

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

А.И. Михайлюк, Г.Ф. Володина

*Институт прикладной физики АН Молдовы,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD–2028, Республика Молдова, [mihalek@yandex.ru](mailto:mihalek@yandex.ru)*

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

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

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

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

то уширение вызвано хаотическим распределением дислокаций плотностью [5]:

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

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

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

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

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

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

Если же отношение  $\beta_2/\beta_1$  лежит между отношениями тангенсов и секансов, то действуют обе причины уширения. Тогда результирующее физическое уширение линии равно:

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

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

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

Необходимо отметить, что при изучении характера распределения дефектов по отношению  $\beta_2/\beta_1$  в случае неоднородности структуры по глубине (в пределах 10–50 мкм) очень важно, чтобы и для первой, и для второй линий эффективная глубина анализируемого слоя была одинакова. В связи с неоднородностью структурного состояния по сечению формирующихся при электроискровом легировании (ЭИЛ) покрытий и по этой причине невозможностью использовать упомянутый выше метод определения микродеформаций и дисперсности авторами [4] был применен специально разработанный для широко распространенных дифрактометров общего назначения типа ДРОН метод съемки в скользящем или наклонном пучке. Отличие этого метода от обычной съемки с фокусировкой по Брэггу-Брентано состоит в неэквивалентности углов скольжения падающего ( $\alpha$ ) и выходящего дифрагированного ( $\sigma$ ) пучков (см. рисунок). При этом угол скольжения пучка для линии с большим порядком отражения выбирается таким образом, чтобы по возможности информацию получать с той же глубины, что и от линии с меньшим порядком отражения.

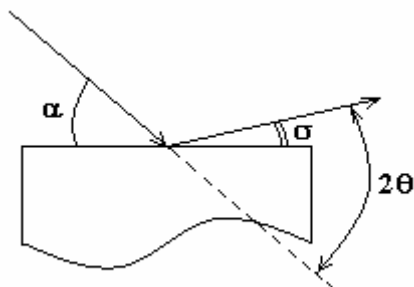


Схема асимметричной рентгеновской съемки от шлифа

Толщина анализируемого слоя  $t$  связана с углом падения  $\alpha$  и отражения  $\sigma$  формулой [4]:

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

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

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

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

где  $\theta_1$  – угол интерференционной линии с фокусировкой по Брэггу-Брентано для линии меньшего порядка отражения;  $\theta_2$  – угол для линии с большим порядком отражения.

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

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

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

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

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

Таблица 1. Значения физического уширения  $\beta$  (в град.) линий 110 и 211 спектра  $\alpha$ -Fe после ЭИЛ Fe/Fe

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

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

Физические уширения линий образцов представлены в табл. 2.

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

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

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

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

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

Физические уширения линий образцов представлены в табл. 3.

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

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

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

Таким образом, результаты проведенных исследований на Fe, Ti, Cu показали зависимость величин физических уширений линий второго порядка отражения от глубины облучаемого слоя, и разница между  $\beta$ , полученными при съемке с фокусировкой по Брэггу-Брентано и методом скользящего пучка, зачастую значительна, что может вызвать некорректность последующих расчетов параметров субструктуры в случае рентгеновской съемки по первому варианту. Поэтому при изучении характера распределения параметров субструктуры по отношению  $\beta_2/\beta_1$  в случае неоднородности структуры по глубине очень важно, чтобы и для первой, и для второй линий эффективная глубина анализируемого слоя была одинаковой, что достигается при использовании метода рентгеновской съемки в скользящем пучке.

## ЛИТЕРАТУРА

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

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

*Поступила 14.04.11  
После доработки 09.08.11*

### **Summary**

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

---