

POLITECHNIKA LUBELSKA
WYDZIAŁ MECHANICZNY
KATEDRA INŻYNIERII
MATERIAŁOWEJ

Laboratorium
Inżynierii
Materiałowej

21. RENTGENOWSKA ANALIZA STRUKTURALNA

21.1. Charakterystyka widma rentgenowskiego

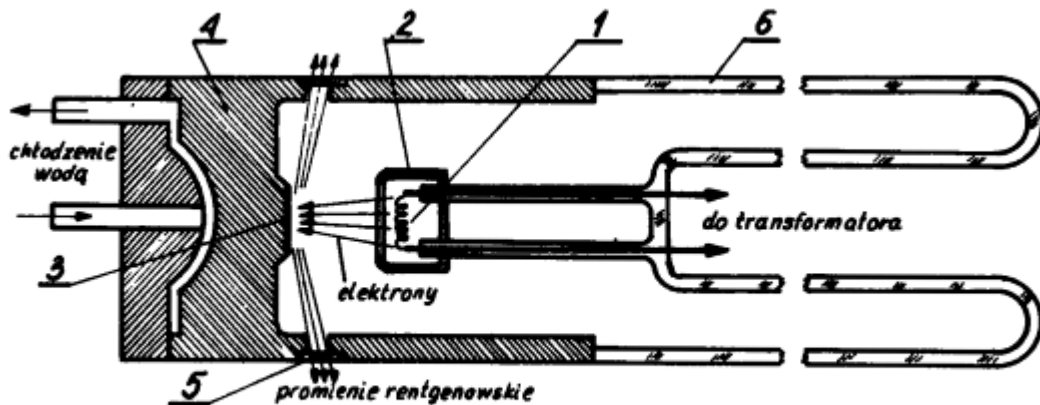
Promieniowanie rentgenowskie jest promieniowaniem elektromagnetycznym obejmującym obszar między promieniowaniem γ i nadfioletem, w przybliżonych granicach długości fal 10^{-12} – 10^{-8} m. Jednostką używaną w obszarze promieni rentgenowskich jest angstrom \AA . Promienie rentgenowskie stosowane w analizie strukturalnej mają długość fali w granicach $0,5$ – $2,5 \text{\AA}$ ($0,05$ – $0,25 \text{ nm}$).

21.1.1. Otrzymywanie promieni rentgenowskich

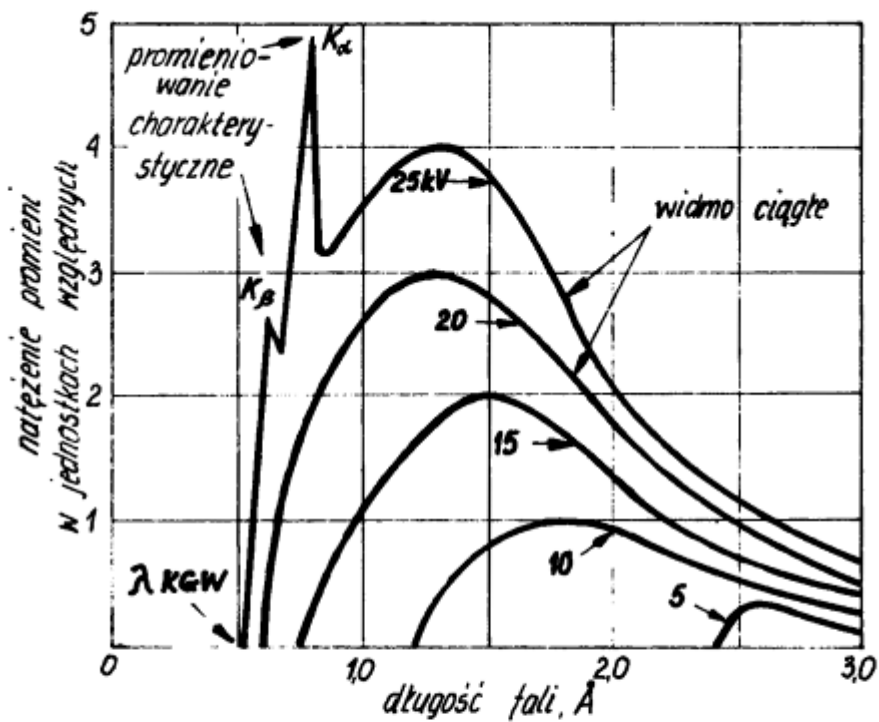
Źródłem promieniowania rentgenowskiego jest lampa rentgenowska typu Coolidge' a. Jest to rura szklana, gdzie panuje ciśnienie rzędu 10^{-4} Pa. W rurze występują dwie elektrody – katoda w postaci włókna wolframowego i anoda – w formie tarczy metalowej umieszczonej w bloku miedzianym (rys. 21.1.). Włókno katody rozżarzone niskowoltowym prądem emituje elektrony. Prąd żarzenia ma wartość rzędu 10 – 25 mA , co określa temperaturę włókna a zatem i liczbę elektronów, która może być emitowana w czasie 1 sekundy. Elektrony te zostają przyspieszone między anodą i katodą za pomocą wysokiego napięcia rzędu od kilku do 200 kV i więcej. Elektrony zderzają się z anodą, która staje się źródłem promieni rentgenowskich. Promienie rentgenowskie wychodzą z lampy na zewnątrz przez okienko obudowy, wykonane zazwyczaj z berylu, glinu lub miki, tj. materiałów o niskim współczynniku absorpcji.

21.1.2. Widmo rentgenowskie

Analizując promienie biegnące od anody stwierdzono, że stanowią one mieszaninę fal o różnej długości i że zmiana natężenia tych fal zależy od napięcia lampy. Rys. 21.2. obrazuje charakter otrzymanych krzywych. Przy pewnej długości fal, zwanej krótkofalową granicą widma λ_{KGW} , natężenie promieni równa się zero, a następnie wzrasta



Rys. 21.1. Przekrój lampy rentgenowskiej typu Coolidge'a z żarzoną katodą: 1 – włókno żarzenia katody, 2 – kubek ogniskujący, 3 – anoda, 4 – blok miedziany, 5 – okienko berylowe, 6 – szkło



Rys. 21.2. Widmo molibdenu w zależności od przyłożonego napięcia

osiągając maksimum i potem maleje zbliżając się do zera w części długofalowej. Gdy napięcie lampy rośnie, natężenie wszystkich długości fal wzrasta i równocześnie granica krótkofalowa widma oraz maksimum przesuwiają się w kierunku fal krótszych. Łagodne

krzywe z rys. 21.2. odpowiadają przyłożonemu napięciu równemu lub mniejszemu od 20 kV dla anody molibdenowej. Promieniowanie takie nazywa się promieniowaniem polichromatycznym ciągłym lub białym, gdyż składa się z fal o różnej długości. Gdy napięcie molibdenowej lampy rentgenowskiej wzrasta ponad 20 kV (rys. 21.2.), to pojawiają się „ostre” maksima natężeń nakładające się na widmo ciągłe. Odpowiadające im długości fal są charakterystyczne dla użytego materiału anody i nazywamy je liniami charakterystycznymi. Linie te mogą należeć do kilku grup np. K, L, M itd., tworząc razem widmo charakterystyczne metalu anody lampy rentgenowskiej.

Widmo ciągłe jest wynikiem gwałtownego zahamowania rozpędzonych elektronów. Jednak nie każdy elektron jest w jednakowym stopniu hamowany. Niektóre elektrony wytracają od razu swoją energię i odpowiada im minimalna długość fali. Inne zaś odchyłając się od prostoliniowego biegu tracą stopniowo energię na różnych atomach anody i są źródłem fal dłuższych. Elektrony, które wytracają całą swoją energię eV, powodują powstawanie kwantów promieniowania o maksymalnej energii $h \nu_{\max}$, gdzie: V – napięcie między elektrodami, e – ładunek elektronu, h – stała Plancka, ν_{\max} – częstość.

Ponieważ długość fali i częstość są związane zależnością $\lambda = \frac{c}{\nu}$, gdzie: c – prędkość światła, więc krótkofalowa granica widma jest równa:

$$\lambda_{\text{KGW}} = \frac{c}{\nu_{\max}} = \frac{hc}{eV}$$

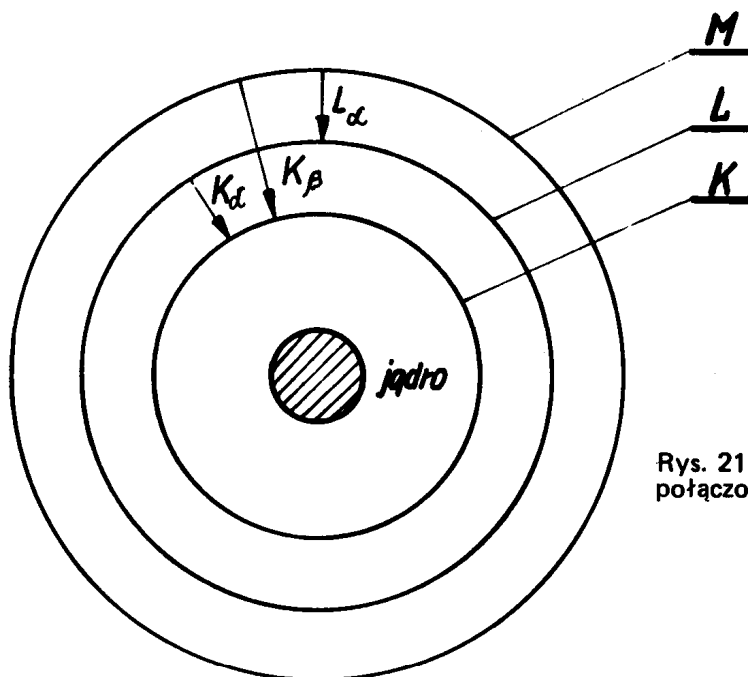
Po podstawieniu wartości liczbowych i przeliczeniu otrzymujemy równanie

$$\lambda_{\text{KGW}} = \frac{12,4}{V} \quad [\text{Å}] \quad (21.1.)$$

gdzie: V – napięcie przyłożone do lampy w [kV]

Jeśli elektrony wytracą podczas hamowania tylko część energii, to tylko ta część jest emitowana jako promieniowanie i powstałe fotony mają częstość mniejszą niż ν_{\max} . Długości fal są wówczas większe od λ_{KGW} i tworzą widmo ciągłe.

