

Rentgenska strukturna analiza površinske plasti jekla

UDK: 539.26:548.736
ASM/SLA: M22g

Ferdo Grešovnik

Opisane so meritve in računski obdelava podatkov za določitev vsebnosti kristalizirane faze v različnih globinah vzorca. Določeno je bilo spreminjanje koncentracije faze γ v površinski plasti brušenega vzorca jekla Č 4150 (OCR 12), ki je bilo kaljeno s temperaturo 980 °C.

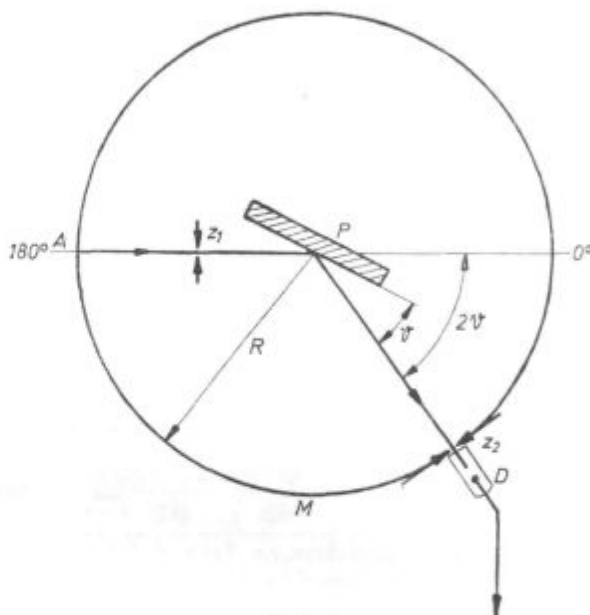
1. UVOD

Z nekaterimi načini obdelave jekla, npr. z brušenjem, indukcijskim kaljenjem, termokemično obdelavo povzročimo, da se fazna sestava površinske plasti močno spreminja z globino. S tem dobi jeklen izdelek kombinacijo lastnosti, ki odločilno vplivajo na njegovo uporabnost. Iz meritev fazne sestave površinske plasti obdelovanca je mogoče tudi sklepati, ali je bila tehnologija obdelave pravilna ali ne. Pri jeklih je že osnovna masa pogosto zastopana z dvema fazama: α , ki ima telesno centrirano kubično kristalno mrežo, in γ , ki ima ploskovno centrirano kubično kristalno mrežo. Ugodna metoda za določitev deleža teh dveh faz je rentgenska strukturna analiza. Ta analiza zajema pri jeklu v glavnem le površinsko plast z debelino reda velikosti 10^{-5} m, konkretna vrednost tega podatka je odvisna od valovne dolžine uporabljene rentgenske svetlobe.

2. MERILNA METODIKA

Pri rentgenski strukturni analizi je ploščina neke uklonske črte na rentgenogramu sorazmerna energijskemu toku P'' sipane rentgenske svetlobe na enoto dolžine pripadajočega Debye-Scherrerjevega obroča¹. Sorazmernostni koeficient K je odvisen od geometrijske izvedbe in opreme difraktometra, izkoristka detektorja in elektronske obdelave napetostnih sunkov iz detektorja. Za določen tip mrežnih ravnin faze γ je pri simetričnem prehodu rentgenske svetlobe (sl. 1) P'' enak²

$$P'' = j_0 \frac{(2a)^2 p \lambda^3}{32\pi v_\gamma^2 R} \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta} |S \cdot F_\gamma|^2 e^{-2W} \cdot \int_0^t e^{-\mu \frac{2x}{\sin \vartheta}} c_\gamma(x) \frac{S dx}{\sin \vartheta} \quad (1)$$



