

МЕХАНІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

**Кафедра «Матеріали і технологія виготовлення виробів
транспортного призначення»**

**ВИВЧЕННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ
НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ**

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до лабораторної роботи з курсу

***“НОВІ МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ
ТА ВІДНОВЛЕННЯ ВИРОБІВ”***

Харків 2012

Методичні вказівки розглянуто і рекомендовано до
друку на засіданні кафедри “Матеріали та технологія

виготовлення виробів транспортного призначення”
11 жовтня 2010 р., протокол №4.

Методичні вказівки призначені для студентів спеціальностей 000001 “Якість, стандартизація та сертифікація”, 090510 “Теплоенергетика”, 100501 “Рухомий склад та спеціальна техніка залізничного транспорту” і 090214 “Підйомно-транспортні, будівельні, дорожні, меліоративні машини і обладнання” денної та заочної форм навчання.

Укладачі:

проф. Е.С. Геворкян,
старш. викл. І.І. Федченко,
асист. В.П. Нерубацький

Рецензент

проф. Є.А. Фролов

ВИВЧЕННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ
НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до лабораторної роботи з курсу

*“НОВІ МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ
ТА ВІДНОВЛЕННЯ ВИРОБІВ”*

Відповідальний за випуск Геворкян Е.С.

Редактор Буранова Н.В.

Підписано до друку 18.11.10 р.

Формат паперу 60x84 1/16 . Папір писальний.

Умовн.-друк.арк. 0,25. Тираж 50. Замовлення №

Видавець та виготовлювач Українська державна академія залізничного транспорту
61050, Харків - 50, майдан Фейєрбаха, 7

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 2874 від 12.06.2007 р.

УКРАЇНСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ ЗАЛІЗНИЧНОГО
ТРАНСПОРТУ

МЕХАНІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра “Матеріали та технологія виготовлення виробів
транспортного призначення”

**ВИВЧЕННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ НАДТВЕРДИХ
МАТЕРІАЛІВ**

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до лабораторної роботи з курсу

*“НОВІ МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ ТА
ВІДНОВЛЕННЯ ВИРОБІВ”*

Харків 2012

Методичні вказівки розглянуто і рекомендовано до друку на засіданні кафедри “Матеріали та технологія виготовлення виробів транспортного призначення” 11 жовтня 2010 р., протокол №4.

Методичні вказівки призначені для студентів спеціальностей 000001 “Якість, стандартизація та сертифікація”, 090510 “Теплоенергетика”, 100501 “Рухомий склад та спеціальна техніка залізничного транспорту” і 090214 “Підйомно-транспортні, будівельні, дорожні, меліоративні машини і обладнання” денної та заочної форм навчання.

Укладачі:

проф. Е.С. Геворкян,
старш. викл. І.І. Федченко,
асист. В.П. Нерубацький

Рецензент

проф. Є.А. Фролов

ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

Кристалічні структури надтвердих матеріалів на основі алмазів і нітриду бору

Слід знати, що кристалічні структури являють собою систему з частинок (атомів, молекул, іонів), у просторовому розташуванні яких спостерігається тривимірна періодичність. Будь-яке кристалічне тіло може бути отримане шляхом паралельного переміщення (трансляції) в просторі елементарної комірки, що складається з даних частинок. Прикладами різних типів елементарних комірок є гранецентрований куб (ГЦК), об'ємноцентрований куб (ОЦК), гексагональна щільна упаковка (ГЩУ).

Кристалічні структури розрізняються між собою типом елементарної комірки, частинками, розташованими в її вузлах, а також параметрами ґратки. Так, "надтвердий" матеріал алмаз і "надм'який" матеріал графіт складаються з одного хімічного елемента – вуглецю, але розрізняються типом і параметрами кристалічної ґратки, а також властивостями.

Кристалічна структура алмазу являє собою поєднання двох гранецентрованих кубічних підґраток, вставлених одна в одну і зміщених на $\frac{1}{4}$ просторової діагоналі (рисунок 1, а).

