

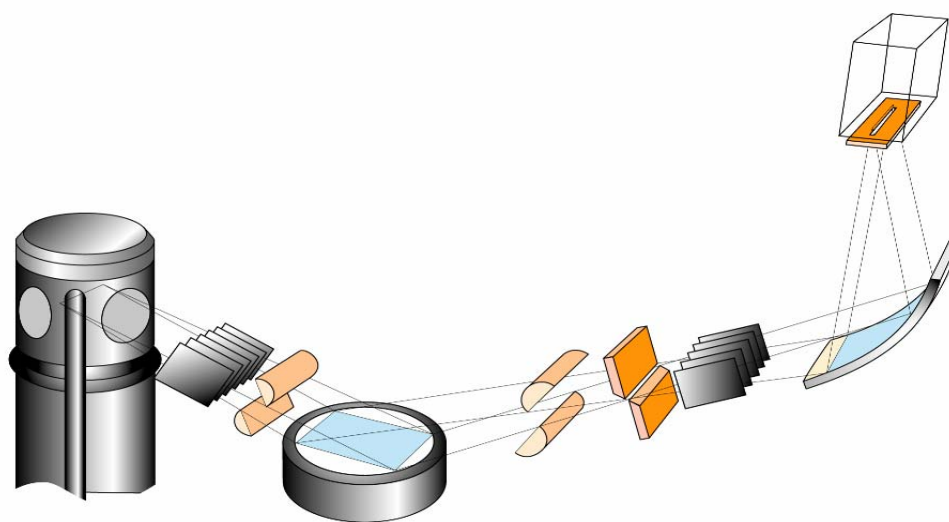


**Физический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова  
Кафедра общей физики**

# **СПЕЦИАЛЬНЫЙ ФИЗИЧЕСКИЙ ПРАКТИКУМ**

## **РЕНТГЕНОВСКИЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ**

**В.С. Русаков, Е.Н. Лукьянова**



**Москва - 2007**

**Специальный физический практикум. Рентгеновский фазовый анализ.** Учебное пособие / В.С. Русаков, Е.Н. Лукьянова. – М.: ООП Физ. фак-та МГУ, 2007. 48 с.

Настоящее пособие предназначено для студентов старших курсов высших учебных заведений и имеет целью помочь им овладеть основными методами исследования с помощью рентгеновской дифрактометрии на примере работы с современным универсальным портативным рентгеновским спектрометром СУР-01 "Реном".

## **РЕНТГЕНОВСКИЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ**

### **СОДЕРЖАНИЕ**

I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ .....	3
1. Схема регистрации рентгеновских дифрактограмм .....	3
2. Рентгеновский фазовый анализ .....	6
2.1. Качественный фазовый анализ .....	8
2.2. Количественный фазовый анализ .....	10
II. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ .....	13
1. Спектрометр универсальный рентгеновский (СУР-01 "Реном") .....	13
1.1. Основные характеристики .....	13
1.2. Устройство и принцип работы .....	14
1.3. Юстировка спектрометра .....	19
1.4. Калибровка прибора .....	19
2. Информационно-поисковая система рентгенофазовой идентификации (ИПС ФИ) .....	21
III. ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА .....	23
1. Экспериментальные образцы .....	23
2. Подготовка установки к работе .....	23
2.1. Включение спектрометра .....	23
2.2. Юстировка образцов в геометрии Брэгга-Брентано .....	26
3. Получение дифрактограмм исследуемых образцов .....	29
3.1. Условия проведения эксперимента .....	29
3.2. Порядок выполнения работы .....	29
IV. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ .....	32
1. Описание графической ИПС ФИ .....	32
2. Работа с графической ИПС ФИ .....	36
2.1. Предварительная обработка дифрактограмм .....	37
2.2. Выборка фаз из рентгеновской базы данных .....	40
2.3. Идентификация фазового состава .....	42
2.4. Оценка относительного содержания фаз и элементного состава .....	45
3. Оформление результатов работы .....	46
Принятые в тексте обозначения .....	47

# I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Определение фазового состава вещества – одна из наиболее важных для практических целей задач, поскольку фазовый состав вещества во многом обуславливает его физические свойства. Фазовый анализ является неотъемлемой частью научных исследований, проводимых при изучении фазового равновесия и фазовых превращений при разработке новых композиций материалов, обладающих улучшенными или принципиально новыми характеристиками.

Различные фазы в кристаллах часто обладают не только разными свойствами, но и разной кристаллической структурой. Идентификация таких фаз в однофазных и многофазных системах возможна с помощью дифракционного структурного анализа. Важными достоинствами такого анализа являются его высокая чувствительность и экспрессность. Он может проводиться без разрушения образца и при малых количествах исследуемой пробы. Помимо качественного фазового анализа распространен и количественный фазовый анализ, состоящий в определении концентрации фаз, присутствующих в образце.

В задаче проводится идентификация и оценка относительного содержания кристаллических фаз, входящих в состав однофазных и многофазных образцов.

Целью данной задачи является ознакомление студентов с основами качественного и количественного рентгеновского фазового анализа и определение фазового состава однофазных и многофазных образцов.

## 1. Схема регистрации рентгеновских дифрактограмм

Рентгеновские лучи, падающие на кристалл, рассеиваются электронами атома. Каждый электрон атома становится источником сферической электромагнитной волны. Поскольку колебания электронов являются вынужденными колебаниями, частота вторичных волн равна частоте падающего рентгеновского излучения. Волны, рассеянные различными атомами, интерферируют между собой, в результате чего в одних направлениях они гасят друг друга, а в других усиливают – наблюдается дифракционная картина.

При дифракции рентгеновских лучей в кристаллах дифрагированный рентгеновский пучок можно рассматривать как результат отражения падающего пучка от некоторой системы параллельных кристаллографических плоскостей. Отраженные по законам зеркального отражения лучи будут интерферировать между собой и в зависимости от разности хода гасить или усиливать друг друга, формируя дифракционную картину. Легко показать, что отраженные лучи усилят друг друга, если их разность хода будет кратна длине волны  $\lambda$ :

$$2d \sin \vartheta = n\lambda, \quad (1)$$

где  $d$  – межплоскостное расстояние,  $\vartheta$  – угол скольжения падающих на образец рентгеновских лучей,  $n$  – целое число, называемое порядком отраже-

ния.

Рентгеновский луч встречает на своем пути в кристалле множество семейств различных плоскостей с разными  $d_j$  и  $\vartheta_j$  и от каждого семейства претерпевает отражение. Но из всей совокупности отраженных лучей лишь те, которые приобретают разность хода, кратную длине волны рентгеновского излучения, т.е. соответствующую условию Вульфа-Брэггов (1.1), усиливают друг друга.

Из сказанного ясно, что если пучок рентгеновских лучей направить на кристалл, то в пространстве вокруг кристалла можно обнаружить закономерную дифракционную картину, которую сравнительно легко зарегистрировать. По полученной дифракционной картине можно определить как строение кристаллической решетки, так и решать задачи фазового анализа.

На уравнении Вульфа-Брэггов (1) основано несколько схем регистрации дифракционных спектров от поликристаллических материалов: Брэгга-Брентано, Дебая-Шерера, Зеемана-Болина, Лэнга и др.

Основной является схема регистрации спектров от плоских поликристаллических образцов – схема Брэгга-Брентано, изображенная на рис. 1. Эта схема предусмотрена практически во всех дифрактометрах, применяемых для научных исследований.

Схема регистрации по Брэггу–Брентано (рис. 1.1) основана на равенстве вписанных углов, опирающихся на одну и ту же дугу; фокус  $F$  рентгеновской трубки, регистрирующая щель детектора и плоский образец  $P$  должны лежать на одной окружности, называемой фокусирующей. При повороте образца радиус фокусирующей окружности меняется, а точка фокусировки смещается по окружности постоянного радиуса – окружности гониометра.

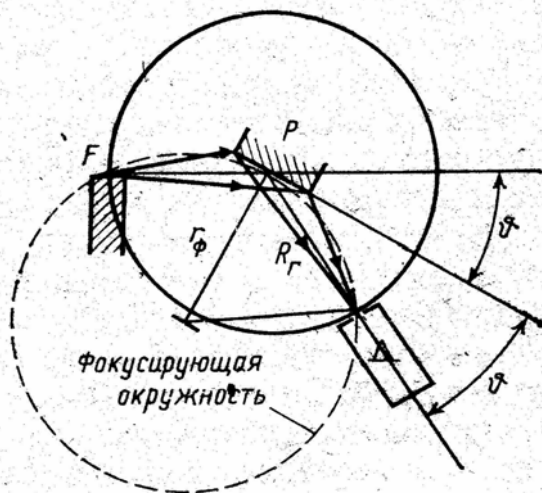


Рис. 1.1. Схема регистрации по Брэггу–Брентано

лучей в образец вызывают aberrации метода: асимметричное размывание дифракционной линии и ее смещение.

Поликристаллические материалы состоят из большого числа маленьких кристаллов – кристаллитов (диаметром  $\sim 1$  мкм), которые, как правило, хаотически ориентированы. Поэтому в плоском образце (площадью  $\sim 1$  см<sup>2</sup>) для

Поворот образца на угол  $\vartheta$  ведет к необходимости поворота щели детектора по окружности гониометра на угол  $2\vartheta$  (скорость движения счетчика в 2 раза больше, чем образца). Для повышения светосилы метода используется линейный фокус трубки, располагаемой перпендикулярно плоскости чертежа.

Отличие фокуса рентгеновской трубки от точечного, отклонение плоского образца от фокусирующей окружности и проникновение рентгеновских

любой из плоскостей кристаллической решетки всегда найдется достаточное число кристаллитов, ориентированных так, что данная плоскость параллельна поверхности образца.

В современных дифрактометрах с фокусировкой по Брэггу-Брентано реализуются два варианта совместного поворота рентгеновской трубки, образца и детектора:

- 1) плоский образец неподвижен, а трубка и счетчик движутся с одинаковой угловой скоростью;
- 2) рентгеновская трубка неподвижна, а плоскость образца и счетчик движутся с одинаковой угловой скоростью.

Совместное движение в обоих случаях осуществляется так, что углы  $\vartheta$  между плоскостью образца и первичным и вторичным рентгеновскими лучами, непрерывно изменяются от  $0^\circ$  до  $90^\circ$  и всегда равны.

Поскольку набор межплоскостных расстояний  $\{d_i\}$  дискретен, то для каждого расстояния  $d_i$  найдется угол  $\vartheta$ , удовлетворяющее уравнению (1), при котором возникает дифрагированный луч. Таким образом, дифрактометр регистрирует дифракционный спектр поликристалла, как функцию интенсивности дифрагированного луча от угла сканирования (дифракции)  $2\vartheta$ , в результате получается рентгеновский дифракционный спектр – **дифрактограмма**.

Чисто феноменологически дифрактограмма содержит три типа элементов: профили спектральных (дифракционных) линий, фоновую и шумовую составляющие, которые, однако, являются результатом взаимодействия многих инструментальных, спектральных и физических факторов. Дифрактограмма регистрируется, как правило, в дискретном режиме съемки с фиксированными угловым шагом и временем набора импульсов (с экспозицией) на шаге (в точке) и может быть представлена в виде суммы 3-х составляющих:

$$J(2\theta_j) = \sum_k J_k(2\theta_j) + B(2\theta_j) + S(2\theta_j) \dots \dots \dots (2)$$

где  $J$  – экспериментальная дифрактограмма,  $J_k$  – профиль  $k$ -й спектральной линии,  $B$  – линия фона;  $S$  – шумовая составляющая. Шумовая составляющая, если не принимать во внимание возможных кратковременных нестабильностей аппаратуры, определяется статистическими флуктуациями счёта импульсов и имеет Пуассоновское распределение со средним значением:

$$\bar{S}(2\theta_j) = \sqrt{\sum_k J_k(2\theta_j) + B(2\theta_j)}. \quad (3)$$

Первичная обработка дифрактограмм сводится к подбору и "подгонке" к измеренной дифрактограмме некоторых аналитических функций, зависящих от параметров аппроксимирующих составляющих  $J_k(2\theta_j)$  и  $B(2\theta_j)$ . В результате этой процедуры определяются требуемые характеристики дифрактограммы – угловые положения и амплитуды или интегральные интенсивности спектральных линий. Предварительно могут быть проведены некоторые преобразования дифрактограммы, в частности, сглаживание и фильтрация шумовой составляющей, отделение фона. Первичная обработка, как

правило, высоко автоматизирована и не вызывает затруднений.

Информативность дифрактограммы, в частности, точность регистрации слабых или перекрывающихся линий зависит от повышения соотношения "сигнал/шум" и степени разрешения дифракционных линий. Первое, как следует из (3), может достигаться увеличением интенсивности, что выполняется путем увеличения экспозиции, величины анодного тока (интенсивности падающего пучка) в трубке и площади облучения образца (за счет увеличения размера фокусирующих щелей). Второе, путем уменьшения шага сканирования и размера фокусирующих щелей. Таким образом, необходим компромисс между требованиями информативности, временем съемки и режимами работы дифрактометра.

Интегральная интенсивность спектральных линий определяется кристаллической структурой вещества и может быть рассчитана в соответствии с выражением:

$$I_{\text{расч}}^{hkl} = K \cdot \frac{1}{2\mu V^2} \cdot n \cdot LPG \cdot |F^{hkl}|^2, \quad (4)$$

где  $K$  – постоянная, зависящая от физических констант и условий съемки,

$\mu$  – линейный коэффициент поглощения,

$V$  – объем элементарной ячейки,

$LPG(\vartheta)$  – Лоренц-поляризационный и геометрический фактор,

$F^{hkl}$  – структурный фактор, определяемый по формуле:

$$F^{hkl} = \sum_j f_j \ell^{-2\pi i \cdot (hx_j + ky_j + lz_j)}, \quad (5)$$

где  $f_j$  – атомный фактор рассеяния для  $j$ -го элемента структуры;

$x_j, y_j, z_j$  – координаты  $j$ -го атома структуры в долях параметров элементарной ячейки;

$h, k, l$  – кристаллографические индексы Миллера, задающих семейство отражающих параллельных плоскостей.

## 2. Рентгеновский фазовый анализ

**Термодинамическая фаза (фаза)** – гомогенная часть гетерогенной системы, отделенная от других частей границей раздела.

Таким образом, гомогенная система однофазна, гетерогенная – многофазна. Фазы гетерогенной системы могут находиться в различных агрегатных состояниях, отличаться химическим составом или атомно-кристаллической структурой.

**Гомогенная система** – система, в которой состав и свойства изменяются непрерывно при переходе от одной точки системы к другой.

**Гетерогенная система** – система, состоящая из гомогенных областей, разделенных границей, на которой имеет место разрыв непрерывности в изменении свойств (состав, плотность, параметры кристаллической решетки и т.д.).

При заданных условиях в термодинамическом равновесии одновре-

менно может существовать либо одна фаза (однофазное состояние), либо несколько фаз (многофазное состояние).

При проведении рентгеновского фазового анализа фазы рассматриваются как пространственно однородные, хотя в действительности в них могут существовать флуктуации состава и взаимного расположения атомов, а также дефекты кристаллической решетки. Эти концентрированные и структурные неоднородности также могут быть определены рентгенографически, но более тонкими методами, например, по размытию дифракционных максимумов, с помощью диффузного рассеяния рентгеновских лучей и т. д. Появление в кристаллах неоднородностей практически не влияет на положение дифракционных максимумов и сравнительно слабо влияет на их интенсивность. Поэтому присутствие в кристаллах неоднородностей не снижает достоверности результатов фазового анализа.

Рентгеновская дифракционная картина однофазного вещества характеризуется строго определенным набором межплоскостных расстояний  $d^{hkl}$  (1) и интенсивностей  $I^{hkl}$  (4) дифракционных линий – **штрих-спектром**:

$$J \Rightarrow \{d^{hkl}, I^{hkl}\}. \quad (6)$$

В случае многофазного образца интенсивность линий  $I_i^{hkl}$  каждой  $i$ -ой фазы линейно зависит от ее объемной концентрации  $V_i$  в образце. Используя выражение для расчетной интенсивности линии (5), эту зависимость можно выразить в виде

$$I_i^{hkl} = K_i I_{i\text{расч}}^{hkl} V_i / \mu \quad (7)$$

и от объемных концентраций перейти к весовым:

$$I_i^{hkl} = K_i \frac{c_i}{\rho_i \sum_j c_j \mu_j^*} = K_i \frac{c_i}{\rho_i \mu^*}, \quad (8)$$

где  $c_i = V_i \rho_i / \rho$ ,

$\rho_i$  – плотность фазы  $i$ ,  $\rho$  – плотность смеси,

$\mu^* = \mu / \rho$  – массовый коэффициент поглощения смеси,

$\mu_i^* = \mu_i / \rho_i$  – массовый коэффициент поглощения  $i$ -й фазы,

$K_i$  – так называемый коэффициент приведения.

Если в освещаемом рентгеновскими лучами объеме вещества содержится  $m$  фаз, каждая из которых рассеивает излучение независимо, то дифракционная картина (штрих-спектр вещества) будет складываться из  $m$  наборов межплоскостных расстояний и интенсивностей (штрих-спектров) компонент (см. (6)):

$$J^{\text{эксп}} \Rightarrow \{d_k, I_k\}_{\text{эксп}} = \sum_{i=1}^m \{d_k, c_i \cdot I_k\}_i, \quad (9)$$

где  $i$  – индекс фазы;  $k$  – индекс дифракционной линии фазы, соответствующий определенному набору (наборам) индексов Миллера;  $c_i$  – некоторые постоянные при заданных условиях эксперимента величины.

При проведении качественного анализа  $I_k$  представляет собой отноше-

ние интенсивности  $k$ -го дифракционного максимума к интенсивности самой сильной линии для данного вещества. Интенсивность самой сильной линии принимается обычно за 100 %.

## 2.1. Качественный фазовый анализ

**Качественный рентгенофазовый анализ** или рентгенофазовая идентификация (**ФИ**) является 1-м этапом изучения фазового состава.

