



RTG DIFRAKČNÍ HLOUBKOVÉ PROFILOVÁNÍ

X-RAY DIFFRACTION DEPTH PROFILING

Jan Hamza

Západočeská Univerzita v Plzni, Nové technologie-výzkumné centrum

Abstrakt

Modern technology makes often use of the materials, the surface properties of which are different from their bulk parameters (hard surface on ductile core, e.g.). For development and monitoring of such technologies, it is important to have analytical techniques available which allow to measure the depth compositional profiles. Different techniques are used to this end: secondary ion mass spectrometry – often combined with Auger spectroscopy, glow discharge mass and optical spectrometry, Ruthford backscattering spectrometry etc. This is a whole complex of methods bridging the space between the so called surface sensitive techniques on the one hand and tomography on the other hand. X-ry diffraction is an important technique of depth profiling. In the contrary to the majority of other depth profiling techniques, which deal mostly with elemental composition, the x-ray diffraction analysis supplies information on phase composition. Due to the relatively large penetration ability, x-rays are able to retrieve information from rather deep levels, which, on the other hand, reduces the depth resolution of this technique. Application of x-ray diffraction for depth profiling is described in a number of papers. But there is still no really comprehensive overview on the subject of the x-ray diffraction depth profiling available, which inspired us to try to prepare it for this conference. In addition to it, we would like to note that the depth inhomogeneity may appear also in connection with surface roughness of the investigated objects and become thus a source of systematic errors of the quantitative determination of phase composition. The procedure for the x-ray diffraction depth profiling has been developed as a technique for monitoring the distribution of phase composition as well as real structure throughout the whole x-rayed surface layer of the gas nitride piston rings.

1. Úvod

Nitridace, povrchové tvrzení oceli vytvořením vrstvy nitridů, má za následek nerovnoměrné rozložení dusíku pod povrchem nitridované součásti [1]. V nitridační vrstvě nalézáme vedle tuhého roztoku dusíku ve feritu (železe α) nitrid Fe_4N , který se zpravidla označuje jako γ a nitrid Fe_3N , označovaný jako ϵ . V ocelích, obsahujících větší podíl chromu, se vyskytuje vedle toho také nitrid $\gamma\text{-CrN}$ [2]. Dále se v povrchové vrstvě nalézá cementit Fe_3C a při nevhodné technologii také oxidy Fe_2O_3 a Fe_3O_4 . Hlubková distribuce jednotlivých fází je rozdílná, velice závisí na parametrech nitridačního procesu a rozhodujícím způsobem ovlivňuje užité charakteristiky nenitridovaných výrobků: jejich tvrdost a odolnost vůči korozi a únavě. Tvrdost jednotlivých fází nitridované vrstvy souvisí s pnutím, které vzniká

zejména v důsledku odlišné hustoty jednotlivých fází. Tak například nitrid γ' -Fe₄N má hustotu 6,6 - tedy mnohem menší než ferit (7,8); hustota nitridu γ -CrN je ještě menší, kolem 6,1 [3]. Pnutí vznikající v povrchové vrstvě mohou způsobit deformace, zejména u tak subtilních výrobků, jakými jsou pístitní kroužky, jejichž nitridací se zabýváme. Pro řízení jakosti nitridovaných pístitních kroužků je proto nezbytné kontrolovat hloubkový profil jejich fázového složení. K takovému účelu se hodí prakticky pouze jediná analytická technika, totiž difrakce rtg záření [4, 5].

2. Čtyři způsoby hloubkového profilování

Hledaný hloubkový profil fázového složení

$$\bar{c}(x) = [c_1(x), c_2(x), \dots, c_f(x)] \quad \text{pro } x \in \langle 0, \infty \rangle, \text{ tj.} \quad (1)$$

$$[\bar{c}(x)]_{x=0}^{\infty} = [c_1(x), c_2(x), \dots, c_f(x)]_{x=0}^{\infty}$$

kde $c_i(x)$ je (objemová) koncentrace i -té fáze v hloubce x pod (původním) povrchem vzorku ($i=1, 2, \dots, f$), můžeme určit řešením soustavy integrálních rovnic

$$I_i(z, \vartheta, \varphi, \lambda) = \int_{x=z}^{\infty} k_i(x, z, \vartheta, \varphi, \lambda) c_i(x) dx \quad (2)$$

pro $z \in Z, \vartheta \in \Theta, \varphi \in \Phi, \lambda \in \Lambda$

Zde $I_i(z, \vartheta, \varphi, \lambda)$ jest příspěvek i -té fáze k integrální intenzitě difrakční linie (měřené na obvodu kruhu, v jejímž středu vzorek leží a již odpovídá Braggův úhel ϑ při použití (nepolarizovaného) rtg záření o vlnové délce λ , které dopadá na (rovinný) povrch analyzovaného vzorku pod úhlem φ , po odstranění svrchní vrstvy tloušťky z ; koeficient

$$k_i(x, z, \vartheta, \varphi, \lambda) = s(\lambda)(1 + \cos^2 2\vartheta) \operatorname{cosec}^2 \vartheta \operatorname{cosec} \vartheta \sec \vartheta \cdot H_i \cdot |F_i|^2 \cdot V_i^{-2} \cdot RS_i(\lambda) \cdot \exp \left\{ - [2 \operatorname{cosec}(2\vartheta - \varphi) + \operatorname{cosec} \varphi] \int_{y=z}^x \mu(\lambda, y) dy \right\} \quad (3)$$

kde

$s = s(\lambda)$ = škálovací faktor, jenž lze stanovit kalibračním měřením pomocí (homogenního) vzorku známého složení (např. korundu);