Slika 1

Pot curka rentgenske svetlobe pri uklonu na polkristalnem vzorcu

Fig. 1

Jet course of X-rays in diffraction on a polycrystalline sample

j_0 je gostota energijskega toka vpadajočega curka rentgenske svetlobe z valovno dolžino λ , a je klasični polmer elektrona, p je število vseh kombinacij Millerjevih indeksov, ki pripadajo istemu tipu mrežnih ravnin, v_γ je volumen osnovne celice faze γ , $S \cdot F_\gamma$ je strukturni faktor, e^{-2W} je Debye-Wallerjev temperaturni faktor, S je prečni presek vpadajočega curka rentgenske svetlobe, μ je linearni absorpcijski koeficient za uporabljeno rentgensko svetlobo v preizkušancu, $c_\gamma(x)$ je volumska koncentracija faze γ v globini x , t je debelina preizkušanca. Večinoma lahko domnevamo, da je ta debelina neskončno velika. Ostale oznake so razvidne iz slike 1. Če integrand enačbe (1) množimo in delimo z 2μ , nato pa nesemo $\frac{S}{2\mu}$ pred integralni znak, ostane v integrandu poleg $c_\gamma(x)$ še porazdelitvena funkcija

$$w(x, \vartheta) = e^{-\frac{2\mu}{\sin \vartheta} x} \frac{2\mu}{\sin \vartheta} \quad (2)$$

ki je normirana takole

$$\int_0^{\infty} w(x, \vartheta) dx = 1 \quad (3)$$

Iz tega je razvidno, da pri rentgenski strukturni analizi vedno določamo povprečno vsebnost določene faze po porazdelitvi (2), torej

$$\bar{c}_\gamma(\vartheta) = \int_0^{\infty} w(x, \vartheta) c_\gamma(x) dx. \quad (4)$$

V splošnem bomo določili tudi drugačno vsebnost neke faze, če merimo sipanje rentgenske svetlobe na drugem tipu mrežnih ravnin, t. j. pri drugačnem kotu ϑ .

Kako določiti vsebnost neke faze v različnih globinah vzorca? Ponujata se dve možnosti:

I. S postopkom, ki ne spremeni fazne sestave okoliškega materiala, posnemamo tanke plasti vzorca in merimo povprečno vsebnost preiskovane faze v različnih globinah, npr.

$$\bar{c}_\gamma(\vartheta, \xi) = \int_{\xi}^{\infty} w(x - \xi, \vartheta) c_\gamma(x) dx \quad (5)$$

ξ je skupna debelina že posnetega materiala. Ugodna metoda za posnemanje tankih plasti jekla je elektrolitsko odtapljanje.

Z odvajanjem enačbe (5) po ξ in po ureditvi dobimo

$$c_\gamma(\xi) = \bar{c}_\gamma(\vartheta, \xi) - \frac{\sin \vartheta}{2\mu} \frac{\partial \bar{c}_\gamma(\vartheta, \xi)}{\partial \xi} \quad (6)$$

II. Vsebnost preiskovane faze določimo večkrat na nespremenjenem vzorcu, in sicer tako, da upoštevamo reflekse na različnih tipih mrežnih ravnin prizadete faze, torej pri različnih kotih ϑ . S tem imamo pri vsaki meritvi drugačno porazdelitveno funkcijo (2). Če za odvisnost vsebnosti preiskovane faze od globine, npr. $c_\gamma(x)$ privzamemo kakšno enostavno funkcijo, je mogoče z upoštevanjem izmerjenih vsebnosti faze γ z reševanjem sistema enačb izračunati neznane konstante v funkciji $c_\gamma = c_\gamma(x)$. Postopek si oglejmo na primeru funkcijske odvisnosti:

$$c_\gamma(x) = c_{\gamma\infty} + (c_{\gamma 0} - c_{\gamma\infty}) e^{-\lambda x} \quad (7)$$

Pri tem je $c_{\gamma 0}$ koncentracija faze γ na površini vzorca, $c_{\gamma\infty}$ pa v veliki globini.