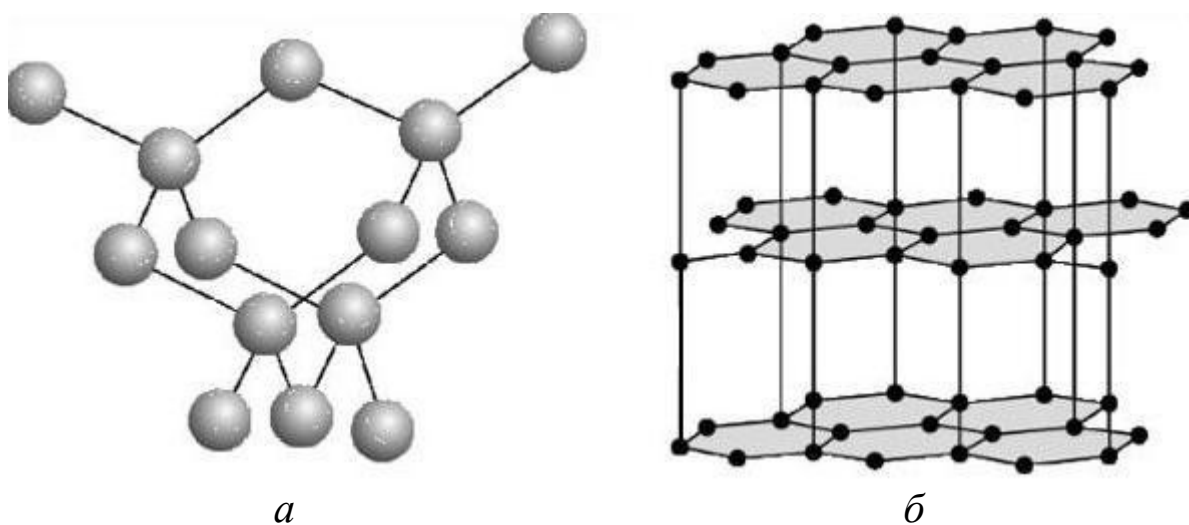


Рисунок 1 – Кристалічна структура: а – алмазу; б – графіту

Графіт є кристалічною формою, в якій атоми вуглецю тісно зв'язані один з одним у плоских шарах, утворюючи гексагональні шестикутні блоки; у напрямі, перпендикулярному цим шарам, атоми утримуються слабкішими зв'язками (рисунок 1, б).

Майже аналогічні алмазу і графіту дві форми синтезованого надтвердого з'єднання нітриду бору BN , в якому вузли кристалічної ґратки попеременно зайняті атомами бору і азоту (43,6 % B і 56,4 % N). Кубічна (сфалеритоподібна) форма $BN^{c\phi}$ (рисунок 2, а) являє собою дві вставлені одна в одну підґратки ГЦК; гексагональна (графітоподібна) форма BN^r (рисунок 2, б) складається з плоских гексагональних шарів атомів двох сортів; третя, вюрцитоподібна форма BN^b (рисунок 2, в), складається з двох вставлених одна в одну підґраток ГЦУ.

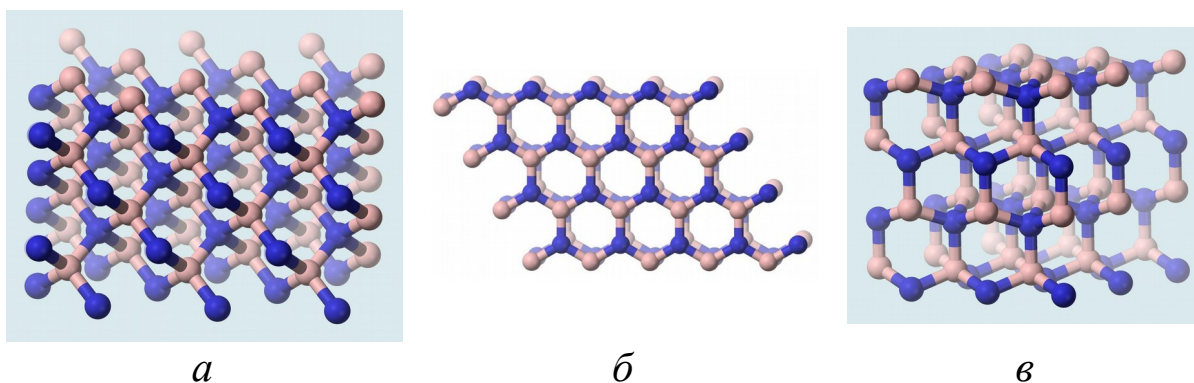


Рисунок 2 – Кристалічна структура: а – сфалеритоподібного; б – графітоподібного; в – вюрцитоподібного нітриду бору

Застосування рентгенівського методу для дослідження структур надтвердих матеріалів

Вивчення кристалічної структури матеріалів за допомогою опромінювання рентгенівськими променями і отримання дифракційної картини (рентгенограми) засноване на порівнянні параметрів кристалічної ґратки з довжиною хвилі рентгенівського випромінювання.