Widmo charakterystyczne zostało wykryte przez W. H. Bragga i usystematyzowane przez H. G. Moseleya, który stwierdził, że długości fal poszczególnych linii charakterystycznych maleją wraz ze wzrostem liczby atomowej emitera. Przyczyna powstawania widma charakterystycznego tkwi w atomach materiału anody. Pod wpływem bombardowania anody rozpędzonymi elektronami, wybite zostają elektrony z poziomów znajdujących się blisko jądra. Wzbudzone w ten sposób atomy anody powracają do stanu równowagi emitując energię w postaci promieniowania charakterystycznego. Luka w powłoce K może być zapełniona przez dowolny elektron z bardziej zewnętrznych powłok, co jest przyczyną istnienia serii K, np. linie K_{α} i K_{β} są rezultatem zapełnienia luk w powłoce K przez elektrony z powłok L albo M (rys. 21.3.). Charakterystyczne



Rys. 21.3. Przeskoki elektronów połączone z emisją promieni rentgenowskich

linie serii L powstają w podobny sposób. W celu uzyskania promieniowania charakterystycznego niezbędne jest stosowanie odpowiedniego napięcia wzbudzającego. Np. promieniowanie serii K nie może być wzbudzone, jeśli napięcie lampy jest za niskie a bombardujące elektrony mają zbyt małą energię by wyrzucić elektron z powłoki K atomu materiału anody. Energia niezbędna do wzbudzenia serii L jest mniejsza niż energia potrzebna do wzbudzenia serii K. Dlatego też promieniowaniu charakterystycznemu serii K towarzyszy promieniowanie serii L, M itd. Zazwyczaj w dyfrakcji rentgenowskiej stosuje się tylko linie K, gdyż linie o większej długości fali są zbyt łatwo absorbowane. Istnieje kilka linii serii K, ale tylko trzy najsilniejsze z nich stosuje się w badaniach dyfrakcyjnych. Są to $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ i K_{β} . Składowe α_1 i α_2 mają bardzo niewielkie różnice długości fali i zazwyczaj nie traktuje się ich jako oddzielnych linii, nazywa się je dubletem K_{α} . Linia $K_{\alpha 1}$ jest zawsze około dwa razy silniejsza niż $K_{\alpha 2}$, dlatego proporcje te uwzględnia się przy obliczaniu średniej długości fali dubletu K_{α} .

Do wzbudzania widm charakterystycznych używane są najczęściej anody z molibdenu, miedzi, kobaltu, żelaza i chromu. Ich charakterystyczne długości fali podano w tabelicy 21.1. Krytyczną wartość napięcia wzbudzenia V_k , to jest napięcia niezbędnego do wzbudzenia charakterystycznego promieniowania serii K, możemy obliczyć przy pomocy zależności podobnej do równania (21.1.):

$$V_k = \frac{12,4}{\lambda_k} \quad [\text{kV}] \quad (21.2.)$$

gdzie: λ_k – długość fali krawędzi absorpcji K w $[\text{Å}]$.

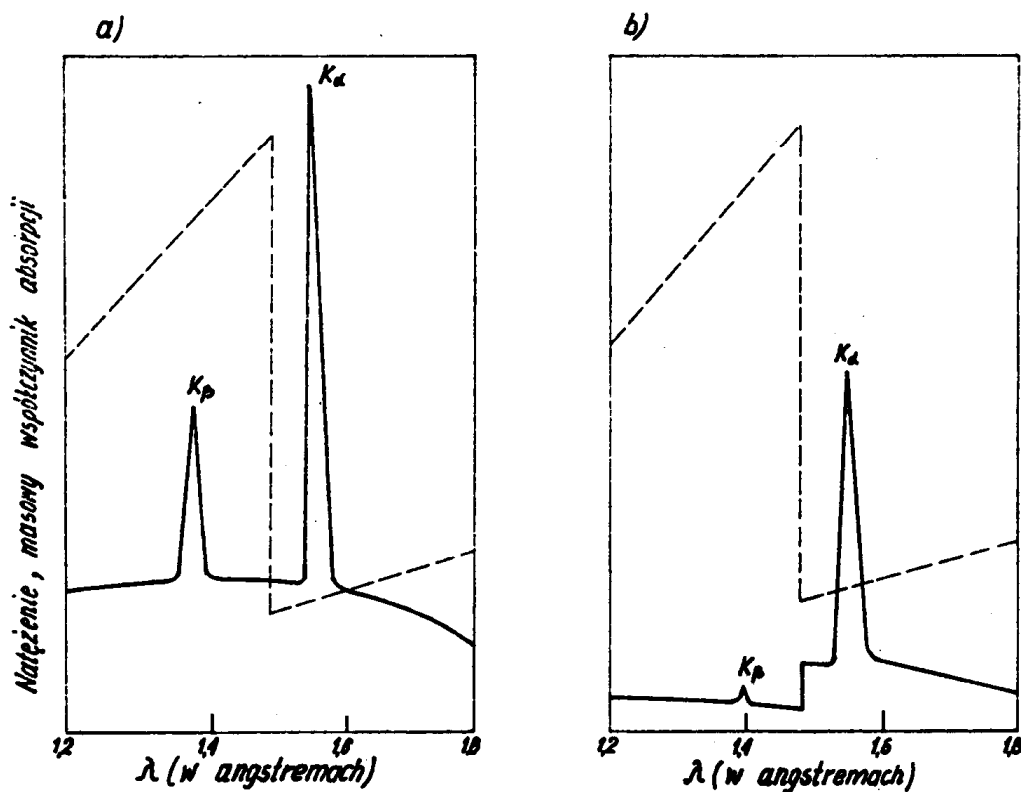
Tablica 21.1.

Długości fal niektórych linii promieniowania charakterystycznego serii K oraz filtry stosowane przy różnych anodach [1]

Pierwiastek anody lampy rtg.	L.at. Z	Długość fali w Å					Krawędź absorpcji K	Filtr	Stosunek intensywności	
		K α ₂	K α ₁	K α _{śr}	K β	K			$\frac{I_{K\alpha} \text{ pad.}}{I_{K\beta} \text{ pad.}}$	Grubość filtru dla $\frac{I_{K\alpha} \text{ przech.} \approx 500}{I_{K\beta} \text{ przech.}}$
Mo	42	0,7135	0,7093	0,7107	0,6323	0,6198	Zr	5,4	0,11 mm	
Cu	29	1,5443	1,5405	1,5418	1,3922	1,3804	Ni	7,5	0,02 mm	
Co	27	1,7928	1,7889	1,7902	1,6207	1,6081	Fe	9,4	0,015 mm	
Fe	26	1,9399	1,9360	1,9373	1,7565	1,7433	Mn	9,0	0,015 mm	
Cr	24	2,2935	2,2896	2,2909	2,0848	2,0701	V	8,5	0,015 mm	

21.1.3. Filtry

Wiele doświadczeń rentgenowskich wymaga użycia promieniowania monochromatycznego. Jednakże wiązka promieniowania otrzymana z lampy rentgenowskiej przy napięciu wzbudzenia widma charakterystycznego K, zawiera nie tylko mocną linię K_{α} , lecz również słabszą linię K_{β} , a także widmo ciągłe. Natężenie tych niepożądanych składników można zmniejszyć w stosunku do natężenia linii K_{α} przepuszczając wiązkę promieniowania przez filtr wykonany z materiału o krawędzi absorpcji K, leżącej między długościami fal K_{α} i K_{β} materiału anody lampy. Tego rodzaju materiały mają liczbę atomową o 1 lub 2 mniejszą od materiału anody. Tak dobrany filtr znacznie lepiej absorbuje składową K_{β} niż K_{α} . Wynik filtrowania pokazano na rys. 21.4., gdzie część widma nieprzefiltrowanego i po filtrowaniu (anoda miedziana $Z = 29$) nałożono na wykres masowego współczynnika absorpcji filtru (nikiel $Z = 28$). Zwiększenie



Rys. 21.4. Porównanie widma anody miedzianej: a/ przed i b/ po przejściu przez filtr niklowy. Linia przerywaną zaznaczono masowy współczynnik absorpcji niklu

grubości filtru zmniejsza stosunek natężeń K_{β} do K_{α} w wiązce przechodzącej. Najczęściej stosuje się filtry o grubości zmniejszającej natężenie linii K_{α} do połowy wartości pierwotnej, przy czym następuje jednoczesny spadek stosunku intensywności

linii K_{β} do K_{α} od $\frac{1}{9}$ w wiązce pierwotnej do około $\frac{1}{500}$ w wiązce przechodzącej.

Dane dotyczące filtrów stosowanych przy różnych anodach zawiera tabela 21.1.

21.2. Metody badań dyfrakcyjnych

Jeśli wiązka promieni rentgenowskich pada na materiał krystaliczny, a długość fali promieniowania jest porównywalna z odległościami międzypłaszczyznowymi dla danego kryształu, to wystąpi zjawisko ugięcia i interferencji fali padającej na płaszczyznach sieciowych. Warunkiem uzyskania wzmocnienia promieni rozproszonych w określonym kierunku jest:

$$n \lambda = 2 d' \sin \theta \quad (21.3.)$$

gdzie:

- λ – długość fali padającej,
- d' – odległość międzypłaszczyznowa,
- θ – kąt ugięcia,
- n – rząd ugięcia ($n = 1, 2, 3, 4, \dots$).

Wiązka promieni rentgenowskich padająca na kryształ ulega dyfrakcji wtedy, gdy zostanie spełnione równanie (21.3.) i wówczas kąt ugięcia jest równy kątowi padania, a więc kąt między wiązką ugiętą a padającą jest zawsze równy 2θ . W innych przypadkach następuje rozproszenie i wygaszenie promieni niezgodnych w fazie. Intensywność wiązki ugiętej jest jednak znacznie mniejsza niż wiązki padającej.