Če enačbo (7) vstavimo v (4), dobimo

$$\bar{c}_\gamma(\vartheta_1) = c_{\gamma\infty} + (c_{\gamma 0} - c_{\gamma\infty}) \frac{\mu(\vartheta_1)}{\mu(\vartheta_1) + \lambda} \quad (8)$$

Z $\mu(\vartheta_1)$ smo označili izraz

$$\mu(\vartheta_1) = \frac{2\mu}{\sin \vartheta_1} \quad (9)$$

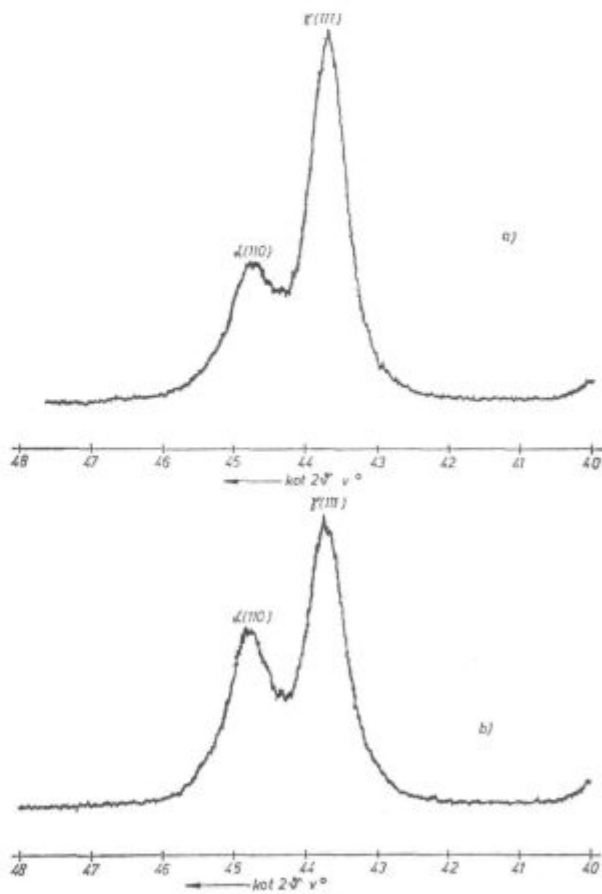
Analogni enačbi, kot je (8), lahko zapišemo še za izmerjeni koncentraciji faze γ z upoštevanjem refleksov na fazi γ pri kotih ϑ_2 in ϑ_3 . Tako dobimo tri enačbe in tri neznanke: $c_{\gamma 0}$, $c_{\gamma\infty}$ in λ .

Ta, druga metoda je uspešna le, če je orientacijska porazdelitev kristalnih zrn v vzorcu idealno

izotropna. Pomagamo si lahko tudi tako, da posnamemo reflekse, ki pripadajo preiskovani fazi, z različnimi rentgenskimi cevmi. Izraz (9) je namreč odvisen tudi od valovne dolžine uporabljene rentgenske svetlobe.

3. IZVEDBA MERITEV IN REZULTATI

Za preizkusni material smo izbrali jeklo Č. 4150 (OCR 12), ki je bilo po plastični predelavi v vročem kaljeno s temperature 980 °C v olju. Vzorec je bil pred meritvami zbrusen z brusilno ploščo in je imel dimenzije 18 mm × 15 mm × 10 mm. Potek koncentracije faze γ z globino smo najprej določili z metodo I. V ta namen smo na večji ploskvi vzorca elektrokemično posnemali tanke plasti materiala. Za elektrolit smo uporabili 3 % raztopino KBr v vodi. Odtapljanje je potekalo galvanostatsko pri toku 1 A, v enem koraku je trajalo 10 s. Z nabojem 10 As smo v povprečju otopili 2,14 mg materiala. Po vsakem odtapljanju smo vzorec v vodi izpostavili še ultrazvočnemu valovanju, ki je