Основополагающая идея ФИ – проста. Рентгеновский дифракционный спектр (дифрактограмма) кристаллического вещества (точнее, кристаллической фазы вещества) состоит в общем случае из нескольких десятков отличающихся по местоположению и интенсивности рентгеновских рефлексов (дифракционных линий), что делает его достаточно уникальным, несмотря на огромное количество существующих в природе кристаллических фаз. Дифрактограмма образца многофазного материала является суперпозицией дифрактограмм фаз-компонентов, причем дифракционные линии фаз пропорциональны ее концентрации в образце.

Качественный рентгенофазовый анализ состоит в разложении экспериментально полученной дифрактограммы образца (точнее штрих-спектра  $\{d_k, I_k\}_{\text{эксп}}$ ) на дифрактограммы фаз компонент (штрих-спектров  $\{d_k, I_k\}_i$ ) (см. (9)).

Дифрактограммы фаз чистых веществ накапливаются в базе данных (БД) рентгенофазовых эталонов (как правило, в виде набора межплоскостных расстояний и интенсивностей дифракционных линий  $\{d_k, I_k\}$ ) и служат для идентификации фаз в материалах по их дифрактограммам путем компьютерного перебора и сравнения. Для автоматической оценки степени их совпадения информационно-поисковая система (ИПС) рассчитывает различные вероятностные критерии. Наиболее вероятные эталонные спектры фаз отбираются ИПС и, далее, степень их совпадения с экспериментальной дифрактограммой оценивается пользователем (как правило, визуально).

На заключительном этапе ФИ из отобранных фаз строится модельный спектр идентифицируемого образца. Полнота и точность его совпадения с экспериментальной дифрактограммой служит критерием достоверности РФА. Модельный спектр определяется как сумма эталонных спектров  $I_i^{\text{эт}}(2\vartheta_j)$ , умноженных на масштабные коэффициенты  $C_i^{\text{усл}}$  (так называемые условные концентрации):

$$J^{\text{мод}}(2\vartheta_j) = \sum_i C_i^{\text{усл}} \cdot J_i^{\text{эт}}(2\vartheta_j). \quad (10)$$

При этом условные концентрации рассчитываются по МНК из условия максимального совпадения модельного спектра с экспериментальным.

Как и в любом методе анализа в ФИ имеются свои сложности и ограничения. В частности, большое количество фаз (в БД ИПС около 150 тысяч рентгенофазовых стандартов) и некоторые вариации их кристаллического строения (структуры) в различных материалах сильно усложняют задачи фа-

зовой идентификации и количественного фазового анализа. При возрастании сложности фазового состава эффективность автоматической идентификации существенно падает. С точки зрения эффективности это выражается в отборе слишком большого числа спектрально близких фаз-претендентов, в результате чего ФИ сводится к трудоемкому визуальному детальному сопоставлению их эталонных спектров с дифрактограммой.

Многие фазы изоструктурны и имеют близкие параметры элементарных ячеек. Различить подобные фазы возможно лишь при высокой точности сравниваемых спектров.

При построении суперпозиции нескольких спектров компонент возможно случайное совпадение суммарного спектра с компонентом, не участвовавшим в построении, – суперпозиционный эффект.

Из изложенного следует, что решение задачи качественного фазового анализа всегда будет иметь характер статистической неопределенности, снять или сузить которую возможно только при привлечении дополнительных сведений об образце (априорной информации), таких, как химический состав, плотность, магнитные, электрические и оптические свойства и т. п.

Основными факторами вынужденного отбора избыточного списка фаз-претендентов являются следующие.

1. Дифрактограммы существенно многофазных материалов, как правило, характеризуются множественным перекрытием линий различных фаз.

2. Фазы малой концентрации представлены в дифрактограмме только наиболее сильными линиями, особенно, при наличии аморфной фазы.

3. Особенности микрокристаллической и реальной кристаллической структуры фаз в образце довольно часто приводят к различию между экспериментальными и эталонными спектрами.

4. В образце могут, хотя и весьма редко, присутствовать фазы, не представленные в БД.

Для уменьшения списка автоматически отобранных фаз и обоснованного отсева фаз-претендентов применяются следующие методы:

1) использование монохроматизированного излучения и увеличение экспозиции съемки;

2) тщательная предварительная обработка дифрактограммы;

3) использование стратегий ФИ;

4) использование априорной информации об образце, в частности, данных о качественном и количественном элементном составе, о способе получения материала и связанных с ним представлений о допустимом и недопустимом фазовом составе;

5) данные других доступных методов анализа, например, ДТА, флуоресцентного микроанализа, и т.п.

## **2.2. Количественный фазовый анализ**

**Количественный рентгенофазовый анализ (КРФА)** используется

для определения содержания фаз поликристаллических материалов по выбранным аналитическим спектральным линиям либо полным дифракционным спектрам фаз. Методы КРФА можно подразделить на следующие группы:

- использующие стандартные образцы фазового состава для построения калибровочных графиков зависимости интенсивности рентгеновских линий от содержания фаз, в частности, методы внутреннего и внешнего эталона;
- модифицирующие состав анализируемой пробы, в частности, метод разбавления пробы и метод добавок определяемой фазы;
- безстандартные методы, основанные на использовании ссылочных интенсивностей (корундовых чисел);
- безэталонные методы группового анализа набора однотипных проб;
- безэталонные методы, основанные на использовании расчетных интенсивностей линий фаз из данных об их кристаллической атомной структуре, в частности, многофазный метод полнопрофильного анализа Ритвельда.

Поскольку стандартные образцы с точно известным количественным фазовым составом, адекватные по составу и микроструктуре анализируемым пробам, в большинстве случаев подготовить достаточно трудно, повышенный интерес вызывают безэталонные методы, не использующие калибровочные графики и, следовательно, стандартные образцы для их построения.

**Метод «корундовых чисел»**, строго говоря, не являющийся, в отличие от других вышеуказанных, полностью безэталонным, основан на накоплении в БД и использовании для КРФА корундовых чисел, являющихся отношением интенсивности максимальной линии фазы к интенсивности максимальной линии корунда в смеси 0,5:0,5. В этом случае из (9) следует:

$$c_j / c_{кор} = I_j^{max} / I_{кор}^{max} \cdot L_j / L_{кор} = K_j \cdot L_j / L_{кор} = 1, \quad (11)$$

где  $K_j$  – корундовое число  $j$ -ой фазы. Из (9) следует, что корундовое число можно выразить через калибровочные коэффициенты  $L_j$   $j$ -ой фазы и  $L_{кор}$  корунда:

$$K_j = L_{кор} / L_j. \quad (12)$$

Имеется три варианта реализации данного метода.

Первый основан на использовании внутреннего эталона, в этом случае производя преобразование аналогично (11) имеем:

$$C_j / C_{эт} = I_j^{max} / I_{эт}^{max} \cdot L_j / L_{эт} \cdot (L_{кор} / L_{кор}) = I_j^{max} / I_{эт}^{max} \cdot K_{эт} / K_j.$$

Откуда концентрации фаз вычисляются через измеренные интенсивности, корундовые числа фаз и эталона и известной концентрации фазы эталона, по формуле:

$$C_j = I_j^{max} / I_{эт}^{max} \cdot K_{эт} / K_j \cdot C_{эт}. \quad (13)$$

Достоинством варианта является возможность количественного фазового анализа без какой-либо калибровки и, даже, в присутствии аморфной

фазы, причем содержание последней можно определить из фазового баланса. Недостатком – необходимость подмешивания в пробу фазы внутреннего эталона (если только одну из фаз нельзя определить флуоресцентным анализом, как отмечено выше, и использовать в качестве внутреннего эталона).

Второй вариант, называемый нормализованным методом корундовых чисел, основан на использовании фазового баланса, что возможно при отсутствии аморфной фазы. Поскольку из (9) следует:

$$\sum_j^n C_j = M \cdot \sum_j^n I_j \cdot L_j = 1, \quad (14)$$

то, разделив левые и правые части (9) соответственно на левые и правые части (13) получим:

$$C_j = I_j \cdot L_j / \left( \sum_l^n I_l \cdot L_l \right) \cdot (L_{\text{кор}} / L_{\text{кор}}) = (I_j / K_j) / \left( \sum_l^n I_l / K_l \right). \quad (15)$$

Достоинством варианта является прямое вычисление фазовых концентраций непосредственно из интенсивностей и корундовых чисел, без какой-либо дополнительной информации (без подмешивания или калибровок). Существенным недостатком – необходимость использования интенсивностей максимальных линий (см. (12)), либо, в случае перекрытия максимумов с линиями других фаз, приведения интенсивности аналитических линий к максимальным. Последнее возможно при использовании эталонных спектров БД, в которых приведены относительные интенсивности (в процентах к максимуму). Однако из-за вышеупомянутых различий в структуре фаз или текстуры такой пересчет интенсивности может оказаться весьма неточным и приведет к существенному снижению точности.

Третьим, разработанным автором, вариантом, исключая отмеченный недостаток, является модификация нормализованного метода корундовых чисел с вовлечением в анализ, вместо интенсивностей отдельных линий, средних характеристик распределения интенсивности полных спектров фаз. Очевидно, таковыми являются условные концентрации фаз, определяемые по МНК при построении модельного спектра (4) на этапе качественного фазового анализа. Оказалось, что выражения (4) и (14) можно преобразовать к следующей формуле для вычисления концентрации фаз через условные концентрации фаз (2) и их корундовые числа:

$$C_j = (C_j^{\text{усл}} / K_j) / \left( \sum_l^n C_l^{\text{усл}} / K_l \right). \quad (16)$$

Достоинством данного варианта является совмещение качественного и количественного фазового анализа, выполняемого одновременно с построением модельного спектра, совпадение которого с экспериментальным является теперь главным критерием достоверности уже не только качественного, но и количественного фазового анализа. Разумеется, при отборе в процессе ФИ эталонных спектров «истинных» фаз и использовании адекватных корундовых чисел. Последнее требует отдельного обсуждения, однако следует отметить, практика показала, что использование теоретически рассчитанных

(по 5,6,7,10) корундовых чисел (имеющихся в БД для ~ 50% спектров) приводит, как правило, к весьма точным результатам анализа.

Совпадение количественного элементного состава, полученного с помощью флуоресцентного анализа, с количественным элементным составом, полученным путем расчета из фазовых концентраций в процессе построения модельного спектра, может служить вторым главным критерием достоверности (по крайней мере, при стехиометрии фаз). Причем, одновременно, качественного и количественного фазового и флуоресцентного анализов. Таким образом, использование модифицированного нормализованного метода корундовых чисел приводит к интеграции данных фазового и флуоресцентного анализов.

## II. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

### 1. Спектрометр универсальный рентгеновский (СУР-01 "Реном")

СУР-01 "Реном" – представляет собой дифрактометр со встроенным рентгенофлуоресцентным спектрометром, предназначенный для решения задач рентгеноструктурного и элементного анализа поликристаллов.

#### 1.1. Основные характеристики

"Реном" обеспечивает измерение дифракционных спектров веществ, имеющих кристаллическую решетку, и определение массовой концентрации химических элементов в диапазоне от К (19) до U(92).

Пределы обнаружения элементов по критерию  $3\sigma$  (в зависимости от элемента, матрицы пробы и методики анализа), в процентах:

- для элементов с атомным номером от 19 до 20 –  $1 \div 10^{-2}$ ,
- для элементов с атомным номером от 21 до 92 –  $10^{-2} \div 3 \cdot 10^{-3}$ .

Пределы допускаемой основной относительной погрешности определения концентрации (в зависимости от номера элемента, матрицы пробы и методики анализа):

- в диапазоне концентраций  $10^{-2} \div 100$  %  $\pm 12 \div 6$  %,
- в диапазоне концентраций  $3 \cdot 10^{-3} \div 10^{-2}$  %  $\pm 40 \div 12$  %.

Пределы допускаемой основной аппаратурной погрешности после 30 мин прогрева не более  $\pm 1,5$  %.

Спектральное (энергетическое) разрешение по линии железа 6,4 кэВ не более 240 эВ при выходной загрузке не более  $1000 \text{ с}^{-1}$ .

Напряжение на аноде рентгеновской трубки БСВ-33 не более 30 кВ.

Анодный ток рентгеновской трубки 0,2БСВ33-Си не более 6 мА, 0,3БСВ33-Мо не более 10 мА, 0,15БСВ33-Сг не более 5 мА.

Время установления рабочего режима не более 30 мин.

Питание "Реном" осуществляется от сети переменного тока частотой  $50 \pm 1$  Гц номинальным напряжением  $220 \pm 22$  В. Потребляемая мощность при номинальном значении напряжения питания не более 0,5 кВА (не считая мощности потребления компьютера).

"Реном" имеет блокировочное устройство защиты, отключающее высоковольтный источник питания (ВИП) рентгеновской трубки при открывании дверок.

Источник рентгеновского излучения обеспечивает выключение напряжения на аноде рентгеновской трубки с включением световой индикации при уменьшении расхода воды, охлаждающей рентгеновскую трубку от установленной нормы.

Конструкция "Реном" обеспечивает снижение мощности эквивалентной дозы в рабочем положении в любой точке на расстоянии 0,1 м от поверхности защиты до значения, не превышающего 1,0 мкЗв/ч.

## 1.2. Устройство и принцип работы спектрометра

Спектрометр универсальный рентгеновский (СУР-01 "Реном") представляет собой дифрактометр со встроенным рентгенофлуоресцентным спектрометром (см. рис. 2.1). Спектрометр предназначен для решения задач рентгеноструктурного (РСА) и рентгенфлуоресцентного (элементного) анализа (РФА).

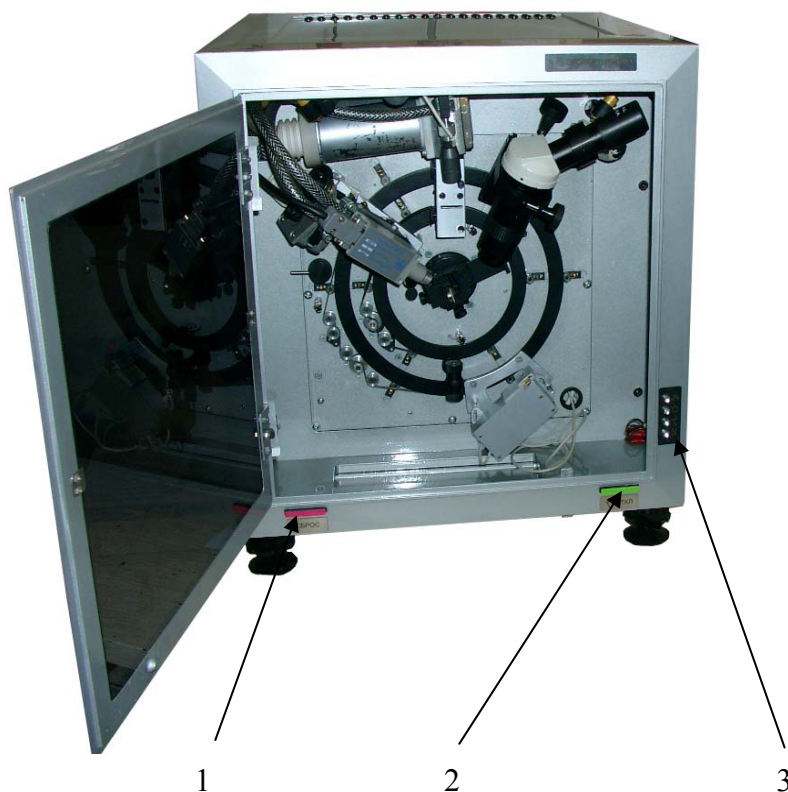


Рис. 2.1. Внешний вид СУР-01 «РЕНОМ»;

- 1 – кнопка восстановления параметров по умолчанию платы управления,
- 2 – кнопка аварийного отключения высокого напряжения,
- 3 – блок световой индикации состояния прибора.

СУР-01 «РЕНОМ» обеспечивает измерение дифракционных спектров веществ, имеющих кристаллическую решетку, и определение массовой концентрации химических элементов в диапазоне от К (19) до U (92).

В состав спектрометра СУР-01 «РЕНОМ» входят (рис. 2.1):

- 1 – малогабаритный дифрактометр с системой сканирования по углу  $2\theta$ ,
- 2 – рентгенофлуоресцентный спектрометр,
- 3 – оперативный стол,
- 4 – высоковольтный источник питания рентгеновской трубки,
- 5 – рентгеновская трубка,
- 6 – оптическая видеосистема юстировки образцов,

**Дифрактометр** позволяет проводить измерения дифракционных спектров в геометрии Дебая-Шерера и Брэгга-Брентано, при этом обеспечи-

вается вращение цилиндрических образцов (геометрия Дебая-Шерера) или поворот плоского образца на угол  $\vartheta$  (геометрия Брэгга-Брентано). Перемещение обеспечивается шаговыми двигателями SM 200-0.12, а угловые перемещения измеряются фотоэлектрическими датчиками инкрементного типа ЛИР-158. Для измерения, в качестве детектора дифрагировавшего излучения применяется сцинтилляционный детектор СЕР-06.

Спектр когерентного рассеяния рентгеновского излучения (дифрактограмма) регистрируется системой сканирования, блок-схема которой приведена на рис. 2.2.

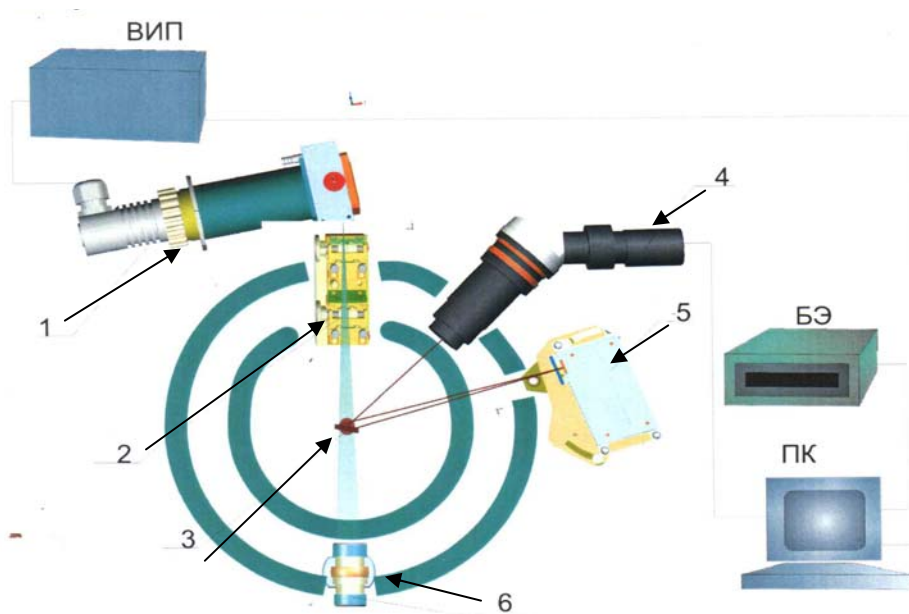


Рис. 2.2. Блок-схема системы сканирования для РФА;

- 1 – рентгеновская трубка,
- 2 – блок коллимации,
- 3 – держатель с исследуемым веществом,
- 4 – оптическая система выбора микроучастков,
- 5 – детектор РСА СЕР-06,
- 6 – ловушка рентгеновского пучка.