Zgodnie z definicją wskaźników Millera refleksy od płaszczyzn np.: $\{222\}$, $\{333\}$, $\{444\}$ itd. są równoważne refleksom drugiego, trzeciego, czwartego itd. rzędu od płaszczyzn $\{111\}$. Ogólnie refleks n -tego rzędu od płaszczyzn $\{hkl\}$ o odległości międzypłaszczyznowej d' , można uważać za refleks rzędu pierwszego od płaszczyzn $\{nk \ nk \ nl\}$ o odległości międzypłaszczyznowej $d = d'/n$. Mając to na uwadze można zapisać prawo Bragga w postaci:

$$\lambda = 2 d \sin \theta \quad (21.4.)$$

Przy użyciu promieniowania monochromatycznego kryształ nie musi ugiąć wiązki padającej. Aby spełnić prawo Bragga musimy w czasie badań zmieniać w sposób ciągły λ albo θ . W zależności od tego co zmieniamy dzielimy metody dyfrakcyjne na trzy grupy (tabl. 21.2.).

21.2.1. Metoda Lauego

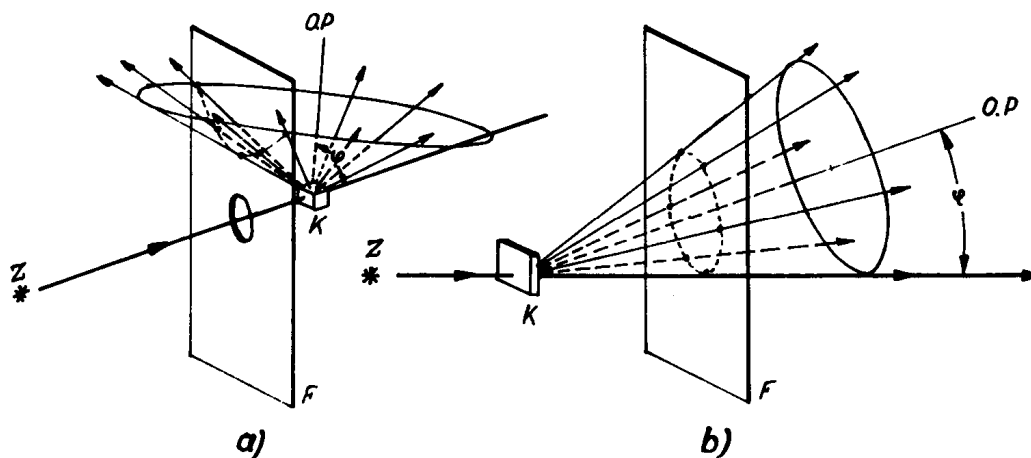
Badany preparat jest monokryształem nieruchomo umieszczonym na drodze wiązki

Tablica 21.2.

Metody badań dyfrakcyjnych

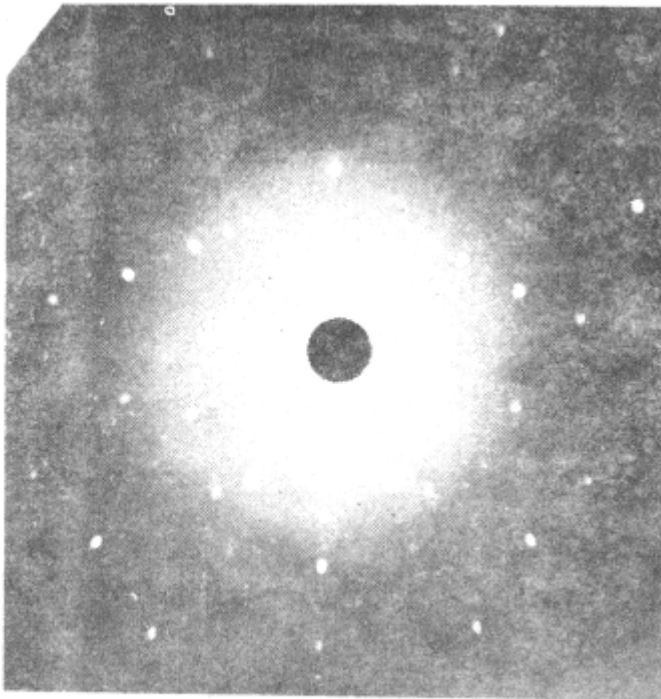
Metoda dyfrakcyjna	Próbka	Promieniowanie
Metoda Lauego	nieruchomy monokryształ	promieniowanie ciągłe lampy rtg. najczęściej W lub Mo
Metoda obracanego kryształu	ruchomy monokryształ	monochromatyczne – najczęściej tylko filtrowanie promieniowanie charakterystyczne
Metody proszkowe	polikrystaliczna	monochromatyczne – najczęściej tylko filtrowane promieniowanie charakterystyczne

promieniowania białego. W tych warunkach kąt Bragga dla każdej rodziny płaszczyzn w kryształach jest ściśle określony i każda z nich ugina promieniowanie o odpowiedniej długości fali. Tak więc każda wiązka ugięta ma inną długość fali. W zależności od grubości preparatu zdjęcia wykonujemy w dwojaki sposób. W metodzie promieni zwrotnych (rys. 21.5a.) płaska błona fotograficzna, prostopadła do wiązki padającej umieszczona



Rys. 21.5. Przecięcie stożka dyfrakcyjnego z błoną fotograficzną: a/ w metodzie promieni zwrotnych (hiperbola), b/ w metodzie promieni przechodzących (elipsa), Z – źródło promieni rtg., K – kryształ, F – błona fotograficzna, O.P – oś pasa

jest między kryształem i źródłem promieni rentgenowskich, wiązka pierwotna przechodzi przez otwór w błonie fotograficznej dając obraz dyfrakcyjny jak na rysunku 21.6. W metodzie promieni przechodzących (rys. 21.5b.) płaska błona fotograficzna znajduje się za kryształem i mogą być na niej zarejestrowane wiązki dyfrakcyjne przechodzące.



Rys. 21.6. Zwrotne zdjęcie Lauego monokryształu aluminium o orientacji $(\bar{1}12)$ $[1\bar{1}1]$: wiązka padająca jest prostopadła do płaszczyzny $(\bar{1}12)$, a kierunek $[1\bar{1}1]$ biegnie pionowo w górę. Promieniowanie anody wolframowej 40 kV, 12 mA

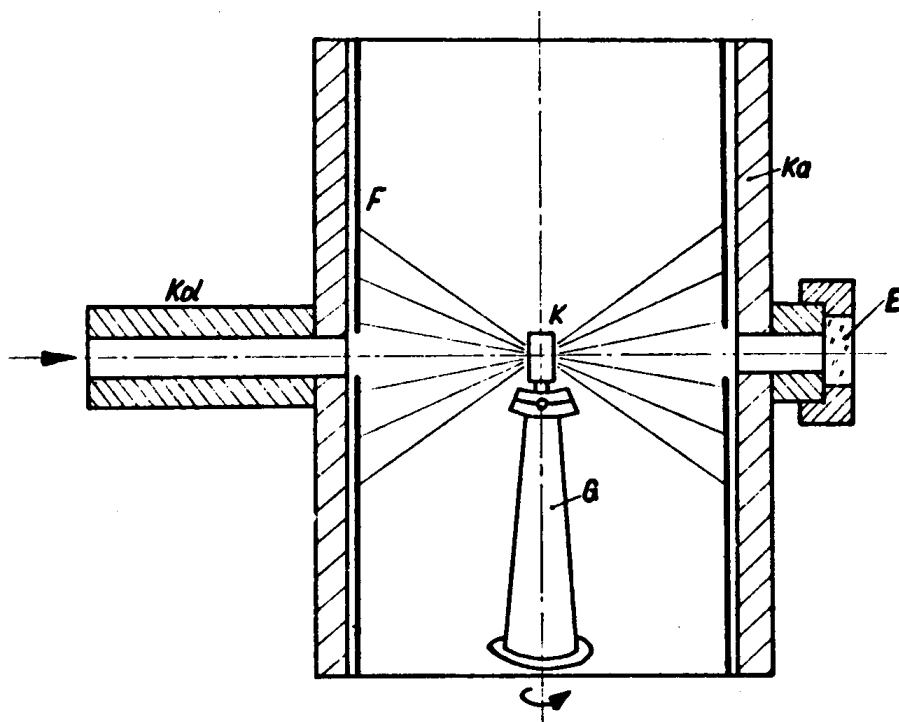
W obu metodach wiązki ugięte tworzą szeregi plam na błonie fotograficznej. Plamy leżące na jednej krzywej są refleksami pochodzącymi od płaszczyzn należących do jednego pasa krystalograficznego. Wynika to z faktu, że promienie rentgenowskie ugięte przez wszystkie płaszczyzny dowolnego pasa krystalograficznego leżą na powierzchni stożka, którego oś jest osią pasa i którego kąt półwierzchołkowy jest równy kątowi φ , pod którym oś pasa nachylona jest do wiązki padającej. W zależności od sposobu przecięcia się stożka interferencyjnego z błoną fotograficzną otrzymujemy różne krzywe (rys. 21.5.). Wyznaczanie orientacji monokryształu w oparciu o położenie refleksów lub krzywych na zdjęciu Lauego przeprowadza się metodą opracowaną przez Greninger [1, 2] .

Należy jeszcze wspomnieć, że metoda Lauego może służyć do badania doskonałości kryształu. Jeśli kryształ ma budowę doskonałą, to refleksy są ostre i jednolite. Ze wzrostem defektów i naprężeń refleksy ulegają rozmyciu, co nazywamy asteryzmem.

21.2.2. Metoda obracanego kryształu

W metodzie tej stosujemy promieniowanie monochromatyczne. Równanie Bragga może być spełnione ze względu na obrót kryształu wokół jednej z jego osi, co powoduje ciągłą zmianę kąta odbłyску promieni rentgenowskich θ . Źródłem promieniowania monochromatycznego jest widmo charakterystyczne, najczęściej linia K_{α} po-

chodząca od anody Cu, Ni, Co, Fe lub Cr. Kamera w metodzie obracanego kryształu ma kształt cylindryczny (rys. 21.7.), a na jej wewnętrznej ścianie jest założony film. Podczas ekspozycji kryształ obraca się wokół wybranej osi, przy czym oś obrotu jest jednocześnie osią cylindrycznej kamery. Wiązki ugięte w tym przypadku znajdują się na powierzchni stożków, ale teraz osie stożków są zgodne z osią obrotu. W rezultacie otrzymujemy obraz warstwiczny jak na rysunku 21.8. Istnieje ścisła zależność [3] między odległością atomów w kierunku równoległym do osi obrotu kryształu (a), a odstępem między warstwicami na dyfraktogramie (h).