Загальні умови дифракції в реальних ґратках сформульовані рівнянням Вульфа-Брегга:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \vartheta = n \cdot \lambda, \quad (1)$$

де d_{hkl} – міжплощинна відстань сімейства паралельних кристалографічних площин з індексами (hkl) ;

ϑ – кут падіння (кут віддзеркалення) рентгенівських променів;

$n = 1, 2, 3, \dots$ – порядок віддзеркалення (ціле число);

λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання.

Якщо на зразок, що складається з дрібних кристалів довільного орієнтування, направити пучок монохроматичних рентгенівських променів ($\lambda = const$), то відбиті промені утворюють систему коаксіальних конусів, вісь яких – напрям первинного пучка, а половина кута при вершині дорівнює $2 \cdot \vartheta$.

Для реєстрації всієї сукупності відбитих променів рентгенівська плівка згортається у вигляді циліндра, вісь якого перпендикулярна до первинного променя. В цьому випадку дифракційна картина являє собою систему ліній, розташованих симетрично відносно виходу первинного пучка. Кривизна ліній визначається кутом ϑ .

Рентгенозйомка проводиться в спеціальній камері з номінальним діаметром 57,3 мм (або будь-яким кратним $360/(2 \cdot \pi)$). Основні частини камери: циліндровий корпус, внутрішня поверхня якого служить касетою для укладання рентгенівської плівки; коліматорний пристрій зі знімними діафрагмами і ковпачками; кришка камери; підставка з трьома встановлюваними гвинтами; флюоресціюючий екран, покритий просвинцьованим склом; стіл для кріплення зразка.

Завдання якісного фазового аналізу надтвердих матеріалів

Якісний аналіз цих матеріалів дозволяє з'ясувати:

1) чи однакова кристалічна структура декількох зразків, що мають однаковий хімічний склад;

2) чи є в досліджуваній суміші деяка певна фаза;

3) із суміші яких кристалічних речовин складається досліджуваний зразок.

Для розв'язання першої задачі досить порівняти рентгенограми, зняті в однакових умовах. Якщо за розташуванням і за відносною інтенсивністю ліній рентгенограми виявляться однаковими, то це означає, що обидва зразки мають однакову кристалічну структуру або (у разі суміші) однаковий фазовий склад.

Щоб розв'язати другу задачу, потрібно зіставити "теоретичну" рентгенограму для певної фази з експериментальною. Зіставлення слід проводити по трьох-чотирьох найінтенсивніших лініях.

Розв'язуючи третю задачу, необхідно знати хімічний склад зразка, вид обробки, якій він піддавався. При цьому ідентифікують фази, тобто порівнюють отримані з рентгенограми кути віддзеркалення ϑ (або міжплощинні відстані) з табличними даними для очікуваних фаз.

Мета роботи

1 Ознайомитися зі зйомкою рентгенограми за методом плоского шліфа.

2 Засвоїти спосіб ідентифікації структур.

3 Провести якісний фазовий аналіз зразків з синтетичних надтвердих матеріалів на основі алмазу ("балас" і "карбонадо") і нітриду бору (ельбор-Р, гексаніт-Р).

Зміст роботи

Рентгенівську зйомку проводять у циліндровій камері у випромінюванні хромового або залізного анода. Плівку укладають по колу камери кінцями на вихід первинного пучка з перекриттям для фіксації початку відліку при вимірюванні рентгенограми і визначенні ефективного радіуса камери.

Щоб визначити кути ϑ , потрібно заміряти відстань від початку відліку на рентгенограмі до всіх ліній (при діаметрі камери 57,3 мм на рентгенограмі відповідає 1 мм 1). При похибці у визначенні положення ліній на малих і середніх кутах, що не

перевищує $\sim 0,2$ мм, а на великих кутах $\sim 0,3-0,4$ мм, похибка у визначенні міжплощинних відстаней складає не більше ніж $5 \cdot 10^{-4}$ мм.