**Рентгенофлуоресцентный спектрометр** выполнен на базе кремниевого PIN-детектора с разрешением 150 – 250 эВ по линии 5.9 кэВ. Плата РФА комплектуется программным обеспечением SmartXRF, которое позволяет выполнять качественный, полуколичественный и количественный анализ элементного состава.

Принцип работы рентгенфлуоресцентного спектрометра (рис. 2.3) основан на возбуждении рентгеновской трубкой характеристического излучения атомов определяемых элементов и регистрации этого вторичного эсцентного излучения полупроводниковым детектором. Регистрируемый спектр образца обрабатывается спектрометрическим многоканальным анализатором. Программа обработки позволяет автоматически идентифицировать линии излучения элементов и подсчитывать площади этих линий.

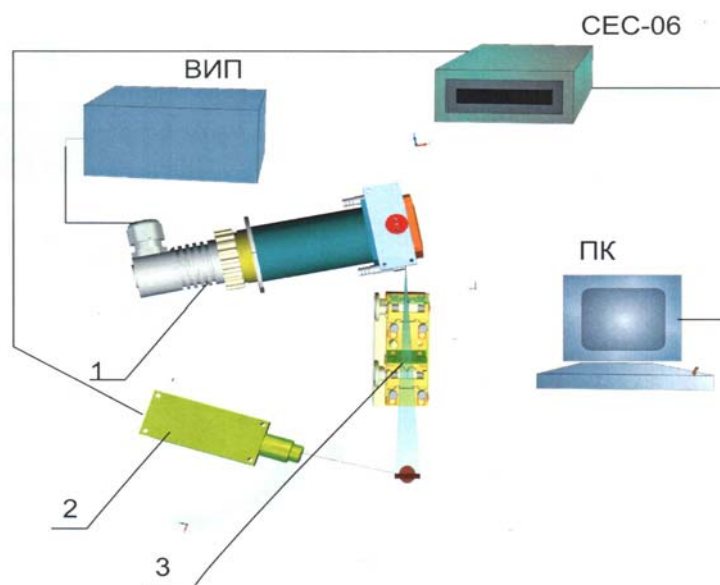


Рис. 2.3. Блок-схема спектрометра РФА;  
 1 – рентгеновская трубка,  
 2 – детектор РФА,  
 3 – блок коллимации.

Площадь аналитической линии пропорциональна концентрации определяемого элемента, содержащегося в анализируемом образце. В конечном итоге результаты анализа состава образца могут быть получены в виде таблицы значений концентраций определяемых элементов и выведены на экран компьютера или распечатаны на принтере.

**Оперативный стол** (рис. 2.3) представляет собой вертикальную плиту, на которой размещены: блок рентгеновского излучения (БРИ), система коллимации (общие для всего комплекса), видеосистема выбора микроучастков, система сканирования для измерения дифракционных спектров с трактом регистрации и полупроводниковый блок детектирования с трактом регистрации рентгенофлуоресцентного излучения.

СУР-01 "Реном" комплектуется **рентгеновской трубкой** БСВ33 III с медным, железным или молибденовым анодами.

**Высоковольтный источник питания (ВИП)** рентгеновской трубки DXM фирмы Spellman или ВИП 30-10 – малогабаритный источник, обеспечивающий высокое напряжение (10-30 кВ) и анодный ток (0.1-10 мА) со стабильностью не хуже 0.01% и низкой пульсацией.

**Оптическая видеосистема юстировки образцов и выбора микроучастков** выполнена на базе микроскопа фирмы "Edmund Optics", у которого при изменении увеличения расстояние до образца остается неизменным. Для установки образца на оси вращения системы сканирования используются осветитель и лазерные указатели.

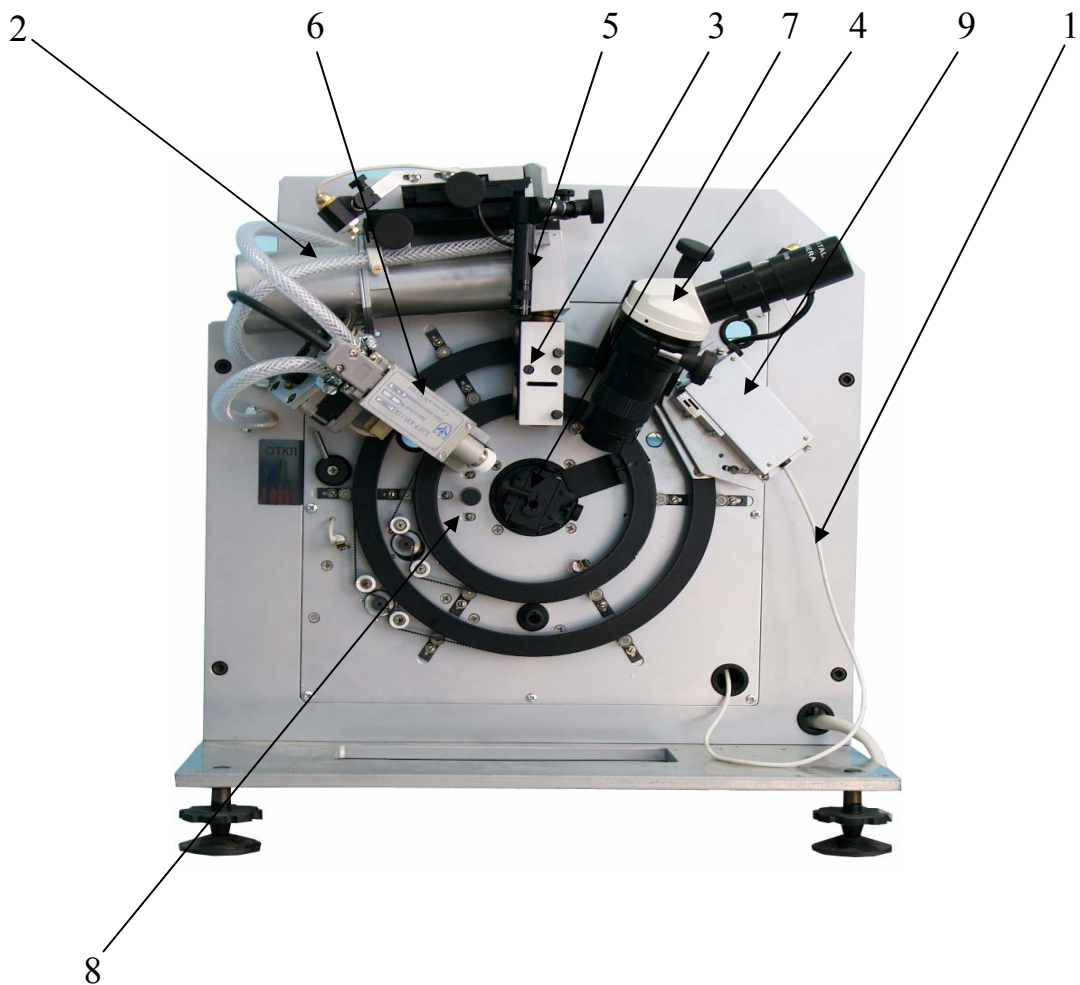


Рис. 2.3. Вид оперативного стола без корпуса;  
 1 – вертикальная плита,  
 2 – рентгеновская трубка,  
 3 – система коллимации,  
 4 – микроскоп с видеосистемой,  
 5 – осветитель,  
 6 – детектор РФА,  
 7 – юстировочный столик,  
 8 – винт перемещения юстировочного столика  
 перпендикулярно плоскости рассеяния,  
 9 – детектор РСА.

**Блок коллимации** задает оптическую ось рентгеновского пучка и включает в себя четыре попарно взаимно перпендикулярные щели. Каждая половина щели имеет свой механизм перемещения. Предварительная юстировка производится на этапе изготовления. Окончательная юстировка производится при пуско-наладочных работах.

**Рентгеновская трубка** крепится на вертикальной плите под углом  $6^\circ$  к оптической оси блока коллимации и имеет возможность юстировки относительно блока коллимации в трех координатах. Эта возможность может быть использована при юстировке после замены рентгеновской трубки.

**Система выбора микроучастков** поверхности образцов состоит из юстировочного столика, который обеспечивает перемещение в трех координатах в диапазоне  $\pm 10$  мм, оптического микроскопа выбора микроучастков и цифровой камеры вывода изображений микроучастков.

Оптические оси рентгеновского пучка, оптического микроскопа и полупроводникового детектора пересекаются в центре окружности плоскости когерентного рассеяния рентгеновского излучения.

**Юстировочный столик** позволяет устанавливать держатели цилиндрических или плоских (сыпучих) образцов (см. рис. 2.4). При этом держатели цилиндрических образцов могут вращаться с заданной скоростью вокруг оси цилиндра, а держатели плоских образцов могут поворачиваться на заданный угол относительно падающего пучка рентгеновского излучения.

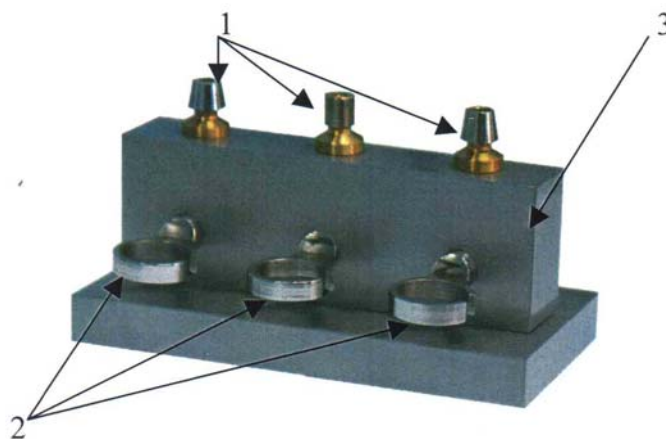






Рис. 2.4. Держатели цилиндрических (1) и плоских (2) образцов, 3 – подставка для держателей.

Корпус "РЕНОМ" полностью защищает оператора от рентгеновского излучения. При открывании любой из панелей автоматически отключается высокое напряжение на рентгеновской трубке БРИ.

На передней панели спектрометра находится **блок световой индикации состояния прибора**, состоящий из четырех цветных светодиодов:

-  – отсутствие водяного охлаждения (красный светодиод);
-  – открыта дверца прибора (красный светодиод);
-  – световая сигнализации высокого напряжения (красный светодиод);
-  – наличие питающего напряжения на приборе (зеленый светодиод).

**ВНИМАНИЕ!** С открытой дверцей корпуса работать запрещается.

### **1.3. Юстировка спектрометра** (выполняется сотрудником лаборатории)

Задачей юстировки спектрометра является совмещение оптических осей микроскопа, лазерных указателей, рентгеновского пучка и оси вращения юстировочного столика в плоскости дифракции излучения, которая находится на расстоянии 50 мм от вертикальной панели прибора. Для этого следует выполнить следующие операции.

1. Установить вместо столика юстировочный конус.
2. С помощью микроскопа получить резкое изображение конуса на экране монитора.
3. Отрегулировать лазерные указатели таким образом, чтобы половина каждого луча лазера была видна на острие конуса. Точка, в которой сведены лучи, располагается в плоскости дифракции и на оси вращения.
4. Убрать конус и установить юстировочный столик с держателем цилиндрических образцов.
5. Включить вращение образца. Если ось цилиндрического образца совпадает с осью вращения, то на экране монитора наблюдается вращение образца без биений (если биения наблюдаются необходимо регулировочными винтами столика совместить оси образца и вращения), при этом образец перекрывает лучи лазерных указателей (проверяется с помощью листа бумаги, устанавливая его перпендикулярно каждому лучу за образцом).
6. Убрать держатель цилиндрических образцов, вместо него установить держатель плоских образцов с кюветой, в которую поместить флуоресцентный экран, таким образом, чтобы плоскость экрана была горизонтальна, а винты подвижек юстировочного столика располагались снизу и справа относительно оси вращения.
7. Установить флуоресцентный экран в ловушку прошедшего рентгеновского пучка.
8. Винтом вертикальной подвижки добиться наилучшего совмещения лучей лазерных указателей на поверхности экрана.
9. Винтами перемещения щелей установить их максимальный размер.
10. Отрегулировать верхние (первые по ходу рентгеновского пучка) щели таким образом, чтобы центр пучка совпадал с точкой лазерных указателей и был симметричен относительно центра экрана в ловушке прошедшего пучка. При этом допускается также использовать винты перемещений рентгеновской трубки.

Выше описанная методика юстировки прибора является общей для различных видов анализа – РСА и РФА.

### **1.4. Калибровка прибора** (выполняется сотрудником лаборатории)

Калибровка прибора (создание абсолютных координат по углу для де-

тектора РСА) проводится один раз в процессе пусконаладочных работ или может потребоваться после замены или юстировки трубки или изменения геометрии пучка регулируемыми щелями.

Для проведения калибровки, необходимо:

- измерить спектр калибровочного образца (см. пп. III.2 и III.3),
- если есть необходимость, осуществить вычитание фона (кнопка «Вычесть фон» в меню «Обработка»),
- произвести операцию поиска пиков (кнопка «Калибровка» в меню «Обработка» или кнопка на панели быстрого запуска),
- вызвать окно калибровки, нажав кнопку «Калибровка» в меню «Обработка» (см. рис. 2.5).

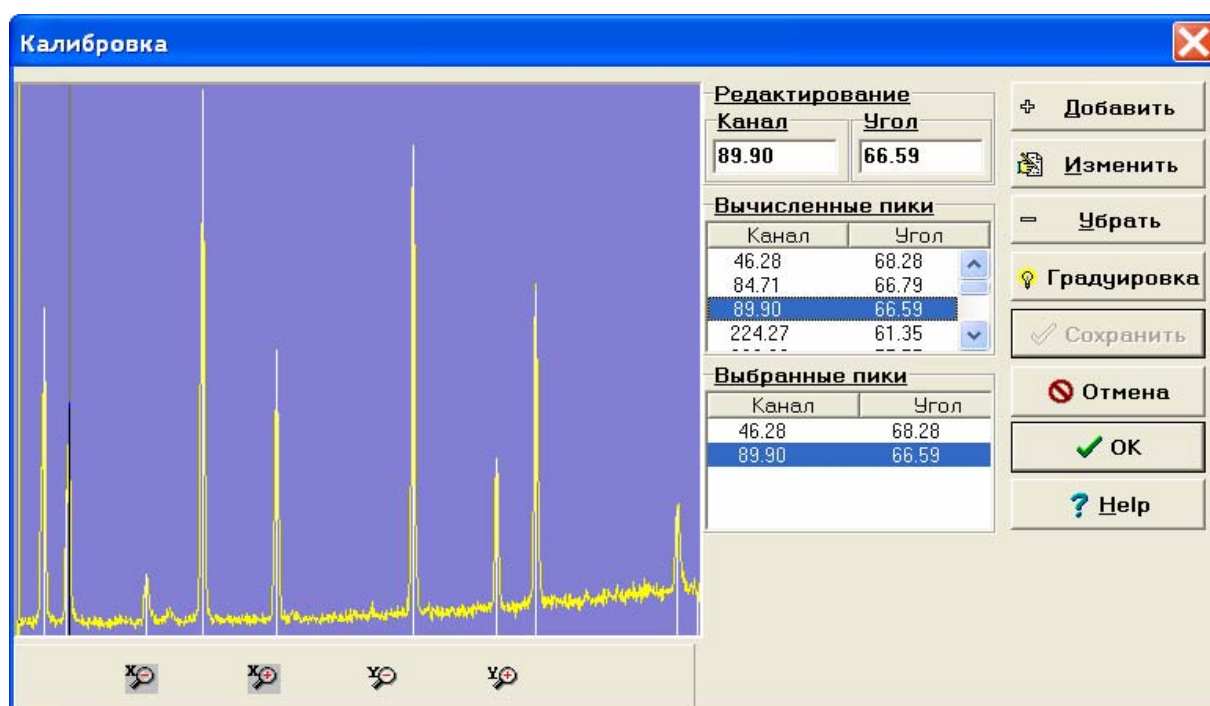


Рис. 2.5. Окно «Калибровка».

В окне спектра курсором и нажатием левой клавиши мыши выбирается пик для калибровки (значения канала и угла выделяется в окне «Вычисленные пики»), двойным нажатием левой кнопки мыши эти значения переносятся в окно «Выбранные пики» и они же появляются в окне «Редактирование».

Значение измеренного угла сравнивается с таблицей (прилагается к образцу), если оно отличается от табличного более, чем на 0.1 углового градуса, то его следует заменить табличным. Затем нажать кнопку «Изменить». Эту операцию следует выполнить для нескольких интенсивных пиков (в частности, для образца корунда – это пики, для трубки с медным анодом, в районе 25, 35, 43, 57 угловых градусов). Если оператор ошибся в выборе пиков, их можно удалить из окна «Выбранные пики», кнопкой «Убрать».

Нажать кнопку «Градуировка», значения углов в окне «Вычисленные пики» изменятся в соответствии с проведенной калибровкой. Сравнить их с табличными, если значения удовлетворительны (к неудовлетворительным значениям приводят ошибки ввода табличных значений), нажать кнопку

«Сохранить», а затем «ОК». Повторно произвести поиск пиков, на поле спектра нажать правую клавишу мыши, появится выпадающее меню (см. Рис. 2.6).