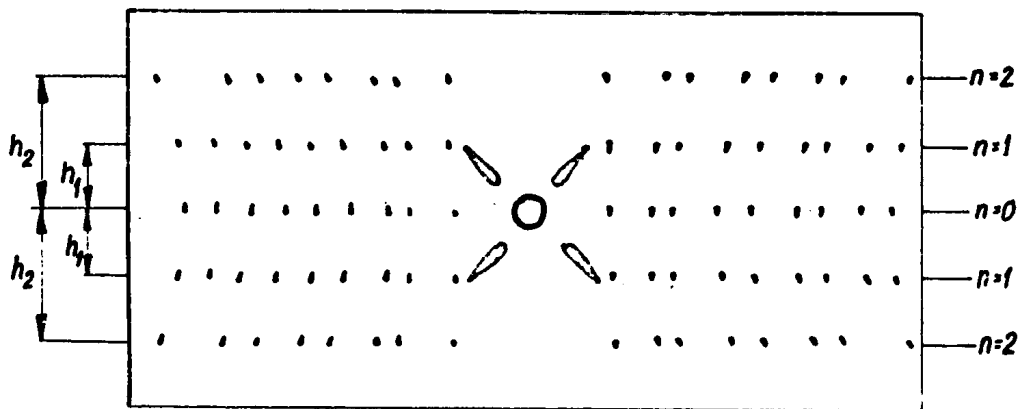
Rys. 21.7. Metoda obracanego kryształu: Ka – kamera, F – błona fotograficzna, K – kryształ, G – goniometr, Kol – kolimator, E – ekran fluoryzujący

$$a = \frac{n \lambda}{\sin \alpha} \quad (21.5.)$$

gdzie:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{h}{R} \quad (R - \text{promień kamery})$$

Metoda obracanego kryształu ma więc przede wszystkim zastosowanie do wyznaczania odstępów między atomami wzdłuż określonego kierunku krystalograficznego. W dalszym rozszerzeniu może służyć do wyznaczania budowy krystalicznej nieznannej fazy [4, 5].



Rys. 21.8. Schemat rentgenogramu wykonanego metodą obracanego kryształu

21.2.3. Metody proszkowe

Substancję krystaliczną w postaci drobnego proszku umieszczamy w monochromatycznej wiązce promieni rentgenowskich. Różna orientacja cząstek proszku względem wiązki pierwotnej umożliwia spełnienie równania Bragga nawet bez obrotu próbki, gdyż między tymi cząstkami zawsze znajdzie się pewien procent takich, w których płaszczyzny $\{hkl\}$ tworzą kąt Bragga z wiązką pierwotną.

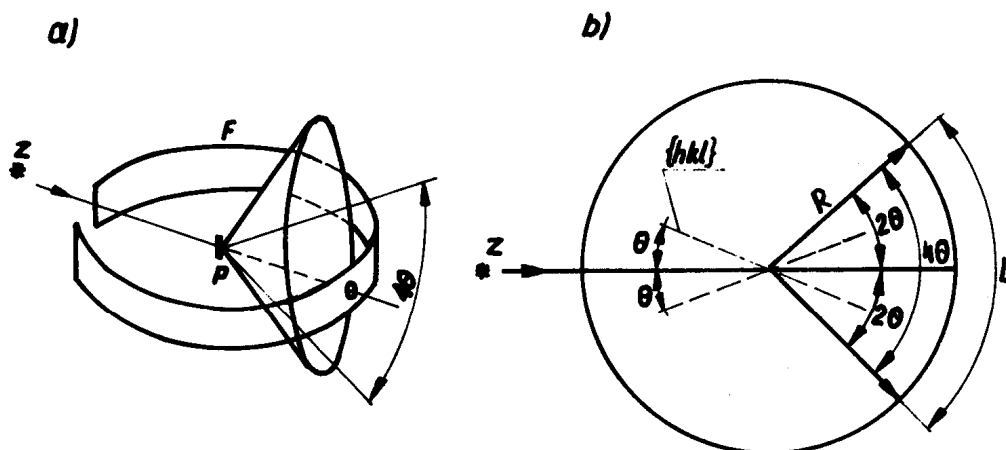
Najczęściej spotykaną odmianą metody proszkowej jest metoda Debye' a-Scherrera, w której próbkę w postaci pręcika lub kapilary umieszczamy w kamerze o geometrii jak na rysunku 21.7. Promienie ugięte na określonej płaszczyźnie $\{hkl\}$ układają się na pobocznicy stożka, którego kąt wierzchołkowy wynosi 4θ (rys. 21.9.) i stożki takie tworzą się dla poszczególnych rodzin płaszczyzn sieciowych. W rezultacie uzyskujemy dyfraktogram jak na rysunku 21.10.

Wartość kąta θ dla poszczególnych refleksów otrzymujemy mierząc L , czyli odległość między dwiema liniami dyfrakcyjnymi pochodzącymi od tego samego stożka (rys. 21.10.) i stosując zależność:

$$\frac{L}{2\pi R} = \frac{4\theta}{360^\circ} \quad (21.6.)$$

gdzie: $2\pi R$ dla standardowych kamer wynosi 180 mm lub 360 mm (odpowiednio $D = 57,3$ mm lub 114,6 mm).

Znając θ i λ (stosujemy promieniowanie monochromatyczne o znanej długości fali)



Rys. 21.9. Metoda proszkowa Debye a-Scherrera: a/ schemat tworzenia się stożków interferencyjnych, b/ przekrój błony fotograficznej i jednego ze stożków, F – film, P – próbka, Z – źródło promieni rtg.

możemy z równania Bragga obliczyć odległość międzypłaszczyznową d odbijających płaszczyzn sieciowych. Ponieważ istnieje ścisła zależność między odległością międzypłaszczyznową d , wskaźnikami i parametrem komórki elementarnej (a), która w przypadku układu regularnego ma postać

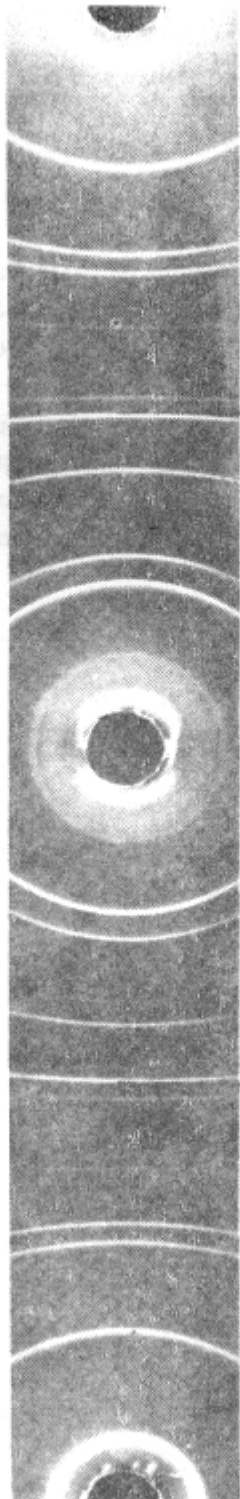
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (21.7.)$$

uzyskane dane pozwalają na wyliczenie (a).

Do rentgenowskich badań materiałów polikrystalicznych w postaci litej, takich jak drut, blacha, pręt lub zgład metalograficzny stosuje się metodę z płaską kasetą. Wówczas zdjęcie wykonujemy na płaskim filmie umieszczonym prostopadle do wiązki padającej przed lub za próbką.

Możliwość bezpośredniego odczytywania danych bez wywoływania filmów i żmudnych pomiarów odległości między prążkami daje dyfraktometr rentgenowski (patrz podrozdz. 21.3.), w którym zapis promieni ugiętych odbywa się za pomocą detektora promieniowania.

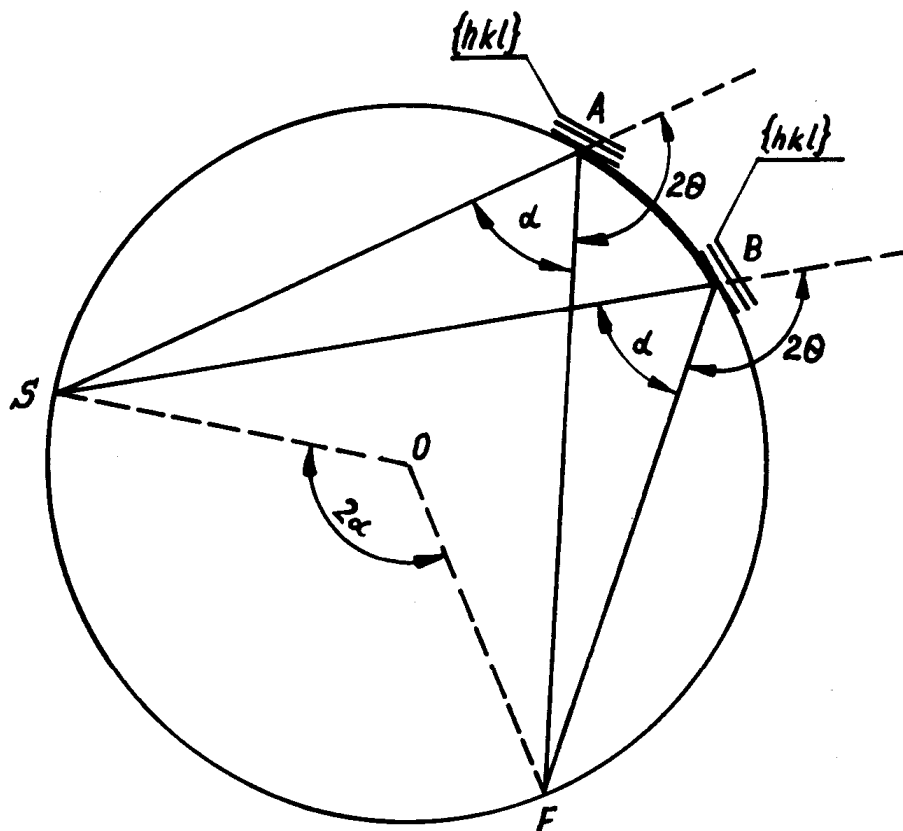
Najczęstszym zastosowaniem metody proszkowej w metaloznawstwie jest rentgenowska analiza fazowa, która jest podstawową metodą identyfikacji faz. Oprócz tego metoda ta jest stosowana do badania wielkości ziarna, tekstury, zgniotu i naprężeń wewnętrznych, zmęczenia, uporządkowania w roztworach stałych oraz przemian fazowych w podwyższonych temperaturach.