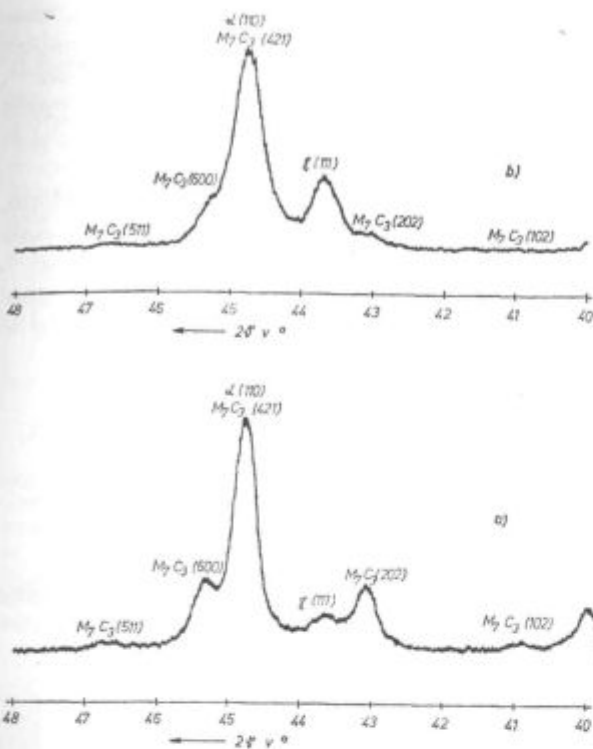
Slika 2

Rentgenogram kaljenega jekla Č. 4150

- a) takoj po brušenju
b) po posnetju 1,4 μm debele plasti

Fig. 2

- X-ray diffractogram of quenched Č. 4150 steel
a. just after grinding
b. after broaching 1.4 μm thick layer



Slika 3

Izmerjena volumska koncentracija faze gama v odvisnosti od globine; jeklo Č. 4150 po kaljenju in brušenju

Fig. 3

Measured volume concentration of gamma phase depending on the depth; C. 4150 steel after quenching and grinding

posnelo neraztopljena kristalna zrna. V povprečju se je s tem v vsakem koraku zmanjšala masa vzorca še za 0,79 mg. V celoti smo torej v enem koraku posneli 2,93 mg materiala, kar predstavlja 1,4 μm debelo plast z gostoto 7,8 g/cm³.

Po vsakokratnem posnetju plasti s prej omenjeno debelino smo z rentgensko strukturno analizo določili koncentracijo faze γ, to je \bar{c}_γ (θ, ξ). Pri tem smo uporabili metodo direktne primerjave črt α (110) in γ (111). Privzeli smo, da je koncentracija karbidov 10 %. Za snemanje rentnogramov smo uporabili rentgensko cev z anodo iz bakra. Valovna dolžina karakteristične črte K_{α1} je 0,15405 nm. Masni absorpcijski koeficient za to rentgensko svetlobo v železu je 308,1 cm²/g³, linearni absorpcijski koeficient je torej 0,2403 μm⁻¹. Črta γ (111) nastopa pri kotu 2θ = 43,7°, črta α (110) pa pri kotu 2θ = 44,75°. Porazdelitveni funkciji (2) sta za ta dva refleksa skoraj enaki. Slika 2 kaže, kako se spremenita omenjena refleksa, če posnamemo prvo 1,4 μm debelo plast jekla. Slika 3 kaže, kako se spreminja eksperimentalno določena koncentracija \bar{c}_γ z globino (točke ○).

Takoj opazimo, da bi bilo mogoče eksperimentalno določeno odvisnost dokaj dobro aproksimirati z eksponentno funkcijo

$$\bar{c}_\gamma(x) = c_{\gamma\infty} + (\bar{c}_{\gamma 0} - c_{\gamma\infty}) e^{-\lambda x} \quad (10)$$