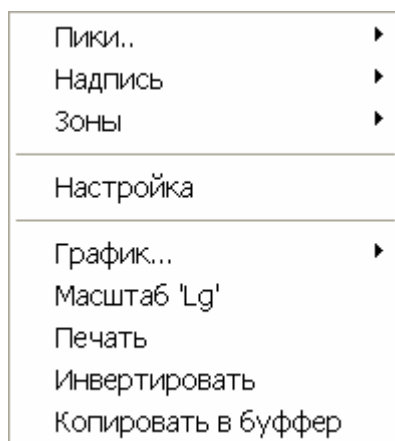


Рис. 2.6. Выпадающее меню.

Выбрать пункт «Надпись», далее по стрелке «Угол», над пиками в спектре появятся значения углов. Затем, следует сохранить этот спектр, как калибровочный.

## **2. Информационно-поисковая система рентгенофазовой идентификации**

Информационно-поисковая система рентгенофазовой идентификации (ИПС ФИ) предназначена для определения качественного и количественного фазового состава различных многокомпонентных поликристаллических образцов по их экспериментальным рентгеновским дифракционным спектрам (дифрактограммам) с помощью базы данных (БД) рентгенофазовых стандартов (эталонных спектров чистых фаз).

ИПС ФИ включает следующие функции и компоненты:

- 1) автоматическую обработку рентгенограмм, выполняющую сглаживание шума, вычитание фона, поиск рентгеновских линий (в т.ч. перекрытых), редактирование и т.п. функции обработки;
- 2) базу данных специальной архитектуры (БД ИПС) из ~ 150 000 рентгенофазовых эталонов с общепринятой идентификацией эталонов;
- 3) информационно-поисковую систему ФИ;
- 4) количественный рентгенофазовый анализ (КРФА), включающий:
  - КРФА по методу внутреннего эталона;
  - КРФА по методу внешнего эталона;
  - безэталонный КРФА по методу корундовых чисел;
  - безэталонный КРФА «групповой обратной калибровки» для одновременного анализа групп проб общего происхождения, с одинаковым качественным, но разным количественным фазовым составом.

Рентгенофазовые стандарты хранятся в БД в виде таблиц штрих-спектров. Поэтому, дифрактограмму идентифицируемого образца требуется предварительно преобразовать в штрих-спектр. Для этого в ИПС ФИ предусмотрена функция предварительной обработки дифрактограмм.

После предварительной обработки проводится фазовая идентификация (ФИ). Суть ФИ заключается в поиске идентичных эталонных спектров фаз в БД путем их перебора и наложения на экспериментальный спектр образца. Процесс ФИ осуществляется с помощью запросов к ИПС, записываемых на языке запросов ФИ. Однако, язык запросов ФИ довольно сложен. Поэтому в ИПС предусмотрена функция графической идентификации, при использовании которой запросы к ИПС генерируются автоматически, скрыто от пользователя.

Перед началом ФИ из БД рекомендуется создать выборку фаз по элементному составу, если он более или менее известен. Для ФИ образцов сложного состава используются специальные стратегии ФИ. Из отбираемых в процессе ФИ фаз строится модельный спектр образца.

После построения модельного спектра выполняется безэталонный количественный фазовый анализ (КРФА) по «методу корундовых чисел». Для высокой точности КРФА необходимо выполнение условий:

- а) модельный спектр должен совпадать с экспериментальным по положению и интенсивности линий;
- б) все эталонные спектры, включенные в модельный, должны иметь идентичные корундовые числа;
- с) анализируемый образец должен быть порошком.

В противном случае КРФА имеет статус не количественного, а полукорундового фазового анализа.

После завершения КРФА средствами ИПС можно составить отчет о результатах ФИ в текстовом редакторе MS Word.

### III. ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

#### 1. Экспериментальные образцы

Студент получает три образца для рентгенофазовой идентификации, помещенные в специальные кюветы. Два однофазных образца и один двухфазный, являющийся смесью первых двух образцов в заданной весовой пропорции.




При приготовлении образцов кристаллики исследуемых веществ растирались в яшмовой ступке под слоем спирта с растворенной в нем каплей клея. Полученную смесь (кашицу) расфасовывали по кюветам. После подсыхания образца, его поверхность делалась плоской и выравнивалась с краем кюветы.

Перед студентом ставится конкретная задача рентгенофазовой идентификации образцов и определения относительного весового содержания фаз в двухфазном образце.

#### 2. Подготовка установки к работе

Настройка и подключение портов управления прибором производится автоматически. Поэтому необходимо **вначале включить прибор, а затем произвести загрузку программы Renom.exe.**

##### 2.1. Включение дифрактометра

1. Включить блок бесперебойного питания POWERWARE, удерживая кнопку включения питания, пока на дисплее блока не появится сообщение «On Delay»; при включении блока на дисплее появляется сообщение «On Line».
2. Включить компьютер, нажав его кнопку включения.
3. Включить сетевой тумблер спектрометра СУР-01 «Реном», который расположен на боковой поверхности прибора справа от блока светодиодов индикации состояния прибора. При этом на блоке световой индикации состояния загорается зеленый светодиод индикации подачи напряжения на прибор и красный светодиод отсутствия водяного охлаждения.
4. Включить водяное охлаждение рентгеновской трубки. Откройте водопроводный кран до срабатывания гидроблокировки (расход воды не менее 3 л/мин при давлении не менее  $3,92 \cdot 10^5$  Па (3,87 атм)). При этом выключится световая сигнализация отсутствия подачи воды.
5. Проверить работу датчика давления охлаждающей воды, для этого необходимо:
  - подать воду (красный светодиод  должен погаснуть);
  - отключить воду (светодиод  должен светиться);
  - подать воду (светодиод  должен погаснуть);

6. Открыть фронтальную дверцу. При этом на блоке световой индикации состояния прибора загорится соответствующий красный светодиод. Убедиться, что на пути рентгеновского пучка находится свинцовая заглушка. Если она отсутствует, то вставить ее в систему коллимации рентгеновского пучка.
7. Используя подставку держателей образцов, закрепить объект исследования на выбранном держателе, не дотрагиваясь пальцами до поверхности образца.
8. Установить держатель с образцом на юстировочном столике с помощью пружинного захвата.
9. Закрыть дверцу. При этом на блоке световой индикации состояния прибора погаснет соответствующий красный светодиод.
10. Запустить программу **Renom.exe**, расположенную на рабочем столе компьютера (**программа должна быть запущена после включения прибора**). При этом на экране компьютера появится основное окно «Сканер» программы **Renom.exe** (рис. 3.1) и окно «DXM» (рис. 3.2).

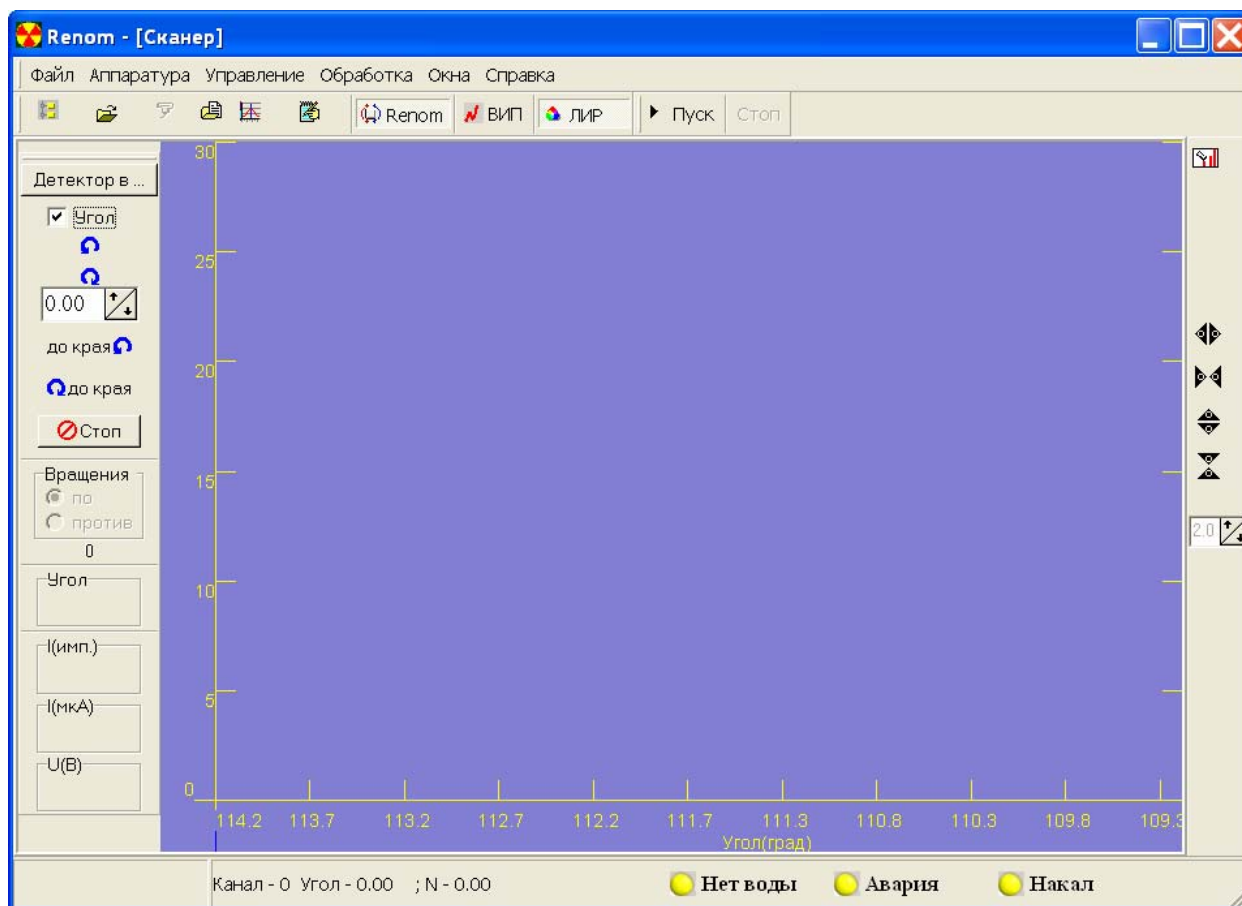


Рис. 3.1. основное окно «Сканер» программы **Renom.exe**.

11. Включить высоковольтный источник питания. Для этого необходимо в окне «DXM» (рис. 3.2.) (в случае отсутствия этого окна на экране его можно вызвать из основного окна программы в меню «Управление») проверить состояние прибора, нажав кнопку «Сброс». Если все нор-

мально (горят желтые индикаторы), то приступить к постепенной пошаговой подаче высокого напряжения и тока на рентгеновскую трубку.

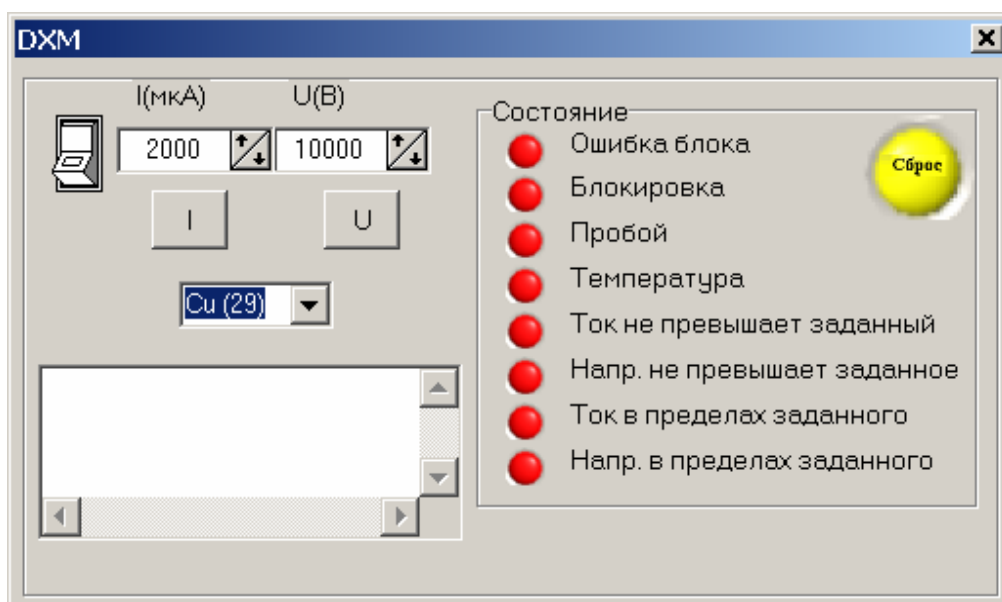


Рис. 3.2. Меню «DXM».

Сначала подать напряжение на рентгеновскую трубку: в окне «DXM» установить начальное значение напряжения 10 кВ (заменив запятую точкой) и шаг изменения напряжения 5 кВ; нажать кнопки «U» и «I»; включить тумблер «Выключатель» (загорятся красный светодиод, расположенный на передней панели прибора, и красная индикаторная лампа, стоящая на блоке бесперебойного питания); менять напряжение от 10 до 25 кВ с шагом 5 кВ, нажимать последовательно кнопку «U»; перейти на шаг 1 кВ; далее поднимать напряжение последовательно от 25 до 30 кВ с шагом 1 кВ; при этом в каждом из последовательных режимов выдерживать прибор не менее 1 мин. Затем последовательно увеличить ток рентгеновской трубки: 2000, 3000, 4000, 4800 мкА, набирая значение тока и нажимая кнопку «I». На каждом из этапов изменения напряжения и тока в информационном окне состояния ВИП в меню «DXM» контролировать правильность вносимых параметров.

12. В меню «Управление» программы **Renom.exe** (рис. 3.3) нажать кнопку «Инициализация». **Далее не производить никаких действий, пока не закончится операция инициализации!**

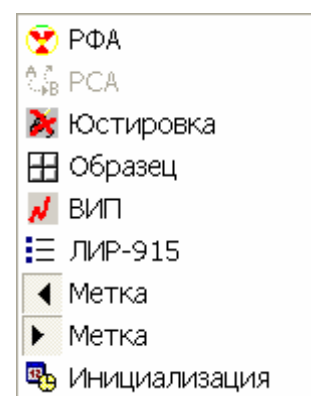


Рис. 3.3. Меню «Управление».

13. Произвести юстировку образца в соответствии с выбранной задачей.

## 2.2. Юстировка образцов в геометрии Брэгга-Брентано

Дифракционные спектры от порошковых плоских образцов измеряются в геометрии Брэгга-Брентано (см. п. I.1). Юстировка образца в этой геометрии заключается в следующем. Исследуемый образец необходимо установить так, чтобы его плоскость лежала на оси вращения образца и детектора и при угле скальжения пучка  $\vartheta = 0$  совпадала с оптической осью рентгеновского пучка (см. рис. 3.4).

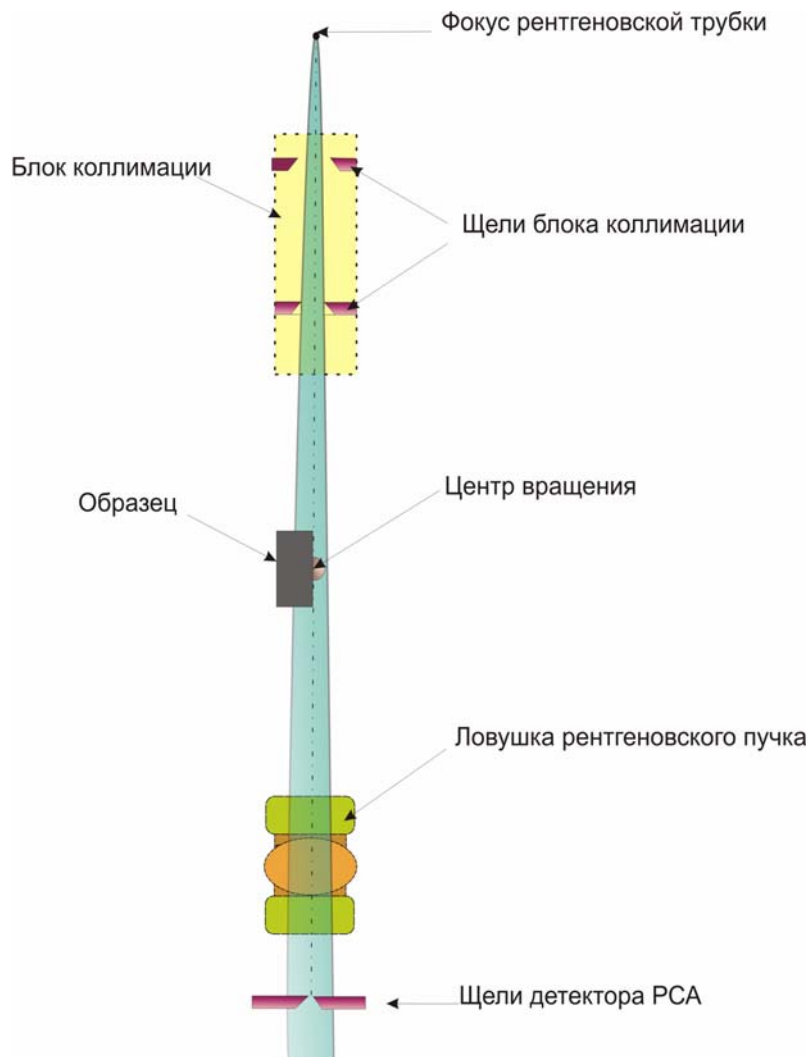


Рис. 3.4. Взаимное расположение рентгеновского пучка, образца, оси вращения и щелей детектора.

Для этого необходимо выполнить следующие действия.

1. Установить детектор PCA (рис. 2.1) в положение  $2\vartheta = 0$ : в основном окне «Сканер» программы **Renom.exe**. Выставить угол  $2\vartheta = 0^\circ$  и нажать кнопку «Детектор в ...». После завершения операции нажать кнопку «Стоп».
2. Вызвать из меню «Управление» окно «Образец» (см. рис. 3.5).

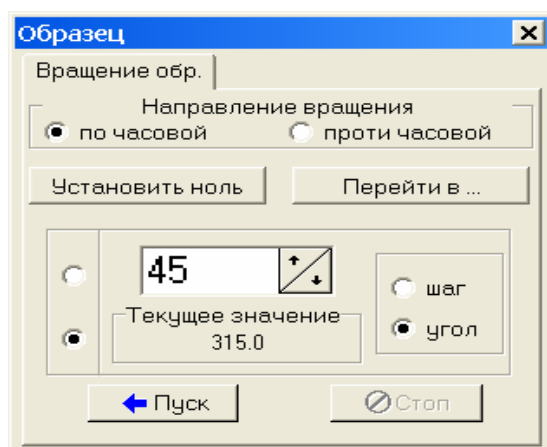


Рис. 3.5. Окно «Образец».