Rys. 21.10. Zdjęcie proszkowe aluminium. Filtrowane promieniowanie anody miedzianej 45 kV, 16 mA

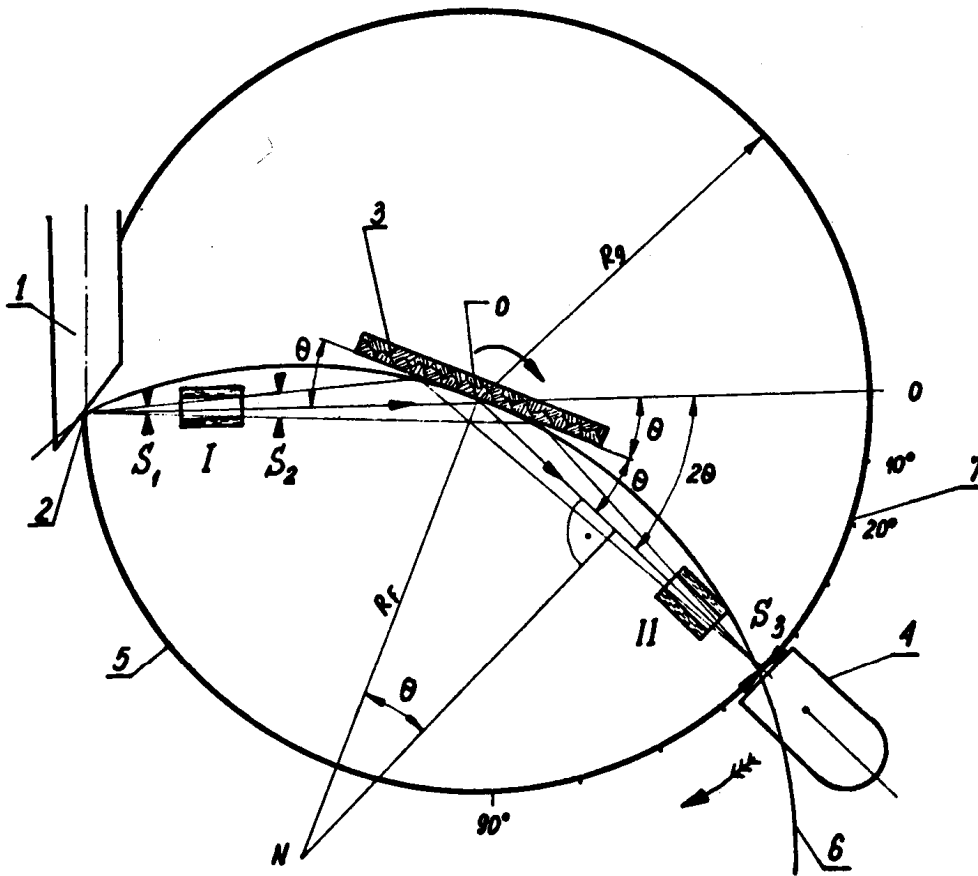
21.3. Budowa i zasada działania dyfraktometru

W odróżnieniu od kamery prozkowej Debye' a-Scherrera, w dyfraktometrze rentgenowskim detektorem promieni rentgenowskich jest ruchomy licznik zastępujący pasek błony fotograficznej. Płaska próbka jest ustawiona w środku koła pomiarowego a licznik bada na tym kole ugięte promienie rentgenowskie. W dyfraktometrze wykorzystujemy zjawisko ogniskowania promieni rentgenowskich polegające na skupianiu promieni dyfrakcyjnych pochodzących od dużego obszaru preparatu w jednym punkcie na kole pomiarowym (rys. 21.11.).



Rys. 21.11. Zasada ogniskowania promieniowania ugiętego pochodzącego od dużego obszaru preparatu: AB – próbka, S – szczelina wejściowa, F – punkt ogniskowania promieni ugiętych w różnych miejscach próbki

Schemat dyfraktometru pokazany jest na rys. 21.12. Preparat polikrystaliczny (3) w kształcie płaskiej płytki, umieszczony jest na stoliku, który możemy obracać dokoła osi (0) prostopadłej do płaszczyzny rysunku. Źródłem promieni rentgenowskich jest liniowe ognisko (2) anody lampy rentgenowskiej (1), równoległe do osi dyfraktometru (0). Rozbieżne promienie rentgenowskie wychodzą z tego źródła i ulegają dyfrakcji w preparacie, tworząc potem zbieżną wiązkę ugiętą, która zostaje zogniskowana na szcze-



Rys. 21.12. Schemat dyfraktometru rentgenowskiego: 1 – lampa rtg., 2 – ognisko lampy, 3 – próbka, 4 – licznik, 5 – koło główne dyfraktometru, 6 – koło ogniskowania, 7 – skala, 0 – oś dyfraktometru, N – środek koła ogniskowania, S_1 , S_2 , S_3 – szczeliny ograniczające wiązkę, I, II – szczeliny Sollera

linie S_3 i wchodzi do licznika (4). Szczeliny S_1 , S_2 , S_3 ograniczają, a szczeliny Sollera I, II kolimują rozbieżność pionową wiązki padającej i ugiętej.

Preparat obraca się podczas procesu badania z połową prędkości kątowej licznika, w ten sposób normalna do powierzchni preparatu stale przepoławia kąt utworzony przez kierunek promieniowania pierwotnego i ugiętego. Zapewnia to równość kątów padania i odbicia od płaskiego preparatu oraz to, by były one równe połowie całkowitego kąta ugięcia. Warunek ten musi być spełniony w celu zachowania warunków ogniskowania. Szczelina S_3 , szczelina Sollera II i licznik umocowane są na wsporniku, który możemy obracać dokoła osi (0), napędzając go silnikiem o stałej prędkości kątowej lub ręcznie dożądanego położenia kątowego. Położenie kątowe licznika odczytujemy ze skali (7). Głównym powodem użycia płaskiego preparatu jest łatwość jego wykonania i wykorzystanie przybliżonego działania ogniskującego zwiększającego natężenie słabych wiązek ugiętych w punkcie, w którym mogą być one dokładnie zmierzone. Dla każdego poło-

żenia licznika szczelina S_3 i źródło promieni rentgenowskich (2) umieszczone są zawsze na kole dyfraktometru (5), co oznacza, że przednia powierzchnia preparatu, ze względu na jej sprzężenie mechaniczne z licznikiem, jest zawsze styczna do koła ogniskowania (6), którego środek leży na prostopadłej do preparatu i które przechodzi przez szczelinę S_3 i ognisko lampy (2). Koło ogniskowania nie ma stałych rozmiarów,

$$R_F = \frac{R_g}{2 \sin \theta} \quad (21.8.)$$

gdzie:

R_F – promień koła ogniskowania,

R_g – promień koła dyfraktometru,

jego promień maleje, gdy kąt 2θ wzrasta. Aby uzyskać idealne ogniskowanie, preparat powinien posiadać promień R_F , ale ze względu na zmianę promienia krzywizny sposób ten nie jest wygodny. Powoduje to pewne poszerzenie wiązki ugiętej w punkcie S_3 , lecz w stopniu nie budzącym zastrzeżeń, dopóki rozbieżność wiązki padającej nie jest zbyt duża [3].

W dyfraktometrze natężenie promieniowania ugiętego mierzone jest dzięki jonizacji, jaką wywołuje ono w gazie lub dzięki fluorescencji w ciele stałym. Kwanty padających promieni rentgenowskich mogą wybijać z atomów elektrony i w ten sposób zamieniać je w jony dodatnie. Jeśli wiązka promieni rentgenowskich przechodzi przez komorę zawierającą gaz i dwie elektrody – jedną naładowaną dodatnio a drugą ujemnie, wtedy wybite elektrony będą przyciągane do elektrody dodatniej (anody), a jony dodatnie do elektrody ujemnej (katody). Dlatego w obwodzie zewnętrznym łączącym anodę z katodą płynie prąd zmienny lub pulsujący, każdy impuls prądowy powstaje na skutek jonizacji powodowanej przez wchodzący pojedynczy kwant promieni rentgenowskich. Dzięki zastosowaniu stabilizowanych wzmacniaczy i układów zliczających możemy mierzyć liczbę impulsów prądowych wytwarzanych w jednostce czasu lub rejestrować na taśmie samopisu. Liczba ta jest wprost proporcjonalna do natężenia wiązki promieni rentgenowskich wchodzących do licznika. W powszechnym użyciu są dwa jego warianty: licznik proporcjonalny i licznik Geigera. W innym typie licznika, liczniku scyntylacyjnym, kwanty padającego promieniowania rentgenowskiego wytwarzają błyski (scyntylacje) niebieskiego światła fluorescencji w kryształach i te błyski świetlne zamieniane są na impulsy prądu w fotopowielaczu.