У зразках, які пропонуються для дослідження, можна чекати наявність таких фаз: в алмазах типу "балас" і "карбонадо" – алмазу, графіту, нікелю (каталізатора синтезу); в ельборі-Р – кубічного ($BN^{c\phi}$) і гексагонального (BN^r) нітриду бору; в гексаніті-Р, окрім вказаних модифікацій BN , – вюрцитоподібного нітриду бору (BN^b).

Для визначення фазового складу досліджуваних зразків зіставляють отриману рентгенограму з "теоретичною" для очікуваних фаз шляхом їх накладення. Теоретичні рентгенограми будують на вузьких смужках міліметрового паперу в масштабі рентгенограми. Довжина штрихів відповідає співвідношенню інтенсивностей ліній для даної фази.

Порядок виконання роботи

1 Встановити досліджуваний зразок на столик камери так, щоб площина була паралельна первинному пучку і ділила його приблизно навпіл.

2 Укласти в камеру рентгенівську плівку кінцями внапуск на виході первинного пучка з камери і в такому положенні проводити зйомку протягом декількох секунд.

3 Закривши віконце у рентгенівської трубки, повернути утримувач зразка на кут 23° . Провести зйомку рентгенограми, а потім її фотообробку.

4 Лінійкою з міліметровими діленнями зміряти на рентгенограмі відстані від початку відліку до всіх помітних ліній з вказівкою інтенсивності за візуальною оцінкою.

5 Внести поправку на відмінність ефективного діаметра касети від стандартного, який дорівнює 57,3 мм, за формулою

$$\vartheta_{\text{випр}} = \vartheta_{\text{вим}} + \delta(\vartheta_{\text{вим}}), \quad (2)$$

$$\delta = \frac{180 - L_{\text{еф}}}{180}, \quad (3)$$

де $L_{\text{еф}}$ – відстань між ідентичними точками відміток первинного пучка.

6 Результати вимірювань і обчислень занести до таблиці 1.

Таблиця 1 – Результати вимірювань і обчислень

Номер лінії	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Інтенсивність за візуальною шкалою										
$I_{вим} = \vartheta_{вим}$										
$\Delta\vartheta = \vartheta_{вим} \cdot \delta$										
$\vartheta_{випр} = \vartheta_{вим} + \Delta\vartheta$										
$\sin \vartheta_{випр}$										
$\alpha_{нм}$										
K_{α} або K_{β}										
Фаза Алмаз, графіт N_i , $BN^{C\Phi}$, BN^B , $BN^Г$										

7 Виключити K_{β} -лінії. Для цього скористатися тим, що $\sin \vartheta_{\beta} / \sin \vartheta_{\alpha} = \lambda_{\beta} / \lambda_{\alpha} = 0,9$, а інтенсивність K_{β} -ліній має складати близько 1/5 від інтенсивності K_{α} -ліній.

8 Ідентифікувати фази такими способами:

а) порівнянням кутів ϑ (або міжплощинних відстаней), отриманих у таблиці 1, з даними для тих фаз, які очікуються в досліджуваному зразку. Для цього скористатися таблицями міжплощинних відстаней і відносних інтенсивностей ліній, наведених у [1]. Дані включити в таблицю 2;

б) послідовним накладенням теоретичних рентгенограм для очікуваних фаз на отриману рентгенограму.

Таблиця 2

Фаза	Параметр, одиниця	Табличні дані для лінії					
		1	2	3	4	5	6
Алмаз	α_{ii} $J_{від.од.}$						

	\mathcal{G}						
Графіт	α_{HM} $J_{від.од.}$ \mathcal{G}						
N_i	α_{HM} $J_{від.од.}$ \mathcal{G}						
$BN^{\tilde{N}O}$	α_{HM} $J_{від.од.}$ \mathcal{G}						
BN^B	α_{HM} $J_{від.од.}$ \mathcal{G}						
$BN^{\hat{A}}$	α_{HM} $J_{від.од.}$ \mathcal{G}						

Критерієм достовірності виконаної ідентифікації є повний збіг теоретичної рентгенограми з отриманою експериментально. При цьому обов'язковий збіг трьох-чотирьох найінтенсивніших ліній за кожною фазою.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- 1 Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1961. – С. 437-563.
- 2 Гиллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. – Иркутск; Недра, 1966. – Т.1. – 363 с; Т.2. – 362 с.

3 Русаков А.А. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – С. 387-388.