С помощью кнопок этого окна повернуть юстировочный столик так, чтобы поверхность образца была перпендикулярна и направлена навстречу рентгеновскому пучку. Вызвать из меню «Управление» окно «Юстировка» (рис. 3.6).

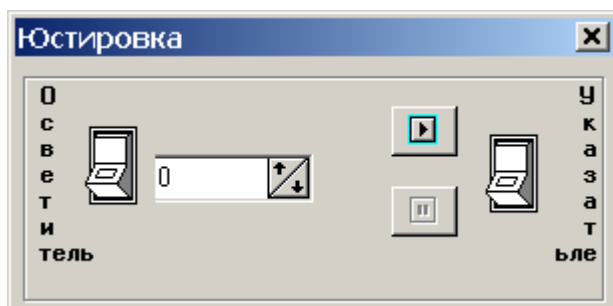


Рис. 3.6. Окно «Юстировка».

Включить тумблер «Указатель» и убедиться, что лазерные лучи попадают в центр образца. Включить микроскоп на панели основного окна программы, в результате чего появится окно микроскопа, в котором видна поверхность образца со светящимися лазерными указателями (см. рис. 3.7 и 3.8). Можно подсветить поверхность образца, включив в окне «Микроскоп» тумблер «Подсветка» или в окне «Юстировка» тумблер «Осветитель».



Рис. 3.7. Плоскость образца выше или ниже оси вращения

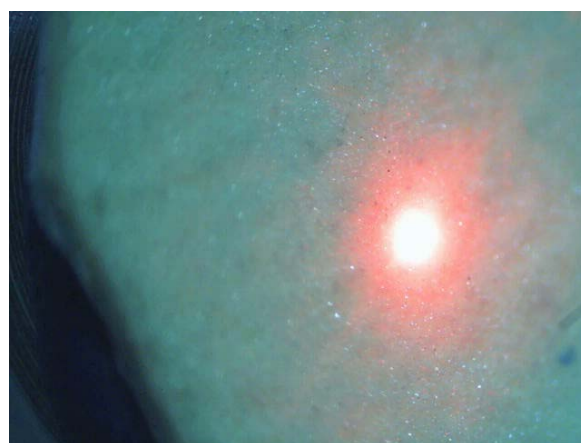


Рис. 3.8. Плоскость образца на оси вращения

Винтом вертикальной подвижки добиться наилучшего совмещения лучей лазерных указателей на поверхности образца. Тумблером «Указатель» в окне «Юстировка» выключить юстировочные лазеры. Погасить окно «Юстировка». Погасить «Микроскоп» или с помощью меню «Окна» перейти в основное окно «Сканер» программы **Renom.exe**. В результате поверхность образца оказывается установленной на ось его вращения.

3. С помощью кнопок окна «Образец» повернуть юстировочный столик так, чтобы поверхность образца была параллельна рентгеновскому пучку (см. рис. 3.4). Вместе с преподавателем, открыв переднюю панель прибора, осторожно вынуть свинцовую заглушку из системы коллимации рентгеновского пучка. При этом на флуоресцентном экране, установленном в ловушке рентгеновского пучка, должна наблюдаться половина его проекции (см. рис. 3.9 б).

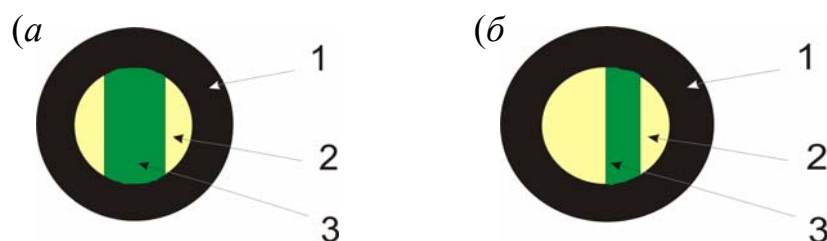


Рис. 3.9. Светящаяся проекция рентгеновского пучка на поверхности флуоресцирующего экрана:

(а) – в отсутствие образца, (б) – при правильной юстировке образца;

1 – ловушка рентгеновского пучка (вид сверху),

2 – люминофор,

3 – светящаяся проекция рентгеновского пучка при отсутствии образца.

С помощью кнопок окна «Образец», поворачивая образец на небольшие углы ( $\sim 1^\circ$ ), добиться, чтобы плоскость образца была параллельна рентгеновскому пучку. В окне ввести малый угол, выбрать направление поворота (по или против часовой стрелки). Нажать кнопку «Пуск». При этом образец повернется на этот угол в заданном направлении. Для завершения операции нажать кнопку «Стоп». Визуально (с помощью лупы) проконтролировать ширину и расположение луча в ловушке (рис. 3.9 б).

4. Убедиться, что луч разделен на две части. Для этого повернуть образец на  $180^\circ$ . Если ширина луча осталась такой же, а его положение сместилось в противоположную часть ловушки, значит, пучок разделен правильно. Если нет, то, поворачивая образец на небольшие углы, добиться такого положения.
5. Если это требуется, с помощью поворота на  $180^\circ$  развернуть образец так, чтобы его поверхность была обращена в сторону детектора РСА, как показано на рис. 2.2. В окне «Образец» нажать кнопку «Установить ноль». Закрывать окно «Образец».

На этом юстировка образца считается законченной.

### 3. Получение дифрактограмм исследуемых образцов

Задача исследования – рентгенофазовая идентификация одно- и двухфазных образцов и определение относительного весового содержания фаз в двухфазном образце.

#### 3.1. Условия проведения эксперимента

1. Интервал изменения угла  $2\theta$  – от  $20^\circ$  до  $70^\circ$ .
2. Шаг сканирования по  $2\theta$  –  $0.05^\circ$ .
3. Время экспозиции в точке – 6 с (общее время съемки дифрактограммы одного образца –  $\sim 2$  ч).

#### 3.2. Порядок выполнения работы

1. В той же программе Renom.exe с помощью кнопок и окошка задания углов сканирования  $2\theta$  левой панели основного окна «Сканер» программы **Renom.exe** (см. рис. 3.1) вывести детектор в область начального угла  $2\theta$ .
2. Оставаясь в основном окне «Сканер», нажать кнопку «Пуск» на ее верхней панели (кнопки «Пуск» и «Стоп» можно разместить в любом, удобном для вас месте, в том числе вне основного окна программы).
3. В выпадающем окне «Параметры» (см. рис. 3.10) задать угловой интервал, шаг сканирования, время экспозиции в точке, задать категорию измерения, имя файла, при необходимости заполнить окно комментария, и запустить измерение кнопкой «ОК».

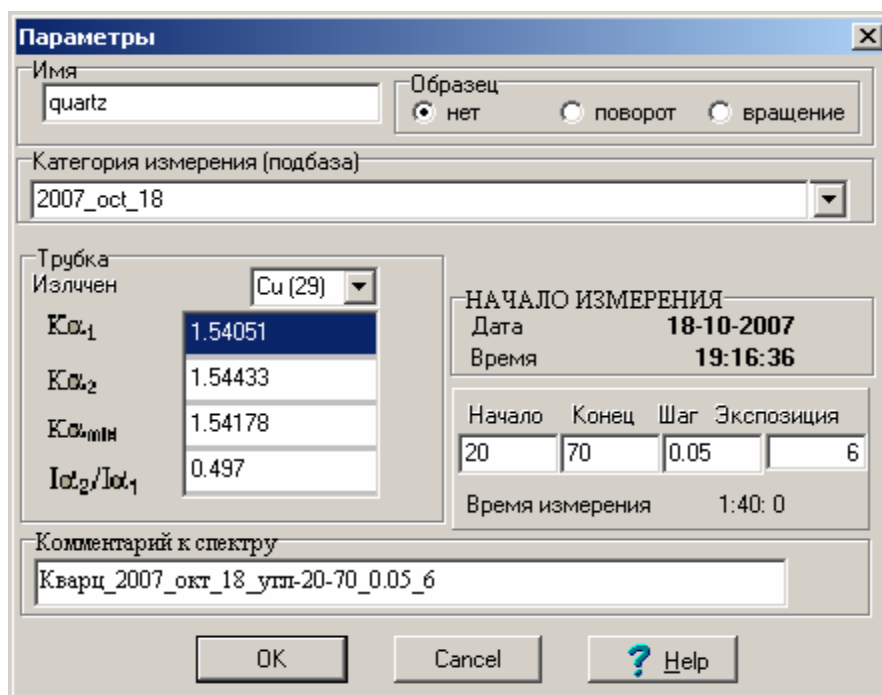


Рис. 3.10. Окно «Параметры» для ввода условий съемки дифрактограммы

4. В процессе измерения на экране, в основном окне программы «Сканер» наблюдается пошаговое формирование дифрактограммы (см. рис. 3.11).

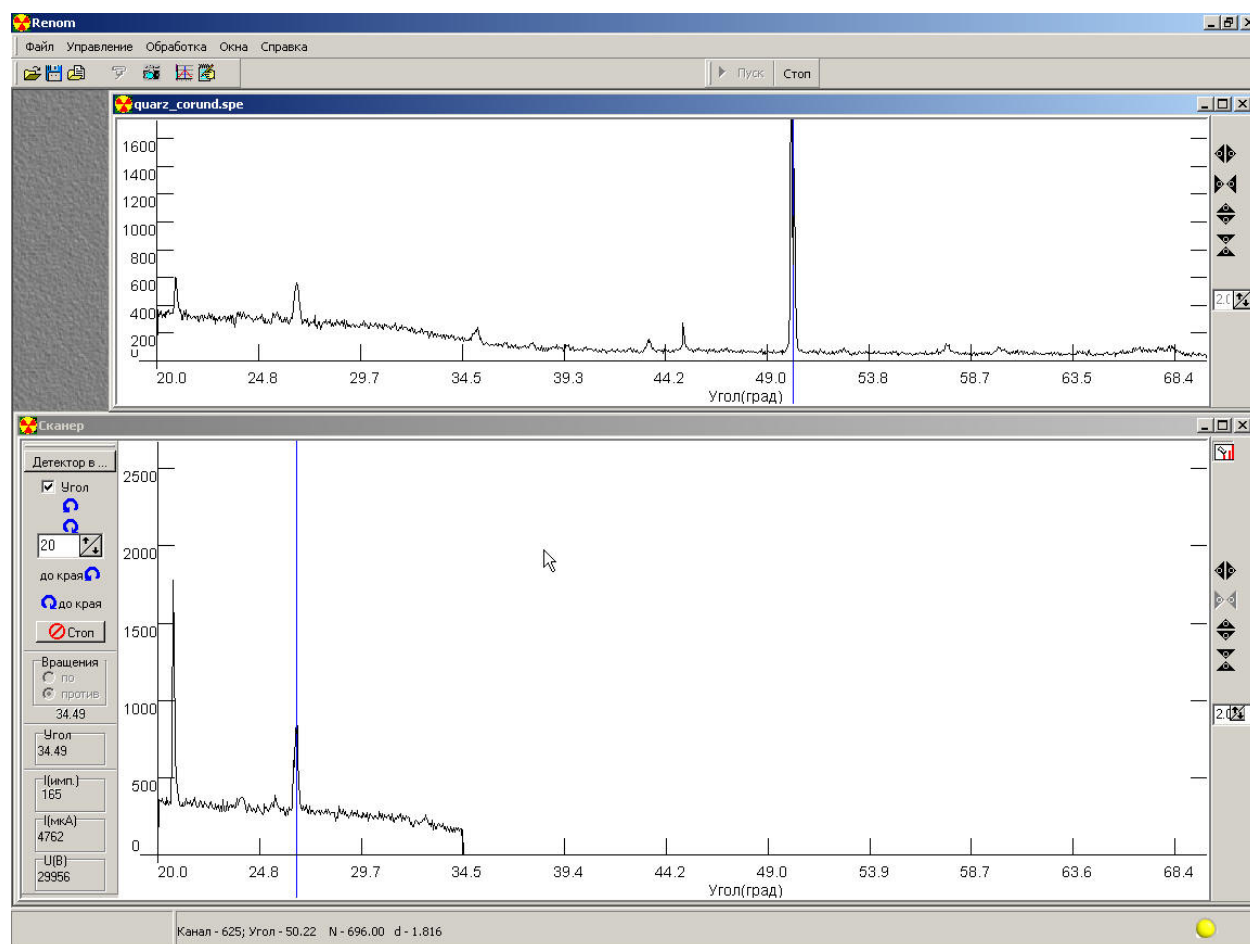


Рис. 3.11. Окно программы Renom.exe во время съемки дифрактограммы.

Внизу левой панели этого окна можно контролировать текущие значения угла сканирования  $2\theta$  и интенсивности счета импульсов при этом угле. При необходимости во время измерения для сравнения можно вывести на другой экран ранее полученную дифрактограмму с помощью пункта «Открыть» меню «Файл» (см. верхнюю часть рис. 3.11). С помощью кнопок в правой части экрана можно менять масштаб графического представления снимающейся и ранее полученной дифрактограммы. С помощью мышки, ее кнопок, а также надписей в нижней части экрана можно определять точное значение установленного положения курсора (синяя линия) и соответствующее этому положению интенсивность счета.

5. Об окончании измерения программа сообщает выпадающей заставкой «Измерение закончено!». Нажать кнопку «ОК».
6. С помощью пункта «Записать как...» меню «Файл» в основном окне «Сканер» программы **Renom.exe** записать дифрактограмму в файл с расширением **.spe** в папку заданной категории измерения. В этом файле наряду с дифрактограммой сохраняются все параметры измерений и комментарий.

7. С помощью того же пункта меню записать дифрактограмму с расширением **.dat** в ту же папку для последующей расшифровки и идентификации с помощью ИПС ФИ.
8. Если загрузить в программу записанный файл с помощью пункта «Открыть» меню «Файл» в основном окне «Сканер», то появившуюся в окне дифрактограмму можно предварительно обработать – вычесть фон с помощью нажатия кнопки «Вычесть фон» и осуществить поиск пиков с помощью нажатия кнопки «Поиск пиков» в меню «Обработка». Результат предварительной обработки можно также записать в файл с расширением **.dat** с несколько иным, чем ранее именем для последующей расшифровки и идентификации.
9. По окончании съемки дифрактограммы либо перейти к установке и юстировке другого образца (см. п. III.2), либо выключить прибор. В случае выключения прибора сначала выключить высоковольтный источник питания с помощью тумблера в окне «DXM», при этом погаснет красный светодиод блока индикации на передней панели прибора и красная лампа индикации высокого напряжения, стоящая на блоке бесперебойного питания. Затем отключить охлаждение, в результате на блоке индикации зажжется красный светодиод отсутствия водяного охлаждения. И, наконец, выключить прибор тумблером на правой панели прибора. Открыть переднюю дверцу и поставить свинцовую заглушку в блок коллимации. Снять держатель с образцом, вытащить образец из держателя и убрать его. Выйти из программы **Renom.exe** и перейти к обработке полученных дифрактограмм, запустив программу **IPS6\_1.exe**.

## IV. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Обработка результатов, полученных в процессе съемки дифрактограмм исследуемых образцов (см. п. III.3) с целью их фазового анализа, проводится с помощью информационно-поисковой системы фазовой идентификации (ИПС ФИ).

Основные последовательные этапы работы с ИПС ФИ следующие.

1. Выполнить предварительную обработку дифрактограммы для получения ее штрих-спектра (см. п. IV.2.1).

2. Создать основную выборку из базы данных фаз и их штрих-спектров с использованием априорной информации об образце (о фазовом и элементном составе, химической формуле) (см. п. IV.2.2).

3. В рамках выбранной стратегии фазовой идентификации (ФИ) осуществить поиск соответствия дифракционных линий исследуемого образца линиям фаз из созданной основной выборки фаз. В результате получить таблицу соответствия линий (см. п. IV.2.3).

4. Осуществить дальнейшую выборку фаз из таблицы соответствия линий. Построить модельный спектр и осуществить фазовую идентификацию (см. п. IV.2.3).

5. Оценить относительное весовое содержание фаз и элементный состав образца (см. п. IV.2.4).

При ФИ образцов могут быть использованы следующие стратегии.

1. "Поиск одновременно по всем линиям дифрактограммы". Эта стратегия рекомендуется для простых (с малым числом фаз или дифракционных линий) и высококачественных дифрактограмм.

2. "Поиск по сильной неидентифицированной линии дифрактограммы". Эта стратегия рекомендуется для сложных дифрактограмм многофазных образцов.

3. "Поиск по неидентифицированному, но имеющемуся в образце химическому элементу". Эта стратегия рекомендуется для сложных многофазных образцов в случае, когда не удается ФИ по стратегии 2.

### 1. Описание графической ИПС ФИ

Информационно-поисковая система рентгенофазовой идентификации (ИПС ФИ) реализована в программе **IPS6\_1.exe**. Режим графической ФИ является основным видом работы в ИПС. Графический режим ФИ позволяет идентифицировать до 99% дифрактограмм без явного задания поисковых запросов к ИПС. В режиме графической ФИ производится автоматическое формирование скрытых запросов на идентификацию, создаваемых посредством манипуляций мышью на графических окнах.

Верхнее графическое окно №1 (см. рис. 4.1) служит либо для поочередного визуального сравнения отобранных с помощью ИПС эталонных штрих-спектров (изображенных красным цветом) с экспериментально полученной дифрактограммой (изображенных синим цветом) и ее штрих-

спектром (изображенных черным цветом), либо для наложения дифрактограмм различных образцов для их визуального сравнения.