Istnieją dwie możliwości otrzymania obrazu dyfrakcyjnego nieznannej substancji za pomocą dyfraktometru:

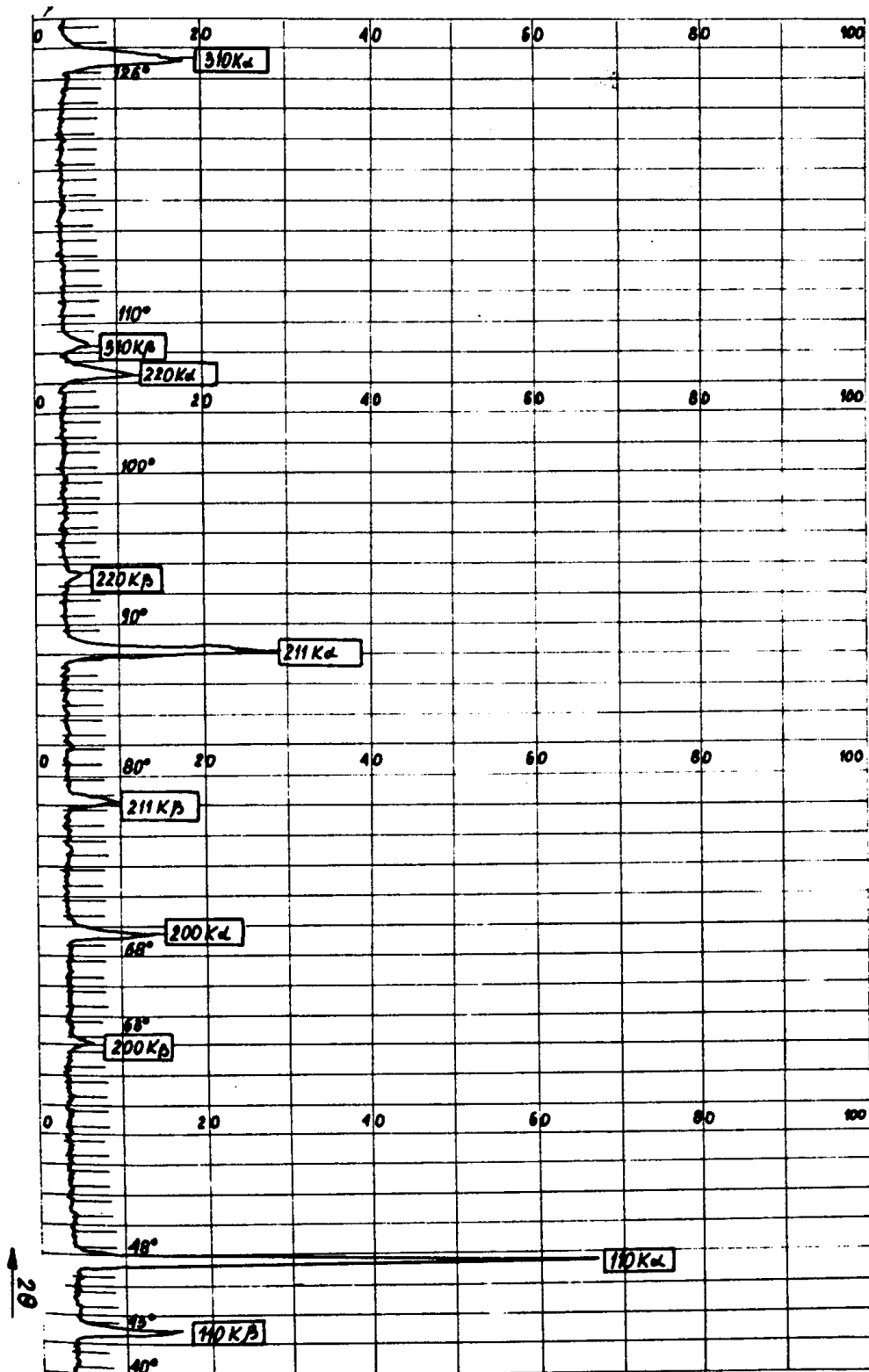
1. Sposób ciągły. Licznik ustawiony jest w położeniu bliskim $2\theta = 0^\circ$ i połączony jest z miernikiem szybkości zliczeń. Wyjście tego obwodu dołączone jest do urządzenia samopiszącego. Licznik obraca się ze stałą prędkością kątową w kierunku wzrastających wartości 2θ tak długo, aż cały zakres kątowy będzie „przebadany”. W tym samym czasie papier na urządzeniu samopiszącym porusza się ze stałą pręd-

kością tak, że odległości mierzone wzdłuż papieru są proporcjonalne do 2θ . W wyniku tego otrzymujemy wykres, który daje zapis zliczeń na sekundę w funkcji kąta ugięcia 2θ (rys. 21.13.).

2. Sposób przerywany. Licznik połączony jest z przelicznikiem i nastawiony na określoną wartość 2θ na okres czasu wystarczający na to, aby dokładnie zliczyć impulsy otrzymane z licznika. Następnie przesuwamy licznik do nowego położenia kąтового i operacja zostaje powtórzona. W ten sposób możemy przebadać cały zakres 2θ i w rezultacie możemy wykreślić krzywą natężenia w funkcji 2θ . Jeżeli mierzymy tło ciągłe występujące pomiędzy liniami dyfrakcyjnymi, możemy przesuwać licznik w odstępach kilkustopniowych, ale określenie profilu linii może wymagać pomiaru natężenia w odstępach kątowych tak małych jak $0,01^\circ$. Ta metoda otrzymywania obrazu dyfrakcyjnego jest o wiele powolniejsza od metody, która opiera się na zastosowaniu miernika szybkości zliczeń, ale daje ona dokładniejsze pomiary natężenia. Badając profil linii dyfrakcyjnej możemy określić np. wielkość krystalitów, odkształcenia sieci krystalicznej lub naprężenia wewnętrzne. Za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego można badać sprasowane preparaty proszkowe, próbki polikrystaliczne w postaci litej np. zgłady metalograficzne oraz próbki monokrystaliczne.

21.4. Rentgenowska analiza fazowa

Każda faza posiada ściśle określoną sieć krystaliczną i daje na rentgenogramie proszkowym charakterystyczny dla niej rozkład linii dyfrakcyjnych, za pomocą którego faza ta może być zidentyfikowana. Jeśli badana substancja jest mieszaniną faz, to każda da niezależny obraz dyfrakcyjny. Identyfikacja może być przeprowadzona dla dowolnej substancji niezależnie od typu sieci krystalicznej bez konieczności rozszyfrowania dyfraktogramu. W praktyce identyfikację substancji realizujemy w następujący sposób: na podstawie rentgenogramu lub dyfraktogramu badanej substancji określamy kąty dyfrakcji i ze wzoru Bragga wyznaczamy odległości międzypłaszczyznowe, następnie przez porównanie z odpowiednimi tabelarycznymi wartościami odległości międzypłaszczyznowych [6, 7] odnajdujemy badaną substancję. Najczęściej posługujemy się tutaj metodą Hanawalta i identyfikację prowadzimy w oparciu o kartotekę ICPDS (dawniej ASTM), która stanowi zbiór oficjalnych danych krystalograficznych zarejestrowanych i usystematyzowanych przez Międzynarodowe Centrum Danych Krystalograficznych w Swarthmore, Pensylwania, USA. W kartotece tej każda substancja scharakteryzowana jest przez wartości d dla trzech najsilniejszych linii, a mianowicie: d_1 – linia najsilniejsza, d_2 – druga co do natężenia, d_3 – trzecia co do natężenia. Wartości d_1 , d_2 i d_3 razem z odpowiadającymi im względnymi natężeniami I/I_1 wystarczają zazwyczaj do scharakteryzowania nieznannej substancji i umożliwiają odnalezienie w kartotece jej pełnej charakterystyki dyfrakcyjnej, a więc zbioru wartości d i I/I_1 . Każda opracowana substancja posiada w



Rys. 21.13. Dyfraktogram wolframu. Niefiltrowane promieniowanie anody kobaltowej, 23 kV, 9 mA. Znaczniki kątów co 1°

kartotece ICPDS odrębną kartę. Karty te ułożone są w grupy, charakteryzujące się określonym zakresem wielkości odległości d_1 , np. od 2,29 do 2,25 Å. Wewnątrz każdej grupy karty ułożone są według wartości d_2 . Jeżeli kilka substancji z tej samej grupy posiada identyczne wartości d_2 , przyjmujemy wtedy kolejność zmniejszania się wartości d_3 . Same grupy ułożone są według zmniejszających się zakresów wartości d_1 . Karta każdej substancji oprócz charakterystyki dyfrakcyjnej zawiera szczegóły dotyczące metodyki badań (rodzaj kamery, promieniowanie, filtr, sposób określania natężenia linii), odnośnik bibliograficzny do oryginalnej pracy oraz różne dane krystalograficzne, fizyczne i chemiczne.

Wykonanie analizy metodą Hanawalta rozpoczynamy od sporządzenia rentgenogramu lub dyfraktogramu nieznanego preparatu. Po tabelaryzacji wartości eksperymentalnych d i I/I_1 nieznaną substancję identyfikujemy za pomocą następującej procedury:

1. Znajdujemy odpowiednią grupę d_1 w skorowidzu liczbowym, który stanowi oddzielną książkę dołączoną do kartoteki.
2. Przeglądamy drugą kolumnę wartości d w celu znalezienia najlepiej pasującej wartości d_2 (dopuszczalna różnica $\pm 0,01$ Å).
3. Po znalezieniu najlepiej pasujących wartości d_1 , d_2 i d_3 porównujemy ich względne natężenia z wartościami z tabeli.
4. Jeżeli znajdziemy dobrą zgodność dla trzech najsilniejszych linii wymienionych w skorowidzu, wyszukujemy właściwą kartę w kartotece i porównujemy wartości d i I/I_1 wszystkich obserwowanych linii z wartościami podanymi w karcie. Jeśli otrzymamy pełną zgodność, wówczas identyfikacja jest całkowicie zakończona.

W przypadku zastosowania do analizy niefiltrowanego promieniowania rentgenowskiego pojawiają się na rentgenogramie dodatkowe linie pochodzące od promieniowania K_β . Te dodatkowe linie można łatwo rozpoznać, gdyż jeśli pewien układ płaszczyzn ugina promieniowanie K_β pod kątem θ_β , musi on uginać promieniowanie K_α pod kątem θ_α , zatem

$$2 d \sin \theta_\alpha = n \lambda_\alpha$$

oraz

$$2 d \sin \theta_\beta = n \lambda_\beta$$

dzieląc równania stronami otrzymujemy

$$\frac{\sin \theta_\alpha}{\sin \theta_\beta} = \frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta} = C > 1, \quad (21.9.)$$

ponieważ $\lambda_\beta < \lambda_\alpha$. Rozdzielenia linii dokonuje się metodą kolejnych prób znając wartość C dla zastosowanego promieniowania. Pewne ułatwienie stanowi fakt, że linia K_β odpowiadająca danej linii K_α jest zawsze położona przy mniejszym kącie 2θ i ma mniejsze natężenie.