Tu smo že upoštevali, da je $c_{\gamma\infty} = \bar{c}_{\gamma\infty}$, kar je razvidno iz (6). To veličino smo določili tako, da smo vzeli aritmetično srednjo vrednost desetih izmerjenih vsebnosti faze γ v največjih globinah. Preostali dve konstanti ($\bar{c}_{\gamma 0}$ in λ) v enačbi (10) smo določili iz izmerjenih točk na sliki 3 z metodo najmanjših kvadratov. V ta namen smo vpeljali nove oznake

$$\ln(\bar{c}_\gamma(x) - c_{\gamma\infty}) = y$$

$$\ln(\bar{c}_{\gamma 0} - c_{\gamma\infty}) = n$$

in se enačba (10) zapiše

$$y = -\lambda x + n \quad (11)$$

Pri metodi najmanjših kvadratov zahtevamo minimum funkcije

$$z(\lambda, n) = \sum_{i=1}^N (y_i + \lambda x_i - n)^2$$

N je število točk na sliki 3. Biti mora

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial z}{\partial \lambda} &= \sum_{i=1}^N 2(y_i + \lambda x_i - n) x_i = 0 \\ \frac{\partial z}{\partial n} &= \sum_{i=1}^N 2(y_i + \lambda x_i - n) (-1) = 0 \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Iz sistema linearnih enačb (12) dobimo rešitvi

$$\lambda = \frac{\begin{vmatrix} \sum_{i=1}^N x_i & \sum_{i=1}^N x_i y_i \\ \sum_{i=1}^N 1 & \sum_{i=1}^N y_i \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \sum_{i=1}^N x_i & -\sum_{i=1}^N x_i^2 \\ \sum_{i=1}^N 1 & -\sum_{i=1}^N x_i \end{vmatrix}} = 0,13 \mu\text{m}^{-1} \text{ in}$$

$$n = \frac{\begin{vmatrix} \sum_{i=1}^N x_i y_i & -\sum_{i=1}^N x_i^2 \\ \sum_{i=1}^N y_i & -\sum_{i=1}^N x_i \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \sum_{i=1}^N x_i & -\sum_{i=1}^N x_i^2 \\ \sum_{i=1}^N 1 & -\sum_{i=1}^N x_i \end{vmatrix}}, \text{ od tod pa } \bar{c}_{\gamma 0} = 61,4 \%$$

ker je bilo $c_{\gamma\infty} = 24,2 \%$. Vse izračune smo opravili z računalnikom HP 97.

Graf funkcije (10) je prav tako narisana na sliki 3.

Na osnovi enačbe (6) izračunamo še pravo lokalno koncentracijo faze γ:

$$c_\gamma(x) = c_{\gamma\infty} + (\bar{c}_{\gamma 0} - c_{\gamma\infty}) \left(1 + \frac{\lambda}{\mu(\theta_1)} \right) e^{-\lambda x} \quad (13)$$

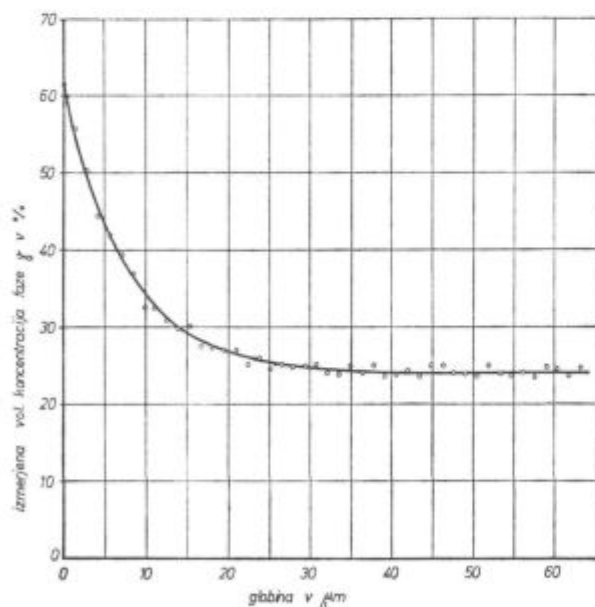
Ker je μ(θ₁) za refleks γ (111) enak 1,29 μm⁻¹, je prava koncentracija faze γ na površini enaka $c_{\gamma 0} = 65,2 \%$.