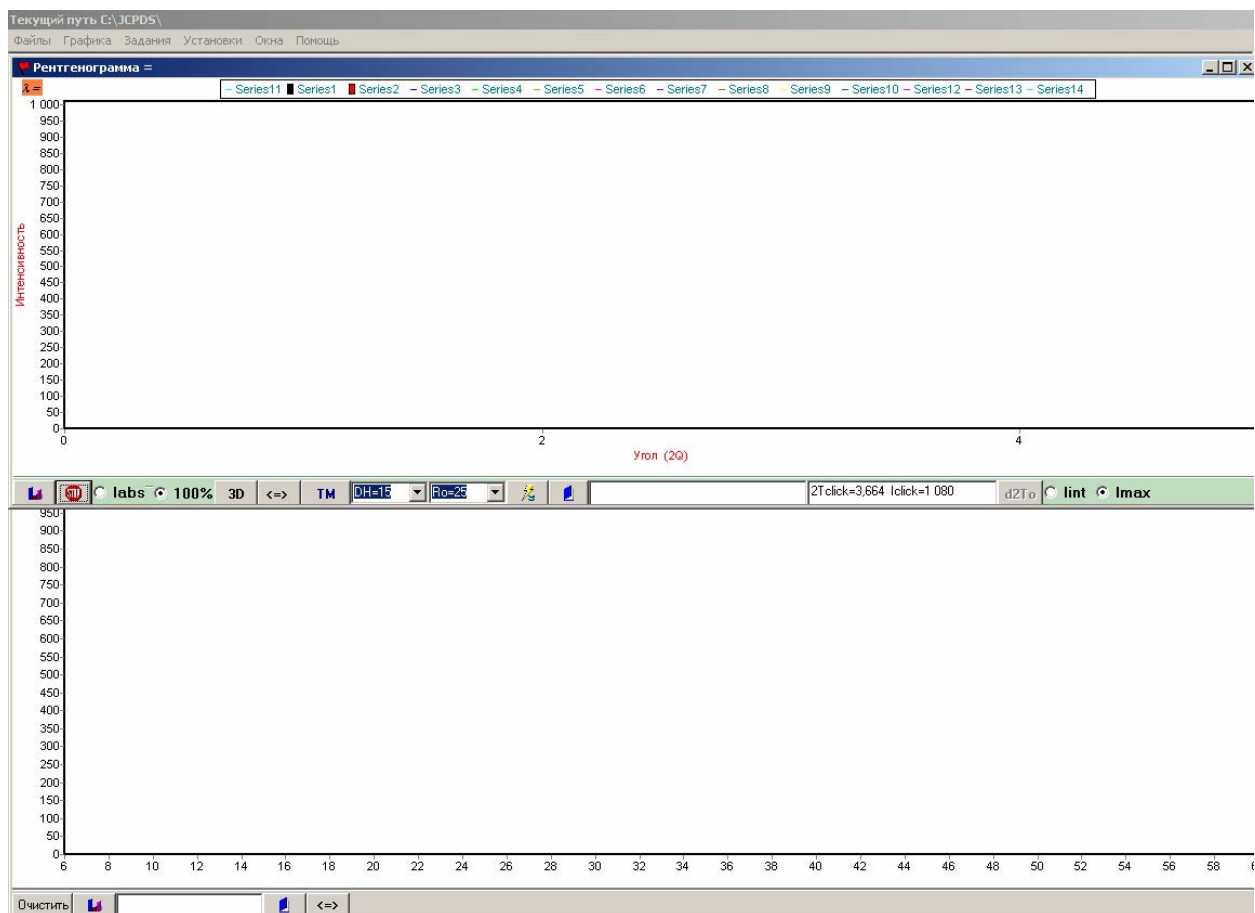


Рис. 4.1. Графические окна ИПС.

Дифрактограммы, устанавливаемые в окно №1 (кнопкой «Открыть рентгенограмму» в меню «Файлы» основного окна программы), могут визуализироваться либо в абсолютном масштабе, т.е. в импульсах (кнопка «labs»), либо в относительном масштабе в десятых долях процента от максимальной интенсивности дифрактограммы (кнопка «100%»).

**ВНИМАНИЕ:** ФИ выполняется (кнопкой «Пуск ИПС», расположенной на нижней панели первого окна) только при установке относительного масштаба (при включенной кнопке «100%»).

Нижнее графическое окно №2 служит для окончательного отбора "истинных" фаз и построения из них модельного спектра так, чтобы им были идентифицированы все линии экспериментального спектра, как по положению, так и по интенсивности линий. Построенный таким образом модельный спектр, служит визуальным критерием достоверности ФИ.

Основная выборка фаз из рентгеновской базы данных осуществляется с помощью окна "Таблица создания элементного состава" (см. рис. 4.2). Выборка производится путем нажатия на нужный элемент таблицы в сочетании с режимом выбора (отображается разными цветами). Можно так же выбрать типы веществ (Органика, Неорганика, Минералы, Сплавы). Если производится поиск по всем элементам, то включается режим «Все элементы».

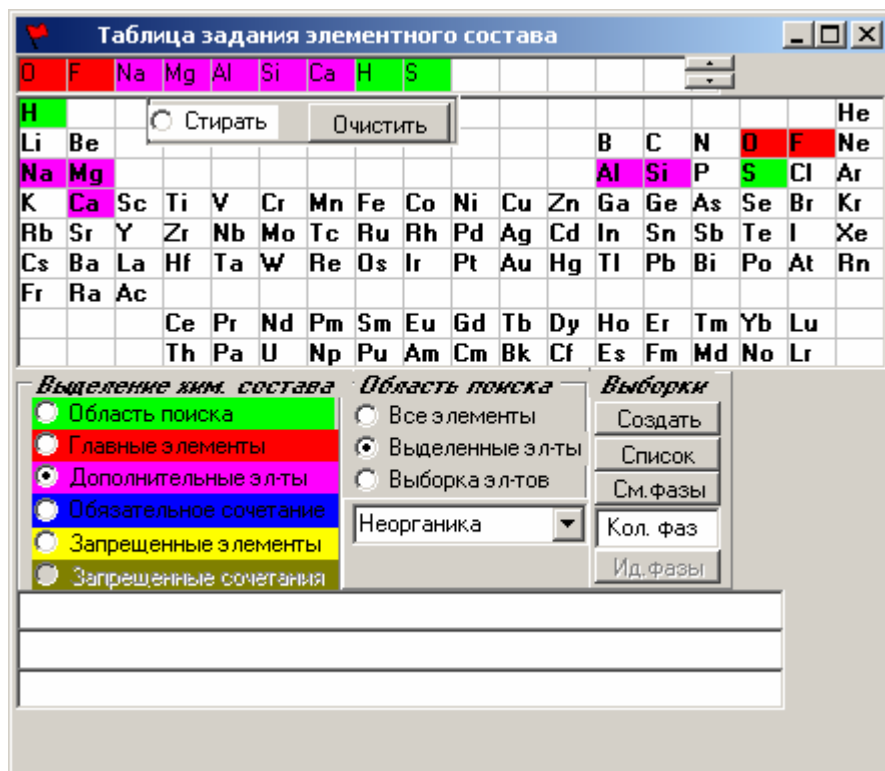


Рис. 4.2. Окно "Таблица создания элементного состава".

Окно «Выборка соединений» (см. рис. 4.3) содержит список эталонных спектров, отобранных из БД по последнему запросу. Служит для визуализации в окне №1 отмеченного (мышью в окне «Выборка соединений») эталонного штрих-спектра.

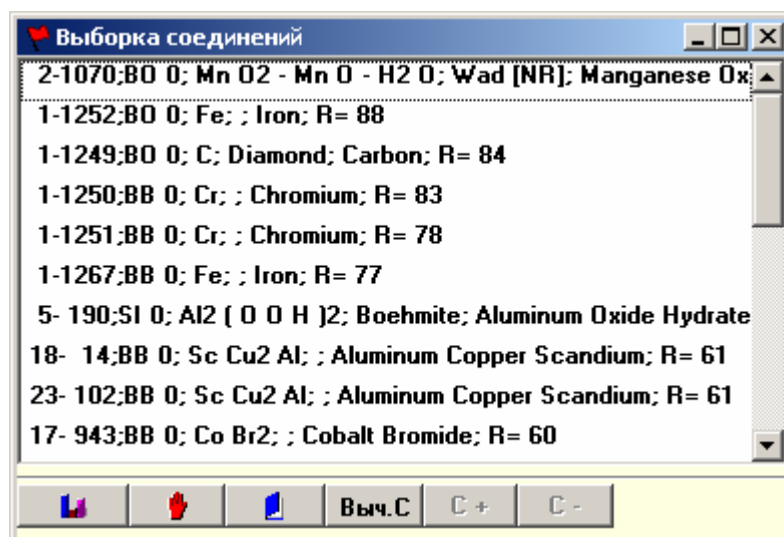


Рис. 4.3. Окно «Выборка соединений».

Окно «Модель» (рис. 4.4) содержит эталонные спектры, перенесенные из окна №1 в окно №2, т.е. включенные в модельный спектр. Это окно служит также для "подгонки" по высоте линий выбранного (мышью в окне «Мо-

дель») модельного эталонного штрих-спектра (кнопками «С+» и «С-») и расчета массовой концентрации фаз в образце (кнопка «Выч. С»).

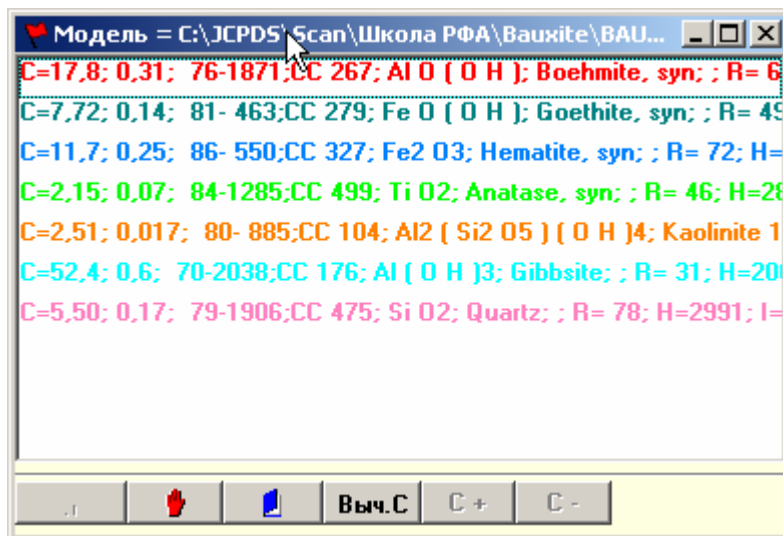


Рис. 4.4. Окно «Модель».

**ВНИМАНИЕ:** Окно «Модель» появляется после нажатия мышью на любом месте графического окна №2, а окно «Выборка соединений» – графического окна №1.

На всех окнах имеются кнопки типа «Удалить» (или «Очистить») – для удаления штрих-спектров и/или дифрактограмм, и кнопки типа «Запомнить» – для запоминания копии данного окна для включения в отчет о результатах ФИ.

Через меню «Установки» (см. рис. 4.5) можно установить тип излучения (а), включать в поиск (знак «+») или исключать из поиска (знак «-») указанные в подменю «Субфайлы» подбазы эталонных спектров (б), вставить любой эталонный штрих-спектр в графическое окно №1 по его номеру в БД (в).

**ВНИМАНИЕ:** Экспериментальный штрих-спектр имеет номер «0-1».

Последний скрытый запрос, сформированный графической ИПС ФИ, можно посмотреть через меню «Задания\Предыдущее» (см. рис. 4.6), при необходимости отредактировать и повторно выполнить (кнопка «Выполнить» в окне «Запроса»).

Через меню «Задания\Открыть задание» (см. рис. 4.7) можно открыть, отредактировать, запомнить или выполнить некоторые типовые задания, предварительно написанные на языке запросов.

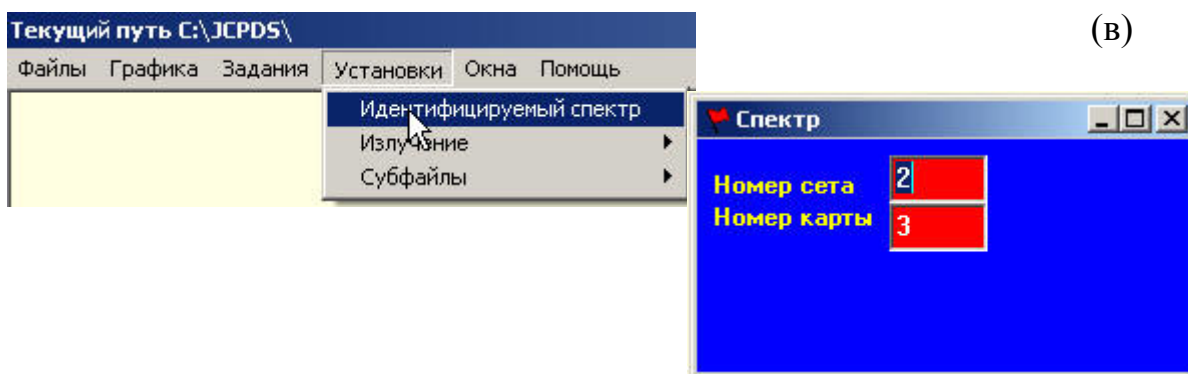
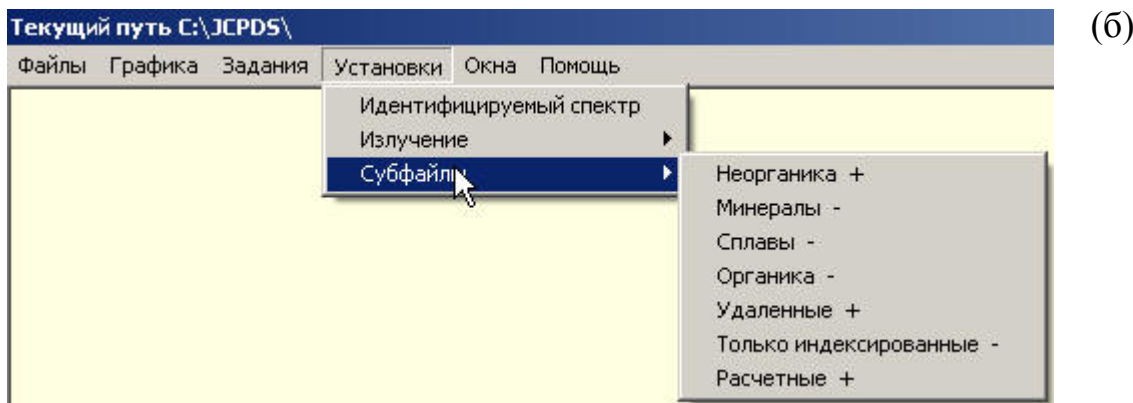
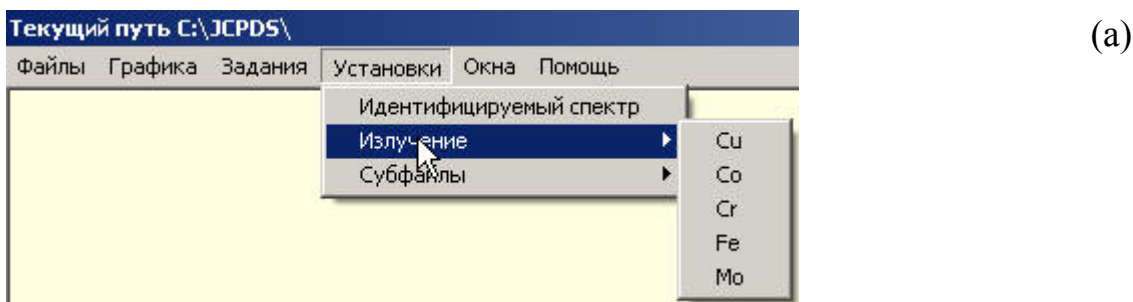


Рис. 4.5. Меню «Установки».

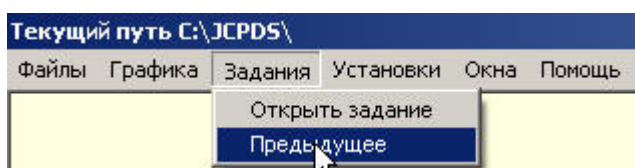


Рис. 4.6. Меню «Задания\Предыдущее».

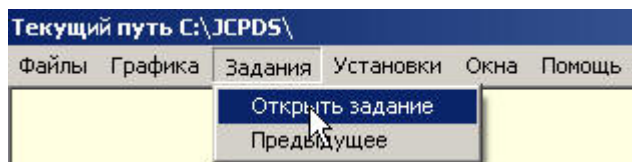


Рис. 4.7. Меню «Задания\Открыть задание».

## 2. Работа с графической ИПС ФИ

Для выполнения ФИ необходимо запустить программу **IPS6\_1.exe** с рабочего стола и последовательно выполнять следующие действия.

## 2.1. Предварительная обработка дифрактограмм

1. Загрузить идентифицируемую дифрактограмму с помощью пункта «Открыть рентгенограмму» меню «Файлы» (рис. 4.8).

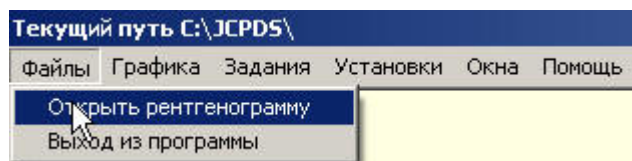


Рис. 4.8. Меню «Файлы\Открыть рентгенограмму».

В результате в графических окнах №1 и №2 появится идентифицируемая дифрактограмма, изображенная синим цветом (рис. 4.9).