21.5. Wskaźnikowanie rentgenogramów proszkowych

W celu wyznaczenia parametru (a) elementarnej komórki układu regularnego koniecznym jest zidentyfikowanie wskaźników Millera płaszczyzn krystalograficznych, których kąty odbłyску zostały poprzednio określone z rentgenogramu. Kryształ o sieci regularnej daje linie dyfrakcyjne, których wartości $\sin^2 \theta$ spełniają następujące równanie, otrzymane przez połączenie prawa Bragga i równania odległości międzypłaszczyznowych dla układu regularnego:

$$\frac{\sin^2 \theta}{(h^2 + k^2 + l^2)} = \frac{\sin^2 \theta}{S} = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad (21.10.)$$

Ponieważ suma $S = (h^2 + k^2 + l^2)$ jest zawsze liczbą całkowitą, a $\lambda^2/4a^2$ jest wielkością stałą dla danego zdjęcia, problem wskaźnikowania zdjęcia substancji o sieci regularnej sprowadza się do znajdowania układu liczb całkowitych S , które by dawały stały iloraz przy podzieleniu jednej przez drugą dla otrzymania obserwowanych wartości $\sin^2 \theta$. (Pewne liczby całkowite takie jak 7, 15, 23 itd. są niemożliwe, gdyż nie mogą one być sumą trzech kwadratów liczb całkowitych). Odpowiednie liczby całkowite S mogą być określone np. za pomocą zwykłego suwaka logarytmicznego, który pozwala na jednoczesne podzielenie jednego układu liczb przez inny, jeśli iloraz jest stały. Każdy z czterech typów sieci regularnej można rozpoznać wskutek charakterystycznego układu linii, a ten z kolei może być opisany przez kolejne wartości S , tak jak to pokazano graficznie na rys. 21.14. Dodatkowe informacje można uzyskać rozpatrując względne intensywności poszczególnych linii dyfrakcyjnych i porównując je z czynnikiem krotności płaszczyzn sieciowych dających interferencje [1, 6]. Np. dla sieci prymitywnej z dwu pierwszych linii na rentgenogramie intensywniejsza będzie druga, podczas gdy dla sieci przestrzennie centrowanej – pierwsza.

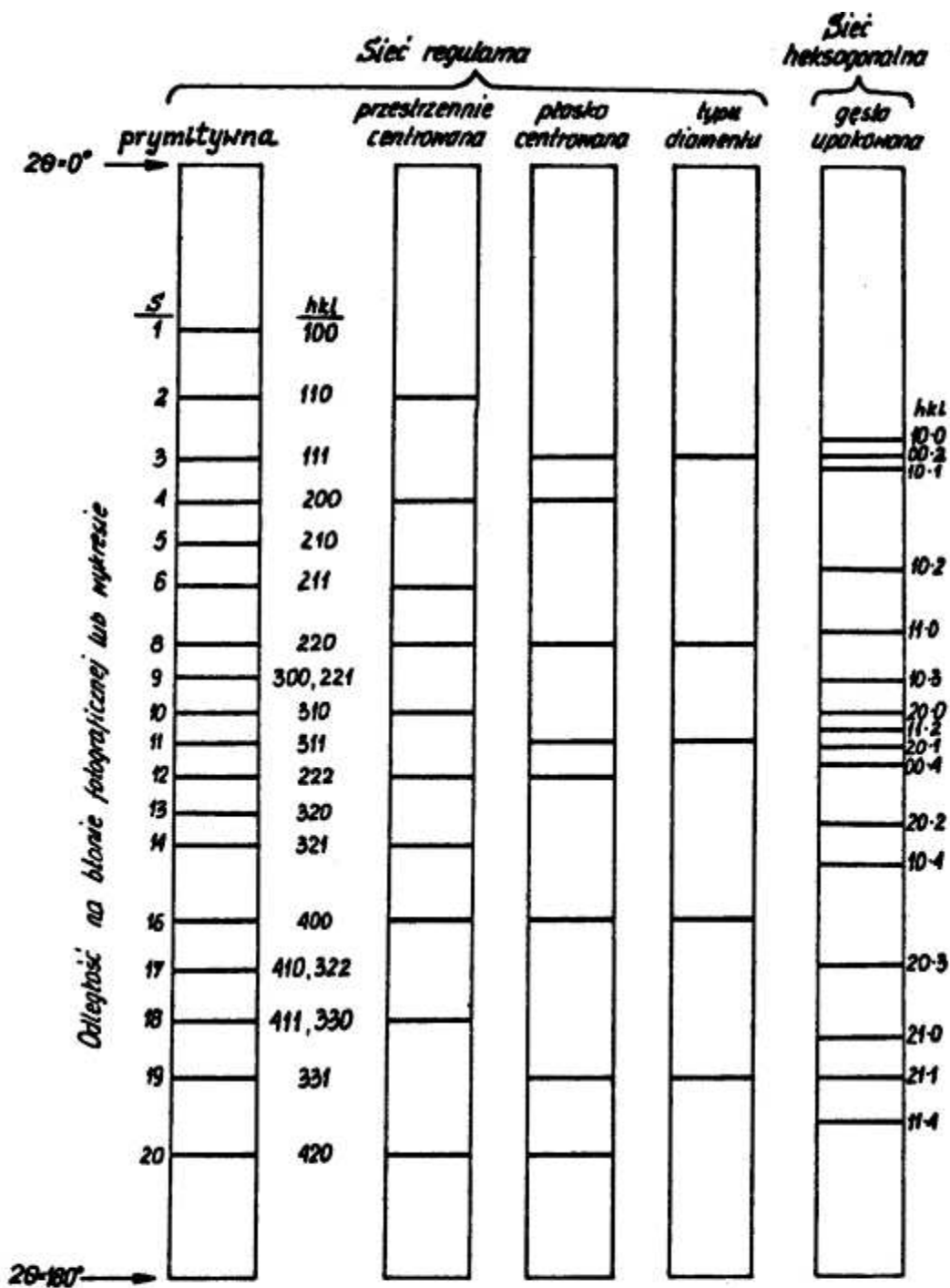
Po przewskaźnikowaniu zdjęcia, tj. po przypisaniu poszczególnym liniom właściwych im wskaźników $\{ hkl \}$, możemy przystąpić do obliczania parametru sieci (a) posługując się wzorem (21.7.).

Błąd pomiaru stałych sieciowych otrzymuje się przez zróżniczkowanie prawa Bragga względem kąta θ

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d} = -\operatorname{ctg} \theta \Delta \theta \quad (21.11.)$$

Ponieważ $\operatorname{ctg} \theta$ dąży do zera, gdy θ dąży do 90° , przeto $\frac{\Delta a}{a}$, czyli błąd

względny w oznaczaniu (a) dąży również do zera. Ponieważ nie można otrzymać na rentgenogramie refleksu dla $\theta = 90^\circ$, stosuje się ekstrapolację wykorzystując funkcję



Rys. 21.14. Teoretyczne obrazy dyfrakcyjne dla różnych sieci

$$S = h^2 + k^2 + l^2$$

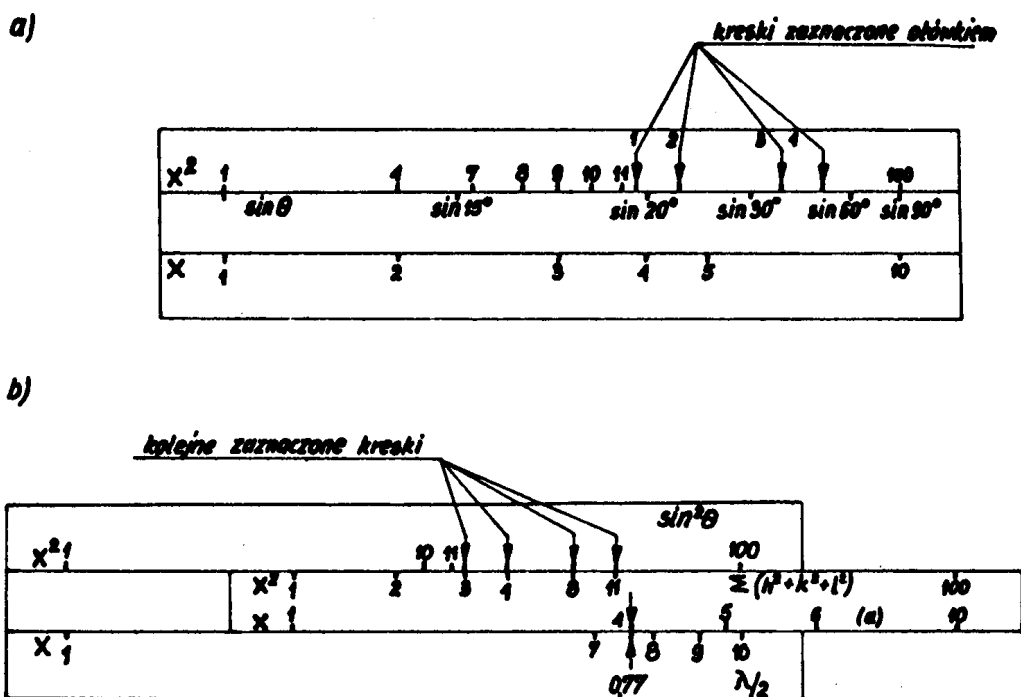
$\cos^2 \theta$ lub funkcję $\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$. Jest to możliwe dzięki temu, że

błąd względny w oznaczaniu (a) jest proporcjonalny do tych funkcji [1, 6]. W tym celu wykonuje się wykres, na którego odciętej nanosi się funkcję ekstrapolacyjną kąta θ , a na rzędnej – obliczony parametr sieci dla danej wartości θ . Dokładną wartość parametru odczytuje się na przecięciu linii wykresu z rzędną odpowiadającą kątowi $\theta = 90^\circ$.

Sposób wskaźnikowania zdjęcia substancji należącej do układu regularnego, za pomocą suwaka logarymicznego ilustruje następujący przykład. Na podstawie rentgenogramu badanej substancji wykonanego przy użyciu promieniowania CuK_α określono kąty dyfrakcji odpowiadające czterem pierwszym liniom:

$$\theta_1 = 19,50^\circ; \theta_2 = 22,58^\circ; \theta_3 = 32,76^\circ; \theta_4 = 39,25^\circ$$

W celu znalezienia odpowiedniego układu liczb całkowitych S spełniających równanie (21.10.) ruchomą skalę (języczek) suwaka logarymicznego ustawiamy w położeniu, w którym wartość $\sin 90^\circ$ odpowiada wartości 100 na skali kwadratów korpusu suwaka (rys. 21.15.a). Ołówkiem zaznaczamy na skali kwadratów wartości $\sin^2 \theta$ odpowiadające znalezionym uprzednio kątom. Następnie wyjmujemy języczek i ustawiamy go w korpusie suwaka w normalnym położeniu. Przesuwając języczek suwaka ustawiamy kolejno liczby 1, 2, 3 itd. skali kwadratów języczka pod pierwszą z narysowanych kresek.



