчета

В ходе выполнения лабораторной работы требуется подготовить соответствующий отчет, включающий следующие пункты:

1. Задача.
2. Исходные данные об исследуемом образце и используемом излучении.
3. Краткие теоретические сведения о используемом методе и его схеме.
4. Расчетные формулы.
5. Экспериментальные данные и результаты их обработки.
6. Численные значения используемых справочных величин.
7. Среднее значение и экспериментальный разброс размера зерен, найденного по различным дебаевским кольцам.
8. Вывод о проделанной работе.

Вопросы для самоконтроля

1. В каких случаях дебаевские линии получаются точечными?
2. Почему при съемке рекомендуется пользоваться односторонней рентгеновской пленкой?
3. От чего зависит отношение $(D_1)_{t_1}/(D_1)_{t_0}$ в формуле (78)?
4. Допустим, что на дебаевском кольце получилось так много пятен, что точный подсчет их затруднителен. Как изменить число пятен, оставив прежним образец?
5. Какие величины изменятся в рабочей формуле (78) (и в какую сторону), если при прочих равных условиях изменить излучение (например, получить снимки на более мягком излучении)?
6. Почему съемку выполняют в камере КРОС, а, например, не в РКД или РКУ?
7. Можно ли использовать в расчете дебаевские кольца, образованные β -излучением?
8. Имеются два образца из материалов, отличающихся коэффициентами поглощения ($\mu_1 > \mu_2$), они дают на рентгенограмме рефлексы под близкими углами отражения θ . Каждому из этих материалов соответствует свой критический размер зерна L_K , выше которого дебаевские кольца образцов становятся точечными. Что больше L_{K1} или L_{K2} ?
9. Что изменится в порядке выполнения работы, если исследуемый образец настолько тонкий, что просвечивается рентгеновскими лучами насквозь?

Список использованной литературы

1. *Малинина Л.Н.* Дифракционный структурный анализ: учеб. пособие / Перм. гос. ун-т. Пермь, 2011. 247 с.
2. *Семенова О.Р.* Дополнительные главы дифракционного структурного анализа: учеб. пособие. Ч. 1 / Перм. гос. ун-т. Пермь, 2010. 160 с.
3. *Семенова О.Р.* Дополнительные главы дифракционного структурного анализа: учеб. пособие. Ч. 2 / Перм. гос. нац. иссл. ун-т Пермь, 2012. 169 с.
4. *Цыбуля С.В., Черепанова С.В.* Введение в структурный анализ нанокристаллов: учеб. пособие. Новосибирск: НГУ, 2008. 92 с.
5. *Штольц А.К., Медведев А.И., Курбатов Л.В.* Рентгеновский анализ микронапряжений и размера областей когерентного рассеяния в поликристаллических материалах: учеб. пособие. Екатеринбург. ГОУ-ВПО УГТУ-УПИ. 2005. 23 с.
6. *Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ: учеб. пособие. 4-е изд. М.: Металлургия, 1970. 366 с.
7. *Китайгородский А.И.* Рентгеноструктурный анализ. М.; Л.: Гос. изд-во техн.-теор. лит. 1950. 650 с.
8. *Курдюмов Г.В., Лысак Л.И.* Журнал технической физики. Т. 17. 1947. с. 993.
9. *Тейлор А.* Рентгеновская металлография. М., 1965. 367 с.

Оглавление

Введение	3
Исследование тонкой кристаллической структуры вещества	5
§ 1. Физические факторы, влияющие на ширину дифракционных линий	5
§ 2. Метод аппроксимации	15
Определение физической ширины линии с применением эталона	15
Определение размеров блоков или величины микроискажений решетки в случае, когда на ширину линии влияет только один из физических факторов	24
Определение отдельных составляющих физической ширины β	27
Фактор анизотропии напряжений	35
Графический метод определения величины блоков и искажений решетки	35
Точность метода и выбор оптимальных условий эксперимента	36
§ 3. Метод гармонического анализа	46
Краткие сведения о разложении периодической функции в ряд Фурье	46

Основные положения к работе по определению размера блоков и величины микроискажений методом гармонического анализа	50
Раздельное определение микродеформаций (микронапряжений) и величины блоков	56
Недостатки метода гармонического анализа	65
Определение размера крупных кристаллитов	67
§ 4. Определение величины крупных кристаллитов по числу пятен на линиях дебаеграммы	67
§ 5. Метод двойных экспозиций	73
Лабораторная работа № 1. Определение размера блоков и величины микроискажений решетки методом аппроксимирующих функций	76
Лабораторная работа № 2. Определение размера блоков и величины микроискажений решетки методом гармонического анализа	82
Лабораторная работа №3. Определение размера зерен по числу интерференционных пятен на дебаевском кольце	88
Список использованной литературы	93

Учебное издание

Семенова Оксана Рифовна

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

Учебное пособие

Редактор *Л. Л. Савенкова*

Корректор *Н. А. Антонова*

Компьютерная верстка: *О. Р. Семенова*

Подписано в печать 08.05.2018. Формат 60 x 84/16

Усл. печ. л. 5.58. Тираж 30 экз. Заказ

Издательский центр

Пермского государственного

национального исследовательского университета.

614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Типография ПГНИУ

614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15