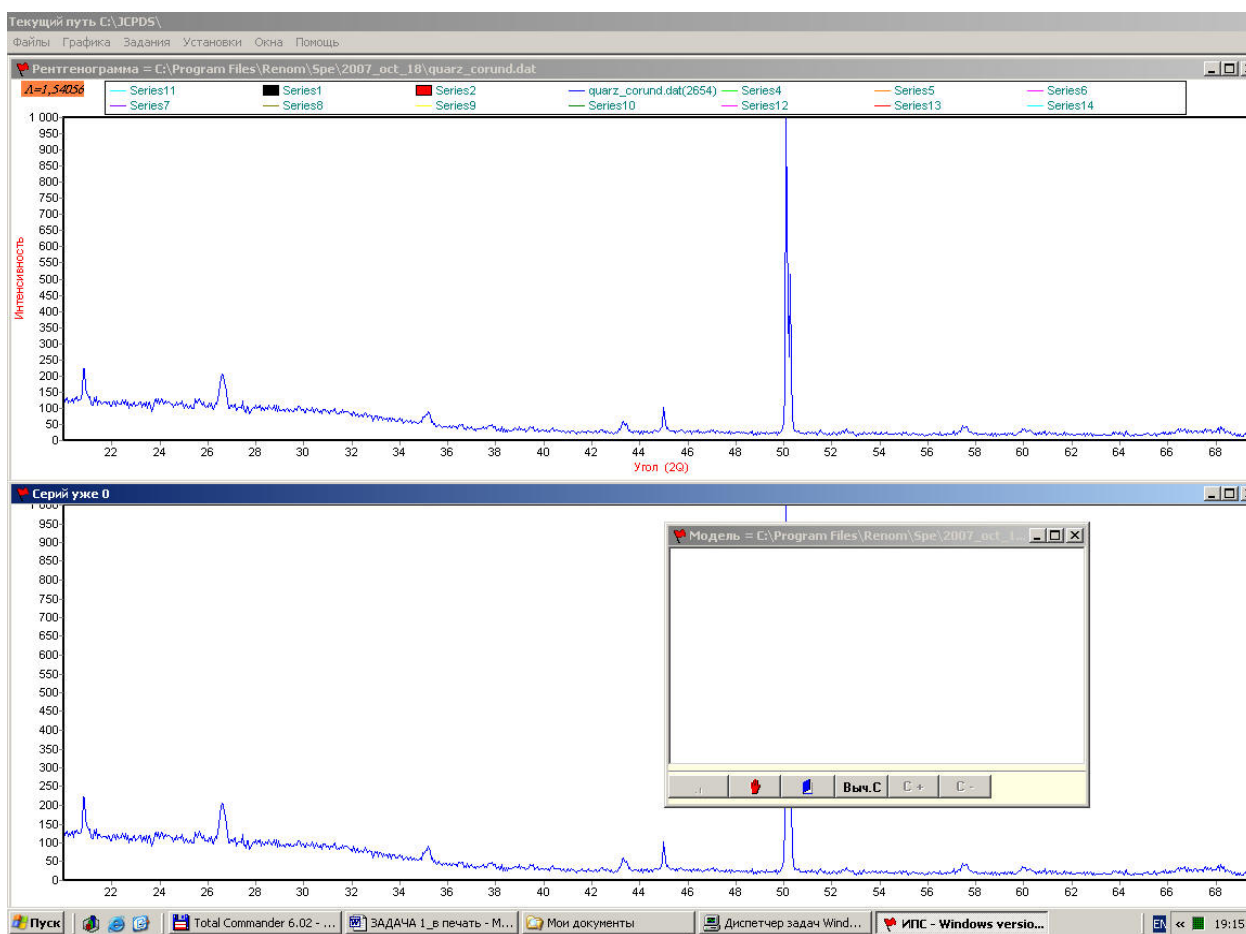


Рис. 4.9. Результат загрузки идентифицируемой дифрактограммы.

1. Для предварительной обработки дифрактограммы использовать меню «Графика» главного окна программы. Выбрав пункт «Предварительная обработка спектров» (рис. 4.10), на экране, на фоне графических окон, появится окно «Обработка спектра» (рис. 4.11), а в окне №1 наряду с дифрактограммой появится ее штрих-спектр – совокупность вертикальных линий черного цвета. Для более четкого восприятия штрих-спектра можно, нажав и повернув колесико мыши, сдвинуть ось ординат вверх.

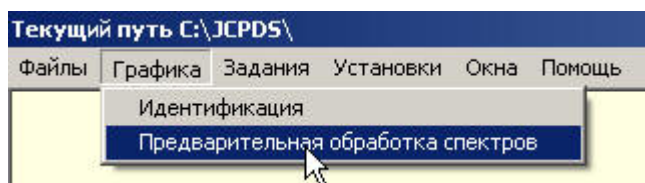


Рис. 4.10. Меню «Графика/Предварительная обработка спектров».

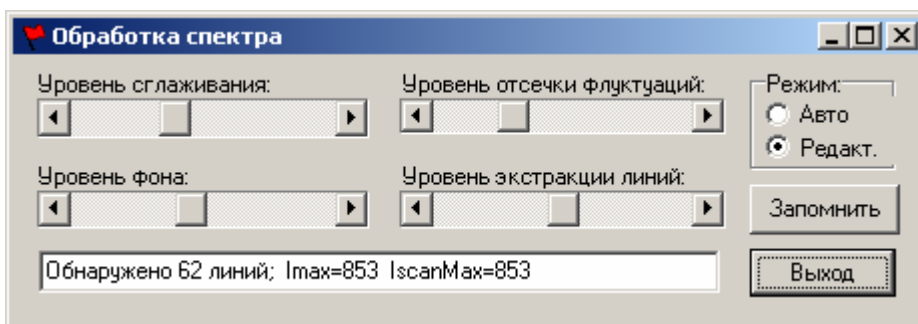


Рис. 4.11. Окно «Обработка спектра».

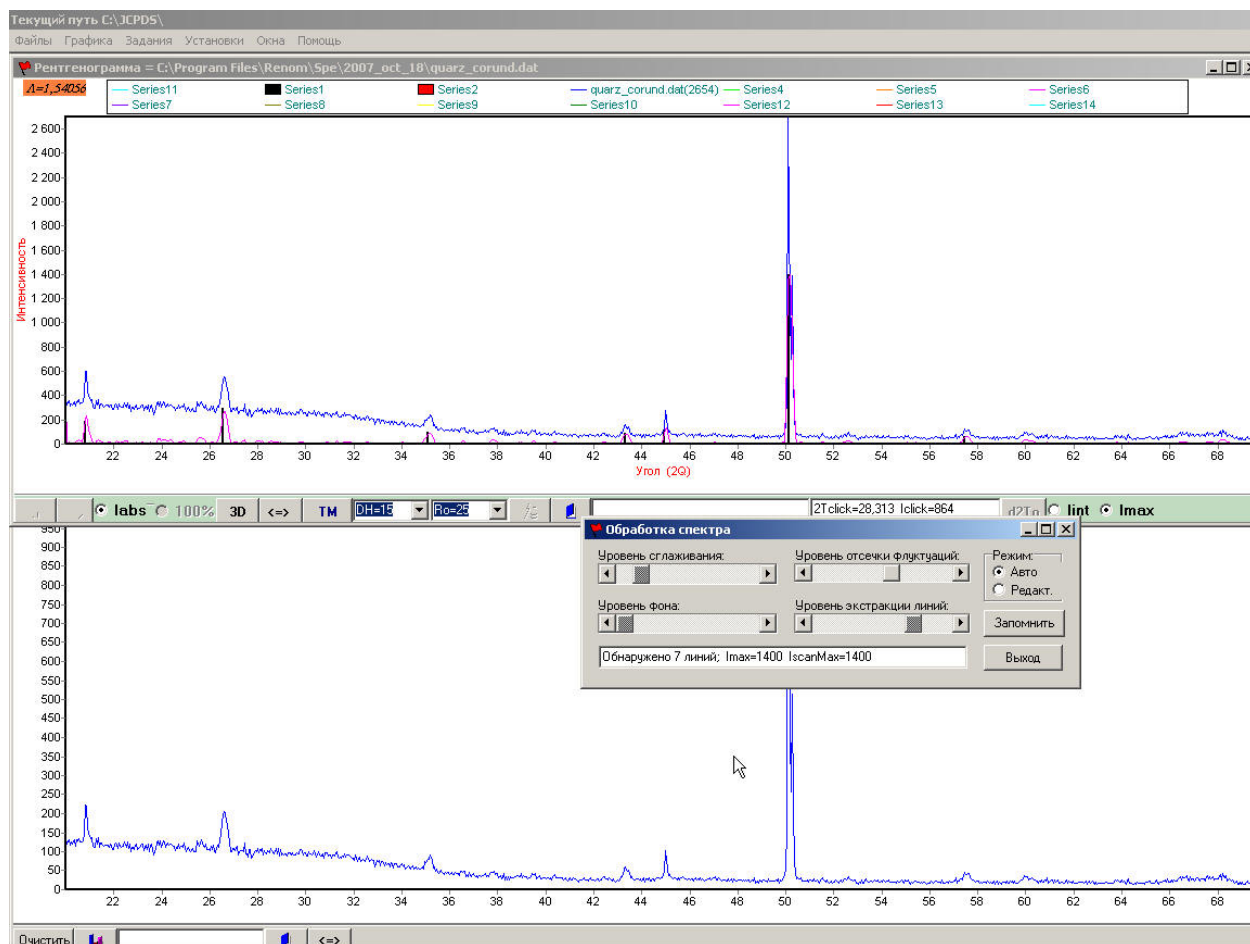


Рис. 4.12. Результат предварительной обработки дифрактограммы.

3. Установить автоматический режим обработки, кликнув мышкой область «Авто». Передвигая нужные полосы скроллинга «Уровень сглаживания» и «Уровень отсечки флуктуаций» в окне «Обработка спектра» (см. рис. 4.11) осуществить необходимое сглаживание исходной дифрактограммы. Передвигая полосу скроллинга «Уровень фона» добиться выче-

та линии фона из дифрактограммы. Результат вычитания изображается в графическом окне №1 красной линией. Передвигая полосу скроллинга «Уровень экстракции линий» получить штрих-спектр дифрактограммы, изображаемый совокупностью черных вертикальных линий (см. рис. 4.12).

4. Если качество штрих-спектра неудовлетворительное, то необходимо либо повторить ее в автоматическом режиме (кликнув с помощью мыши область «Авто») с другими параметрами обработки, либо в режиме редактирования (кликнув область «Редакт.»). В последнем случае, вставляя или убирая штрих-линии двойным щелчком левой клавиши мыши в нужных местах дифрактограммы, добиться нужного результата.
5. Запомнить штрих-спектр, нажав кнопку «Запомнить» в том же окне «Обработка спектра». В результате будет записан файл с тем же именем, что и дифрактограмма, но с расширением **.LIN**, содержащий информацию о штрих-спектре дифрактограммы.
6. Выйти из режима предварительной обработки спектра с помощью кнопки «Выход». После нажатия кнопки «Выход» программа попросит перетворить файл, содержащий дифрактограмму. В результате произойдет загрузка файлов, содержащих как дифрактограмму, так и ее штрих-спектр, а в верхнем графическом окне №1 наряду с дифрактограммой появится штрих-спектр. Наряду с этим на экране появится окно «Результат...» с текстовой таблицей, содержащей информацию о штрих-спектре (см. рис. 4.13).

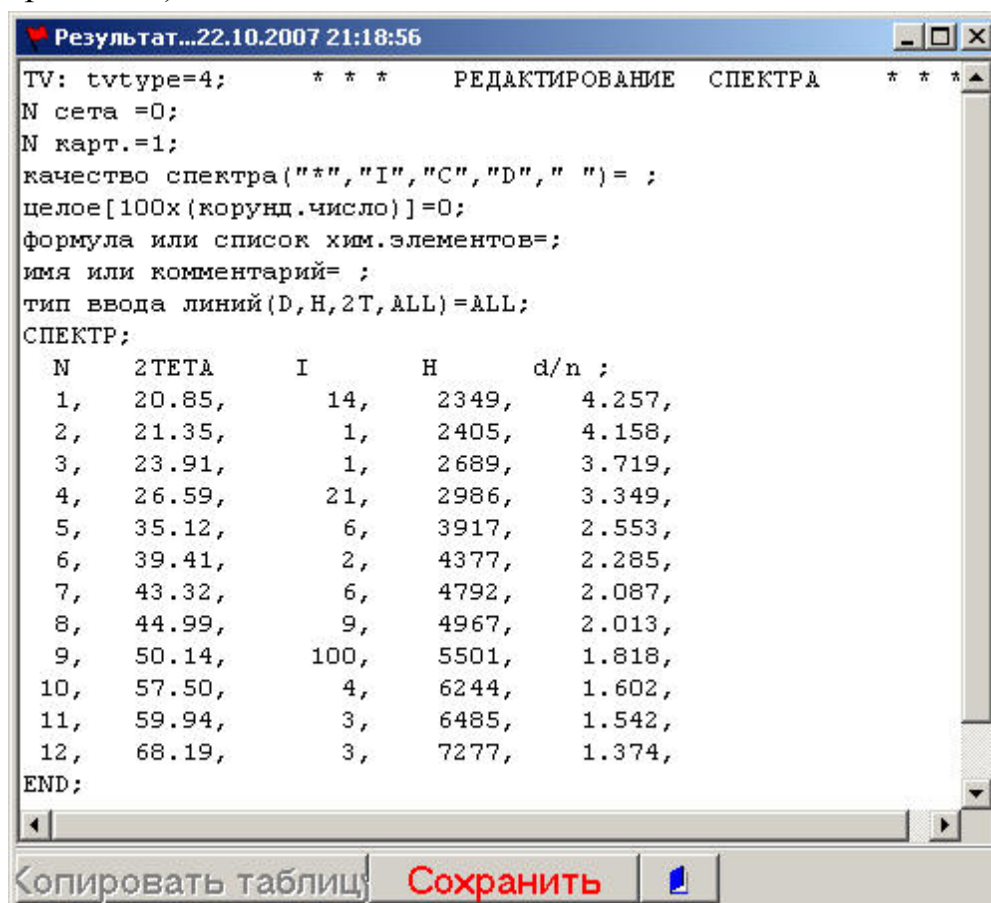


Рис. 4.13. Окно «Результат...» с текстовой, содержащей информацию о штрих-спектре.

## 2.2. Выборка фаз из рентгеновской базы данных

1. Нажатием кнопки «ТМ» (таблица Менделеева) на нижней панели графического окна №1 вызвать окно «Таблица задания элементного состава» (рис. 4.2).
2. Создать нужную выборку фаз путем задания интересующей части БД (окошко выбора в центральной части окна), указания ограничений на их элементный состав (области «Выделение химического состава» и «Область поиска») и/или фрагментов имен фаз и/или фрагментов химических формул (в нижней части окна).
3. По завершении выборки нажать кнопку «Создать» и закрыть окно.

Основным способом создания выборки фаз из рентгеновской базы данных (БД) является указание элементного состава фаз образца на таблице Менделеева в режиме «Выделенные элементы». При необходимости более селективного отбора можно указывать также главные (помеченные красным цветом) и дополнительные (светло-фиолетовым цветом) элементы или обязательные сочетания элементов (синим цветом). Вместо задания основной области поиска можно указывать область запрещенных элементов (желтым цветом). Можно указывать, также, запрещенные сочетания элементов (коричневым).

Имеется два дополнительных варианта создания выборок:

- в режиме «Выборка элементов» – создание вторичной, более селективной выборки, из уже созданной основной выборки; вторичная выборка создается в процессе ФИ, т.е. после нажатия кнопки «Пуск ИПС», расположенной на нижней панели графического окна №1;

- в режиме «Все элементы» – использование в качестве выборки всей БД; для более селективного отбора можно использовать отметки элементов любыми цветами, кроме зеленого (т.к. задание основной области поиска в этом режиме не требуется).

Кнопками «Стирать» и «Очистить» можно удалить отметки с элементов ТМ.

Можно, также, создавать выборки по фрагментам имен фаз и (или) фрагментам хим. формул, записав их в одну или несколько строк внизу окна «Таблица задания элементного состава». При этом каждый фрагмент должен быть заключен в двойные кавычки, например, "Coгund" или "O H" или "H2 O". Каждый фрагмент (аналогично, элементам на ТМ) должен быть помечен нужным цветом, задающим тип поиска.

Если нажать в окне «Таблица задания элементного состава» кнопку «Создать», не отметив цветом никакие элементы или фрагменты, эта кнопка исчезнет. Чтобы она вновь появилась необходимо щелкнуть мышью на любой пустой клетке.

Список выборок, созданных в течение сеанса работы, можно посмотреть, нажав кнопку «Список». В результате появится окно «Список выборок по хим. составу» с соответствующей информацией (рис. 4.14).

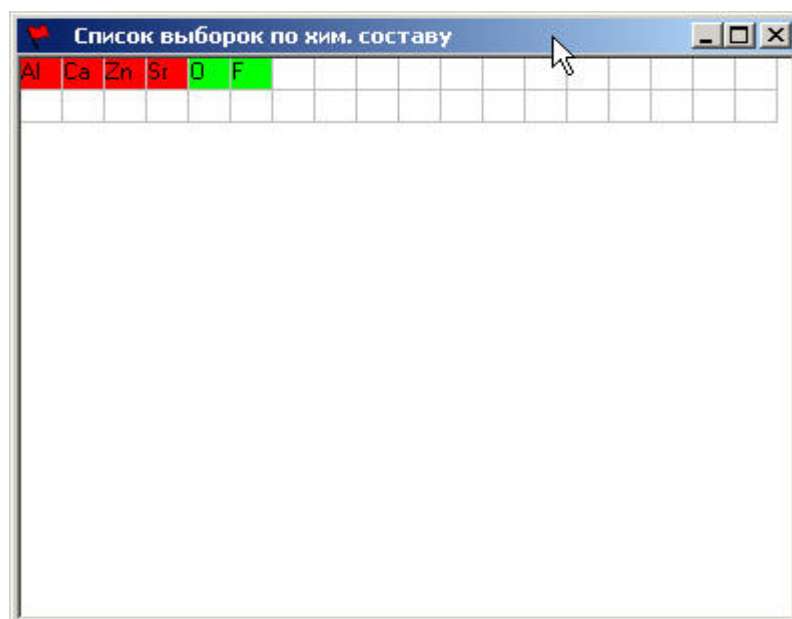


Рис. 4.14. Список выборок в окне «Список выборок по хим. составу».

Состав сделанной основной выборки можно посмотреть, нажав на кнопку «См. фазы». В результате появится окно «Результат...» со списком выбранных фаз (рис. 4.15).