Rys. 21.15. Wskaźnikowanie rentgenogramów za pomocą suwaka logarymicznego: a/ nanoszenie wartości $\sin^2 \theta$, b/ szukanie odpowiedniego układu liczb całkowitych S

Przy każdym położeniu sprawdzamy czy pozostałe kreski odpowiadają całkowitym liczbom na skali języczka (rys. 21.15.b). Po znalezieniu takiego położenia otrzymaliśmy dla każdego kąta θ sumę $S = (h^2 + k^2 + l^2)$, a mając sumę kwadratów wskaźników płaszczyzn krystalograficznych łatwo znajdujemy wskaźniki $\{hkl\}$ tych płaszczyzn.

$$\text{np. } \{111\} ; S = h^2 + k^2 + l^2 = 1 + 1 + 1 = 3$$

$$\{002\} ; S = h^2 + k^2 + l^2 = 0 + 0 + 4 = 4$$

$$\{022\} ; S = h^2 + k^2 + l^2 = 0 + 4 + 4 = 8$$

Przy tym samym położeniu języczka możemy odczytać wartość parametru (a) na dolnej skali języczka położonej naprzeciwko wartości $\lambda / 2$, odkładanej na skali korpusu suwaka (rys. 21.15.b). Np. dla promieniowania CuK_α odkładamy wartość $\lambda / 2 = 0,77\text{Å}$. a na języczku odczytujemy parametr sieci $a = 4,0\text{Å}$. Oczywiście dokładność takiego odczytu nie jest zbyt duża. Znacznie większe dokładności uzyskujemy przy wskaźnikowaniu metodami analitycznymi.

Zagadnienie wskaźnikowania zdjęć proszkowych staje się trudniejsze, gdy wzrasta ilość nieznanymi parametrów. Dla kryształów należących do układu regularnego mamy tylko jedną niewiadomą – parametr komórki elementarnej (a), lecz kryształy nieregularne mają dwie lub więcej niewiadomych i wtedy stosujemy specjalne graficzne i analityczne metody wskaźnikowania zdjęć takich kryształów [1, 6] .

21.6. Przebieg ćwiczenia

A. Cel ćwiczenia

Zidentyfikowanie badanej substancji jednofazowej lub będącej mieszaniną faz przez porównanie obliczonych odległości międzypłaszczyznowych z danymi umieszczonymi w tablicach lub kartotekach ICPDS (ASTM). Określenie kształtu i wymiarów komórki elementarnej badanej substancji krystalicznej.

B. Urządzenia i materiały do badań

- dyfraktometr rentgenowski DRON–1,
- aparat rentgenowski do metod fotograficznych Tur M–60,
- kamera Debye’ a-Scherrera o średnicy 57,3 mm lub 114,6 mm,
- linijka koincydencyjna do pomiaru odległości na debejogramach,
- komplet instrukcji do w/w urządzeń,
- zestaw zgładów metalograficznych oraz próbek proszkowych jedno i wielofazowych,
- zestaw gotowych zapisów dyfraktometrycznych i debejogramów nieznanymi substancji krystalicznych,
- tablice z danymi krystalograficznymi wybranych substancji prostych, tlenków, siarczków, węglików, azotków i związków międzymetalicznych.

C. Przebieg badań

Jakościową analizę fazową badanej substancji należy przeprowadzić metodą wskazaną przez prowadzącego zajęcia.

Metoda Debye' a-Scherrera

Zapoznać się z budową, zasadą działania oraz warunkami bezpiecznej obsługi aparatu rentgenowskiego do badań strukturalnych Tur M-60. Przygotować preparat w postaci pręcika lub kapilary ze szkła Lindemanna wypełnionej proszkiem i umieścić centrycznie w kamerze Debye' a-Scherrera. Założyć film do kamery stosując jeden z wybranych sposobów: normalny, odwrotny lub Straumanisa. Następnie umocować kamerę na aparacie rentgenowskim i zapewnić obrót preparatu w czasie naświetlania. Sprawdzić centryczność ustawienia preparatu obserwując jego cień na ekraniku fluoryzującym kamery. Warunki ekspozycji należy dobrać kierując się zaleceniami podanymi w instrukcji obsługi aparatu. W celu skrócenia czasu trwania ćwiczeń analizę można prowadzić na gotowych debejogramach dostarczonych przez prowadzącego ćwiczenia. Odległości między liniami na rentgenogramie mierzymy przy pomocy linijki koincydencyjnej z dokładnością do $\pm 0,5$ mm. Intensywność linii rentgenogramu oceniamy wizualnie stosując skalę pięciostopniową: bardzo mocna (b.m.), mocna (m.), średnia (śr.), słaba (sł.), bardzo słaba (b.sł.).

Metoda dyfraktometryczna

Zapoznać się z budową, zasadą działania oraz warunkami bezpiecznej obsługi dyfraktometru rentgenowskiego DRON-1. Badany preparat w postaci zgładu metalograficznego lub proszku naniesionego na płytkę szklaną umieścić w uchwycie dyfraktometru. Dobrać parametry pracy lampy rentgenowskiej i układów zliczających dyfraktometru, a następnie dokonać rejestracji obrazu dyfrakcyjnego na taśmie papierowej rejestratora kompensacyjnego. Z otrzymanego dyfraktogramu wyznaczyć położenia katowe linii dyfrakcyjnych posługując się w tym celu znacznikami kątów. Intensywność zarejestrowanych linii należy określić np. przez pomiar wysokości „pików”, przy czym intensywność najsilniejszej obserwowanej linii przyjmujemy jako 100%.

Uwaga: Aparaturę rentgenowską do badań strukturalnych uruchamia i obsługuje wyłącznie prowadzący ćwiczenia lub upoważniony przez niego pracownik inżyniersko-techniczny.

Dla ułatwienia obliczeń dane uzyskane z rentgenogramu zestawiamy w tabelicy 21.3.

Wskaźnikowanie linii dyfraktogramu prowadzimy za pomocą suwaka logarytmicznego a znalezione wartości S wpisujemy do tabelicy 21.4.

D. Opracowanie wyników i sprawozdania

Sprawozdanie z badań powinno zawierać następujące punkty:

Tablica 21.3.

Identyfikacja substancji na podstawie jej rentgenogramu

Dane wyjściowe:

Badany preparat

Metoda badań

Promieniowanie

$$\lambda K_{\alpha 1} = \dots \text{Å}, \quad \lambda K_{\alpha 2} = \dots \text{Å}$$

$$\lambda K_{\bar{\alpha}} = \frac{2 \lambda K_{\alpha 1} + \lambda K_{\alpha 2}}{3} = \dots \text{Å}$$

$$\lambda K_{\beta} = \dots \text{Å}$$

Filtr

Średnica kamery D = mm, lub typ goniometru

Nr linii	I _{wzgl}	θ [°]	sin θ	Linia K _α ; K _β	d [Å]	Dane z tablic		Faza
						d [Å]	I/I ₁	
1	2	3	4	5	6	7	8	9

Tablica 21.4.

Wskaźnikowanie linii rentgenogramu

Nr linii	sin ² θ	S = h ² + k ² + l ²	h	k	l	a ^a oblicz. [Å]	a ^a z tablic [Å]
1	2	3	4	5	6	7	8

- cel badań, przedmiot badań, spis literatury pomocniczej,
- sposób pobrania i przygotowania preparatu,
- opis metody badań i schemat ilustrujący sposób rejestracji obrazu dyfrakcyjnego,
- dobór materiału anody lampy rentgenowskiej i parametry badań,
- zestawienie otrzymanych wyników w postaci tabelarycznej,
- ocenę dokładności wyznaczenia parametru sieci krystalicznej,
- rysunki komórki elementarnej badanej substancji z naniesionymi płaszczyznami krystalograficznymi dającymi obserwowane linie dyfrakcyjne,
- wnioski* odnośnie stanu materiału preparatu wyprowadzone na podstawie wyglądu otrzymanego rentgenogramu.

Pytania kontrolne

1. Otrzymywanie promieni rentgenowskich.
2. Widmo ciągłe i charakterystyczne.
3. Filtry rentgenowskie.
4. Prawo Bragga: wyprowadzenie, wzór, interpretacja.
5. Metoda Lauego.
6. Metoda obracanego kryształu.
7. Metody proszkowe i ich zastosowanie.
8. Dyfraktometr rentgenowski: zasada działania, bieg promieni, rejestracja obrazu dyfrakcyjnego.
9. Rentgenowska jakościowa analiza fazowa.
10. Zasady doboru promieniowania rentgenowskiego do identyfikacji substancji polikrystalicznych.
11. Tok przeliczeń rentgenogramu w celu identyfikacji substancji.
12. Wskaźnikowanie rentgenogramów proszkowych substancji należących do układu regularnego.
13. Zasady precyzyjnego pomiaru stałych sieciowych.
14. Wpływ struktury krystalicznej i jej zniekształceń na wygląd rentgenogramu.

Literatura

1. Cullity B. D. – Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich. PWN, Warszawa 1964
2. Wood E. A. – Crystal Orientation Manual. Columbia University Press, 1963
3. Glocker R. – Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. Springer -Verlag, Berlin/Heidelberg – New York 1971
4. Trzebiatowski W., Łukaszewicz K. – Zarys rentgenograficznej analizy strukturalnej, Katowice 1960

5. Chojnacki J. – Metalografia strukturalna. Wyd. „Śląsk”, Katowice 1966
6. Mirkin L. I. – Sprawocznik po röntgenostrukturalnomu analizu polikristal'ow, Fizmatgiz, Moskwa 1961
7. Kartoteka ICPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) – Selected Powder Diffraction Data for Metals and Alloys, First edition. ICPDS – International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, Pennsylvania, USA, 1978
8. Jaśkiewicz W. – Wstęp do ćwiczeń laboratoryjnych z Materiałoznawstwa. Zeszyt 2, Rentgenowskie badania dyfrakcyjne. Wydawnictwa Uczelniane PL, Lublin 1983