Da bi potrdili potrebo po ultrazvočnem »čiščenju« površine vzorca po vsakem elektrokemičnem odtapljanju jekla, smo naredili še poskus:

Z nabojem 200 As smo otopili 42,7 mg materiala in takoj posneli rentgenogram (sl. 4a). Nato smo ultrazvočno odstranili še 15,8 mg materiala in ponovno posneli rentgenogram v istem kotnem območju (sl. 4b). Pred ultrazvočnim »čiščenjem« prevladujejo uklonske črte karbida M_7C_3 , po »čiščenju« pa uklonske črte obeh faz osnovne mase.

Potek koncentracije faze γ z globino smo poskusili določiti tudi z metodo II. V ta namen smo z rentgensko svetlobo, ki jo daje rentgenska cev z bakreno anodo, posneli reflekse na naslednjih tipih mrežnih ravnin faze γ : (111), (200), (220) in (311). Vzorec je bil enak, kot je že opisano, seveda pa je bil samo zbrušen. Takoj smo opazili, da vzorec nima idealno izotropne orientacijske porazdelitve kristalnih zrn, saj smo z metodo ene črte² ugotovili, da dobimo z upoštevanjem uklonske črte γ (311) malo večjo koncentracijo faze γ kot z upoštevanjem črte γ (220), biti pa bi moralo ravno nasprotno, saj leži uklonska črta γ (311) pri večjem kotu 2θ kot črta γ (220). Zaradi tega smo uporabili tri različne rentgenske cevi:

a) z bakrovo anodo; karakteristični parametri so bili že navedeni. Upoštevali smo črti γ (111) in α (110); $\mu(\theta_1) = 1,29 \mu\text{m}^{-1}$, $\bar{c}_\gamma(\theta_1) = 61,4 \%$



Slika 4
Rentgenogram kaljenega jekla Č. 4150
a) takoj po elektronskem odtapljanju
b) po ultrazvočnem čiščenju

Fig. 4
X-ray diffractogram of quenched Č. 4150 steel
a. just after electrolytic dissolution
b. after ultrasonic cleaning

b) s kobaltovo anodo; $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 0,17889 \text{ nm}$, masni absorpcijski koeficient v železu je $58,6 \text{ cm}^2/\text{g}^3$, linearni absorpcijski koeficient je $0,0457 \mu\text{m}^{-1}$. Upoštevali smo črti γ (111) in α (110), ki nastopata pri kotih $2\theta = 50,9^\circ$ in $2\theta = 52,3^\circ$; $\mu(\theta_2) = 0,21 \mu\text{m}^{-1}$, $\bar{c}_\gamma(\theta_2) = 49,8 \%$

c) z molibdensko anodo; $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 0,07093 \text{ nm}$, masni absorpcijski koeficient v železu je $39,3 \text{ cm}^2/\text{g}^3$, linearni absorpcijski koeficient je $0,0307 \mu\text{m}^{-1}$. Upoštevali smo črti γ (220) in α (200), ki nastopata pri kotih $2\theta = 32,4^\circ$ in $2\theta = 28,7^\circ$; $\mu(\theta_3) = 0,22 \mu\text{m}^{-1}$, $\bar{c}_\gamma(\theta_3) = 50,3 \%$.

Iz (8) dobimo sistem enačb

$$\bar{c}_\gamma(\theta_i) \mu(\theta_i) = -\bar{c}_\gamma(\theta_i) \lambda + c_{\gamma 0} \mu(\theta_i) + c_{\gamma \infty} \lambda, \quad i = 1 \text{ do } 3$$

ki ima rešitve

$$\lambda = 0,07 \mu\text{m}^{-1}, \quad c_{\gamma 0} = 62,7 \%, \quad c_{\gamma \infty} = 37,4 \%$$

Pripomniti je treba, da so v teh rešitvah možne napake, saj pri izračunu odštevamo približno enake veličine.