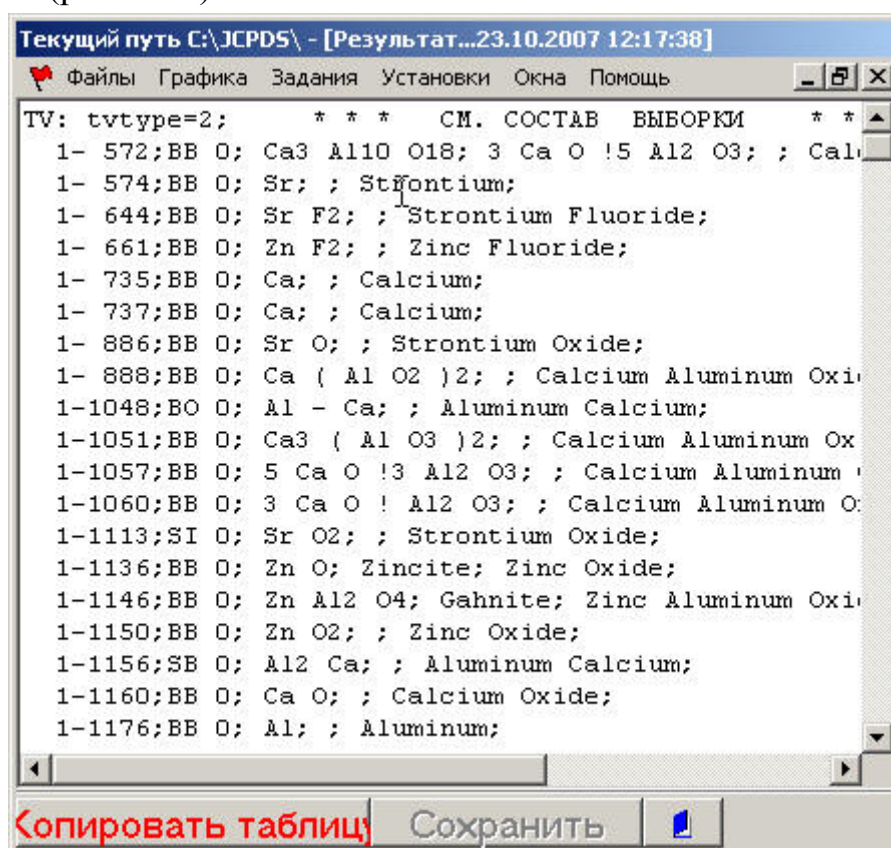


Рис. 4.15. Список выбранных фаз в окне «Результат...».

Полученный список выбранных фаз можно скопировать в таблицу для дальнейшей работы, описанной в п. 4 следующего п. 2.3. Однако в этом случае идентификация фазового состава будет трудоемкой, поскольку, как правило, список фаз из основной выборки очень большой.

В качестве примера на рис. 4.16 приведен вариант задания и результат выборки из рентгеновской базы данных.

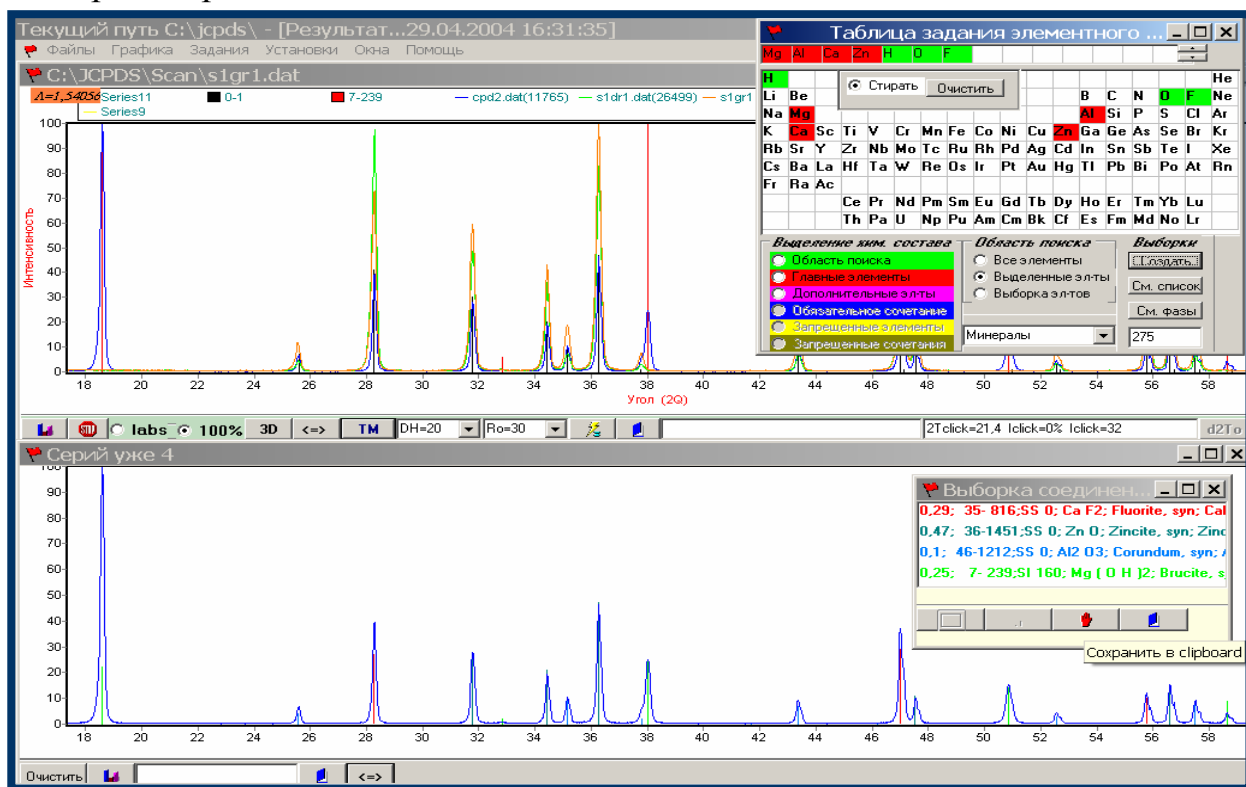


Рис. 4.16. Вариант задания и результат выборки из рентгеновской базы данных.

На рис. 4.16 вверху расположено графическое окно №1 для сравнения рентгеновских спектров, вверху справа – окно «Таблица задания элементного состава» с таблицей Менделеева, внизу – графическое окно №2 для модельного спектра идентифицируемого образца, внизу справа – результат ФИ.

В данном случае в состав выборки эталонных спектров были включены фазы из неорганической части БД, в хим. формулу которых входит хотя бы один из элементов O, F, обязательно в сочетании хотя бы с одним из элементов Al, Si, Na, Ca, Mg (блоки могут состоять из оксидов и фторидов этих элементов), возможно, с добавлением элементов S и/или H.

### 2.3. Идентификация фазового состава

1. Для использования стратегии ФИ "Поиск одновременно по всем линиям дифрактограммы" необходимо щелкнуть курсором на линии фона спектра (на линии фона он принимает вид "+") в верхнем графическом окне и нажать кнопку «Пуск ИПС», расположенного в центре нижней панели графического окна №1, для выполнения запроса на поиск.
2. Для использования стратегии ФИ "Поиск по сильной не идентифицированной линии дифрактограммы" необходимо в верхнем графическом окне щелкнуть курсором по нужной линии (на линии он принимает вид "+"). После щелчка вокруг линии появится голубая рамка. После этого нажать кнопку «Пуск ИПС» для выполнения запроса на поиск. В резуль-

после нажатия кнопки «Пуск ИПС» появится окно «Результат...» с текстовой таблицей соответствия линий (рис. 4.17).

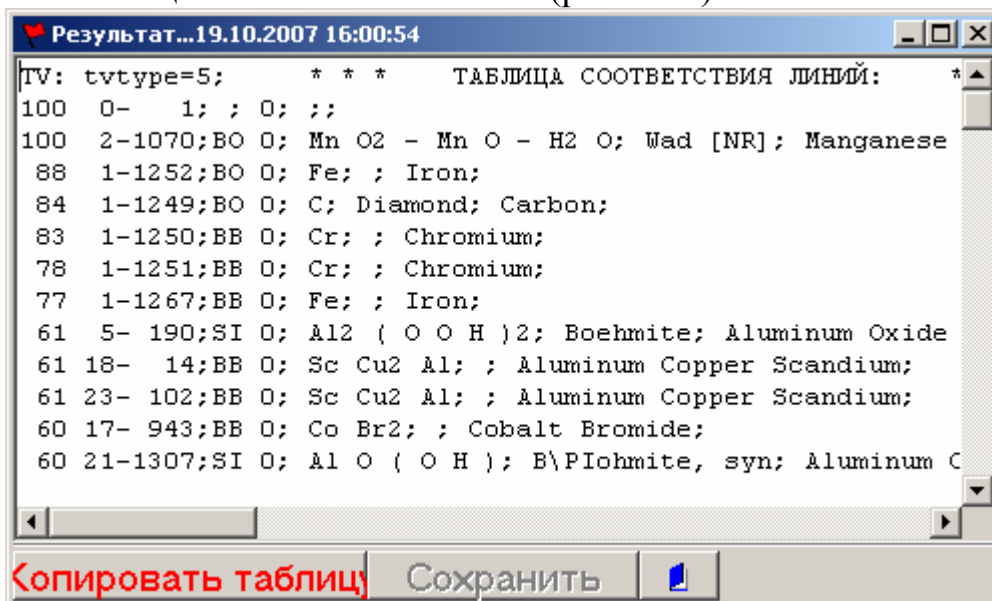


Рис. 4.17. Окно «Результат...» с текстовой таблицей соответствия линий.

- Нажать на кнопку «Копировать таблицу» в окне «Результат...», после чего откроется окно «Выборка соединений» (рис. 4.18).

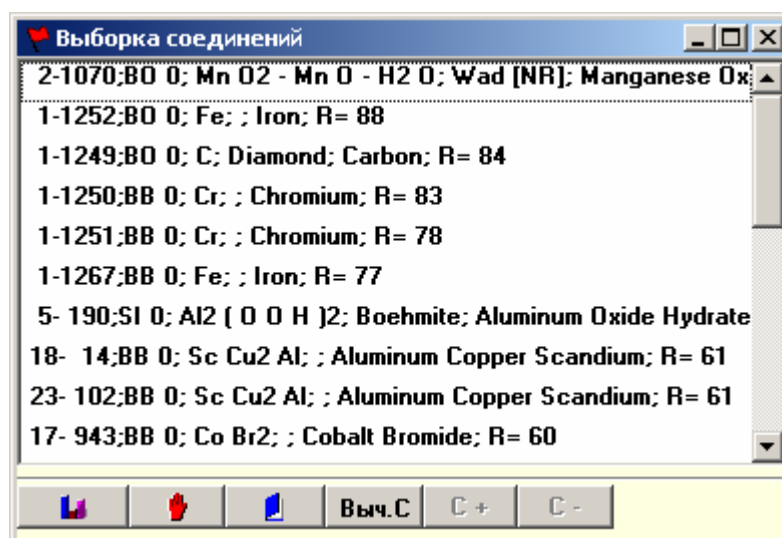


Рис. 4.18. Окно «Выборка соединений».

- Открыть меню «Графика» на верхней панели главного окна программы и выбрать пункт «Идентификация» (рис. 4.19).

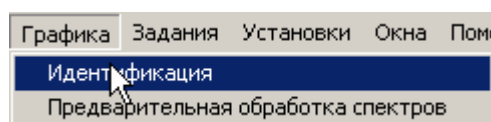


Рис. 4.19. Меню «Графика/Идентификация».

В графическом окне №1 для удобства работы можно перейти в режим просмотра «3D» и воспользоваться колесиком мыши для смещения оси ординат.

5. Щелкнуть мышью в окне «Выборка соединений» на строке с заинтересовавшим эталонным спектром, в результате в окне №1 появиться красный штрих-спектр отмеченного эталона.
6. Щелкнуть курсором по идентифицируемой дифрактограмме синего цвета около выбранной сильной линии эталонного спектра (когда на линии курсор примет вид "+"). В результате вокруг штрих-спектра этой линии появится голубая рамка. Красная линия штрих-спектра выбранного эталонного образца должна попасть внутрь этой голубой рамки. Размеры рамки зависят от значения значения погрешности соответствия линий по положению ДН. При этом для удобства работы можно изменить масштабирование путем выделения курсором выделенной области в направлении от левого верхнего угла к правому нижнему. Возврат производится выделением любой области на графике в обратном направлении (рис. 4.20).

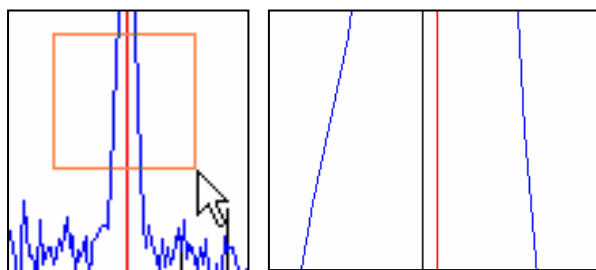


Рис. 4.20. Масштабирование выделенной области дифрактограммы.

7. Если все (или большинство интенсивных) линии красного эталонного штрих-спектра соответствуют экспериментальному, т.е. находятся внутри голубых рамок, то перенести этот штрих-спектр в нижнее графическое окно №2 для включения его в модельный спектр нажатием кнопки «Добавить в график 2», расположенной в левом нижнем углу окна «Выборка соединений». При этом в окне «Модель» появится запись соответствующей выбранной фазы (рис. 4.21).

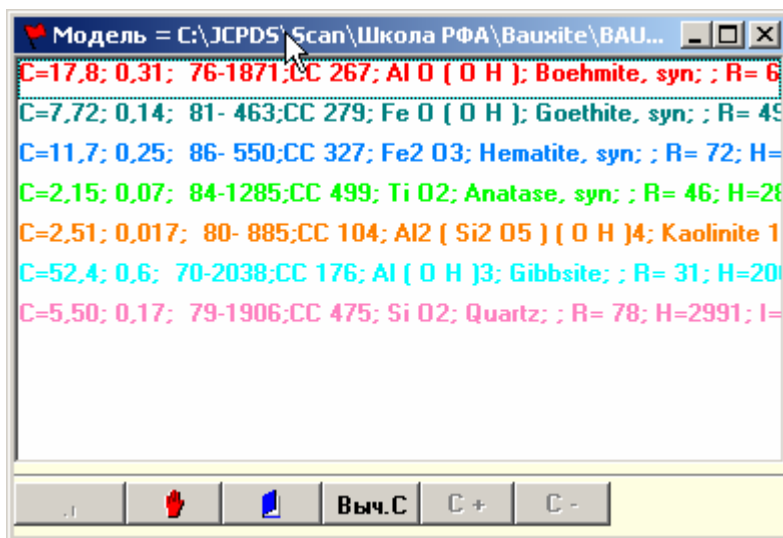


Рис. 4.21. Окно «Модель».

8. Прodelать аналогичные действия со всеми интересующими эталонными спектрами из основной выборки (переход между выбранными и эталонными спектрами производится путем нажатия курсором на любую область второго и первого графического окна соответственно).
9. Если не найдена "истинная" фаза, штрих-спектр которой содержится в дифрактограмме, то необходимо уменьшить значение порогового критерия  $R_0$ , а если это не поможет, увеличить значение погрешности соответствия линий по положению  $DH$ , воспользовавшись соответствующими кнопками внизу графического окна №1 (Рис. 4.22).

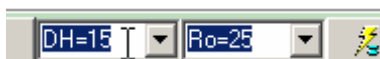


Рис. 4.22. Кнопки изменения попрогового критерия  $R_0$  и погрешности соответствия линий по положению.

Примечание.  $DH$  задается в шкале «Н»:

$$H = [10\ 000/d], \text{ где } d \text{ – межплоскостное расстояние.}$$

Примечание. Нажатием и движением по часовой стрелке левой кнопки мыши можно увеличить любой фрагмент дифрактограммы; возврат в исходное состояние – кнопка «<=>» или движение мыши против часовой стрелки; приведение к общему масштабу в другом графическом окне - такой же кнопкой «<=>».

## 2.4. Оценка относительного содержания фаз и элементного состава

1. Оценка относительного содержание фаз и элементного состава производится нажатием кнопки «Выч.С» в окне «Модель». После нажатия на эту кнопку появится окошко с результатами такой оценки (рис. 4.23). В левом столбце окна появляются вычисленные по "Корундовые числа" (см. п. I.2.2) концентрации фаз (в % масс.), в нижней строке – количественный элементный состав образца, вычисленный из концентрации фаз.




Рис. 4.23. Результат оценки относительного содержания фаз и элементного состава в окне «Модель».

Для повышения точности КРФА есть возможность подгонки количественного фазового состава под известный количественный элементный состав (определенный, например, методом РСФА). Для этого нужно выделить курсором строку с нужной фазой, затем кнопками «С+» и «С-» повысить или понизить содержание эталонного спектра фазы в модели, и, наконец, повторно нажав "Выч.С", пересчитать концентрации фаз и элементов и сравнить последние с известным элементным составом. Тем же способом можно точнее подобрать соответствие относительных интенсивностей штрих-спектров эталонов экспериментально полученной дифрактограмме в графическом окне №2.

### 3. Оформление результатов работы

Оформление результатов работы необходимо проводить в текстовом редакторе Microsoft Word, который желательно запустить с началом обработки экспериментальной дифрактограммы программой **IPS6\_1.exe**.

Создаваемый файл отчета должен содержать в себе фамилию, имя и отчество студента, название задачи, название основных этапов работы. В процессе работы на каждом из этапов необходимо перенести содержимое графических и текстовых окон, содержащих значимую с точки зрения студента информацию в файл отчета с помощью кнопки «Сохранить в clipboard» , расположенной на нижней панели окон. Это могут быть текстовые окна «Результат...», «Выборка соединений», «Модель», а также графические окна №1 и №2. В конце работы сформулировать основной результат.

## ПРИНЯТЫЕ В ТЕКСТЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- КРФА** – количественный рентгенофазовый анализ,  
**РФА** – рентгенфлуоресцентный анализ,  
**РСА** – рентгеноструктурный анализ,  
**СУР** – спектрометр универсальный рентгеновский,  
**ФИ** – фазовая идентификация,  
**ИПС ФИ** – информационно-поисковая система рентгенофазовой идентификации,
- БВ** – блокировка по воде,  
**БД** – база данных,  
**БДР** – блок детектирования рентгеновский,  
**БК** – блок коллимации,  
**IBM PC** – персональный компьютер,  
**ПК** – программный комплекс,  
**ЮС** – юстировочный стол.