4. SKLEPI

Pri brušenju jekla se tanka površinska plast močno segreje in se zaradi tega spremeni fazna sestava. Potek vsebnosti faze γ z globino je z rentgensko struktarno analizo mogoče določiti z dvema metodama. Prva je dolgotrajna in zahteva mnogo skrbnega eksperimentalnega dela. Druga je hitrejša, na razpolago pa moramo imeti več rentgenskih cevi z različnimi anodami. Rezultati pri drugi metodi niso posebno natančni.

Kadar želimo ugotoviti fazno sestavo jekla, ki je bilo predhodno brušeno, samo v večjih globinah, je treba površinsko plast odstraniti; najbolje je, da jo elektrolitsko raztopimo. Na vsak cm^2 površine je treba pri tem dovesti vsaj 100 As naboja. Površino je treba pri jeklih, ki vsebujejo več karbidov, pred rentgensko analizo »očistiti« z ultrazvočnim valovanjem.

Kadar uporabljamo pri strukturi analizi rentgensko svetlobo, ki se v jeklu manj absorbira, je vpliv spremenjene fazne sestave površinske plasti na rezultate analize manjši.

Literatura

1. A. Taylor: X-Ray metallography John Wiley & Sons, Inc., New York in London 1961.
2. J. Rodič s sodelavci: Raziskave ledeburitnih orodnih jekel (F. Grešovnik: Rentgenske preiskave), naloga MI 237, Ljubljana 1974.
3. R. Theisen in D. Vollath: Tabellen der Massenschwächungskoeffizienten von Röntgenstrahlen, Verlag Stahleisen M. B. H., Düsseldorf 1967.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Röntgenographischen Strukturanalyse wird der durchschnittliche Gehalt einer bestimmten kristallisierten Phase nach der Verteilungsfunktion gemessen, die eine Folge der Absorption der Röntgenstrahlung in der Probe ist. Die örtliche Konzentration der untersuchten Phase in verschiedenen Tiefen der Oberflächenschicht kann nach zwei Methoden bestimmt werden. Nach der ersten werden ganz dünne Schichten der Probe abgenommen und die Röntgenogramme unter immer gleichen

Bedingungen aufgenommen. Nach der zweiten Methode bleibt die Probe unverändert, mehrere Röntgenogramme müssen bei verschiedenen Bedingungen aufgenommen werden. Die beiden Methoden werden am Beispiel der Bestimmung der γ Phase in verschiedenen Tiefen einer gehärteten Probe des Stahles C.415 (OCR 12) gezeigt, welche vor den Messungen geschliffen worden ist. Es wird auf die Möglichkeit der Fehler bei den Messergebnissen gedeutet.

SUMMARY

In X-ray structural analysis the mean content of a certain crystalline phase is determined by the distribution curve as consequence of absorption of X-rays in the sample. The local concentration of the investigated phase in the various depths of the surface layer can be determined by two methods. By the first method thin layers of the sample are broached, and X-ray diffractograms are taken always at the same conditions. According to the

second method, the sample remains intact but numerous X-ray diffractograms must be taken at varied conditions. Both methods are illustrated with the case of determining γ phase content in various depths of quenched C.4150 (OCR 12) steel which was ground before measurements. Attention is given to possible errors in the measured results.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При выполнении рентгеноструктурного анализа измеряется наклонное содержание определенной кристаллической фазы по распределительной функции, которая представляет собой результат абсорбции рентгеновских лучей в образце. Локальную концентрацию исследованной фазы в различных глубинах поверхностного слоя образца можно определить с применением двух методов. При первом методе снимаем тонкие слои образца и, всегда при

одних и тех же условиях, выполняем намеченные рентгено съемки. При втором способе остается образец неизменный, надо лишь при различных условиях сделать побольше рентгено съемок.

Оба метода приведены на примере определения содержания фазы γ в различных глубинах закаленного образца стали С. 4150 (OCR 12), отшлифованного до выполнения измерений.