$V = V_i$ = objem základní buňky krystalové struktury;

$H = H_i$ = faktor četnosti pro danou difrakční linii i -té fáze;

$F = F_i$ = strukturální faktor uvažované difrakční linie i -té fáze;

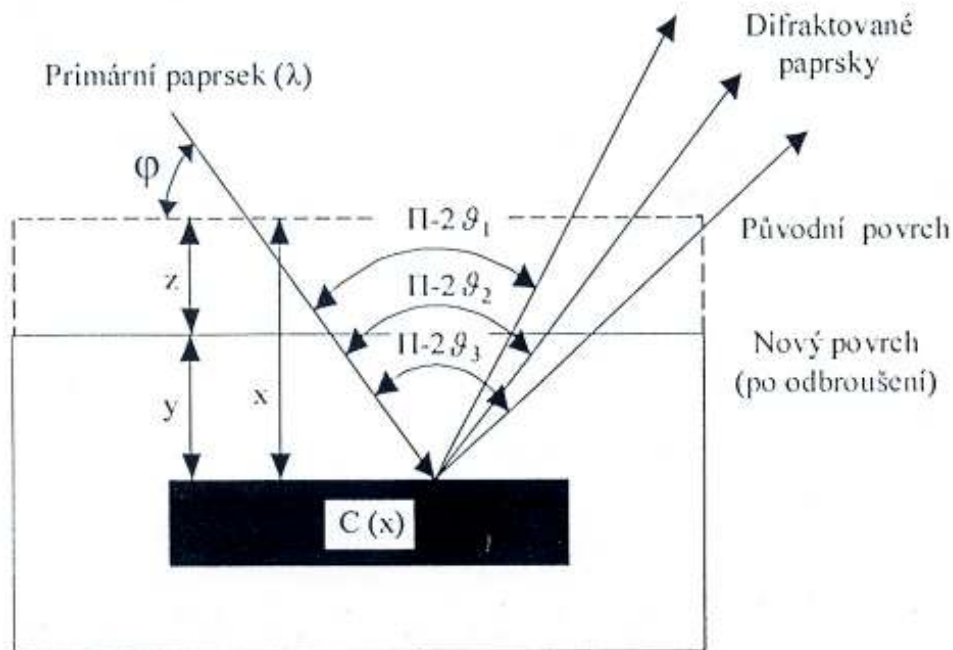
$RS = RS_i(\lambda)$ = faktor reálné struktury pro danou difrakční linii i -té fáze;

$\mu = \mu(\lambda, x)$ = lineární součinitel zeslabení záření o vlnové délce λ v hloubce x pod (původním) povrchem vzorku;

viz.obr.1. Hloubkové profily $w_i(x)$ hmotnostních koncentrací jednotlivých fází lze vypočítat ze vzorce

$$w_i(x) = \frac{\rho_i c_i(x)}{\sum_{j=1}^f \rho_j c_j(x)}; \quad i = 1, 2, \dots, f$$

kde ρ_i znamená hustotu i -té fáze. Jednotlivé integrální rovnice soustavy (2) odpovídají měřením, jež jsou prováděna po odstranění povrchové vrstvy různé tloušťky (z) nebo pro rozličné difrakční linie (ϑ), úhly dopadu primárního svazku na vzorek (φ), resp. vlnové délky záření (λ). V prvním případě se jedná o metodu destruktivní, zatímco v dalších třech případech není vzorek při měření porušen.



Obr.1 Hloubkový profil koncentrace $c(x)$ dané fáze v heterogenním vzorku se určuje na základě několika měření intenzity difraktovaného rtg záření po odstranění povrchové vrstvy různé tloušťky (z) nebo pro rozličné difrakční linie (ϑ), úhly dopadu primárního svazku na vzorek (φ), resp. vlnové délky záření (λ).

Parametrizací

$$c_i(x) = c_i(x, {}^i p) = c_i(x, {}^i p_1, {}^i p_2, \dots, {}^i p_s) \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, f$$

Ize převést integrální rovnice

$$I(q) = \int_{x=z}^{\infty} k(q, x) c(x) dx \quad ; \quad q \in Q$$

na jednoduché funkcionální rovnice

$$I(q) = \int_{x=z}^{\infty} k(q, x) c(x, p) dx = S(q, p) \quad ; \quad q \in Q$$

V závislosti na tom, který z parametrů $q = \{\vartheta, \varphi, \lambda, z\}$ integrální rovnice (2)

$$I(\vartheta, \varphi, \lambda, z) = \int_{x=z}^{\infty} k(\vartheta, \varphi, \lambda, z, x) c(x) dx$$

či-li

$$I(q) = \int_{x=z}^{\infty} k(q, x) c(x) dx \quad (4)$$

se při daném měření mění, můžeme hovořit o ϑ -, φ -, λ - a z - technice hloubkového profilování.

3. Ritzova metoda

Fredholmovu integrální rovnici 1.druhu (4) řešíme zpravidla Ritzovou metodou [6] na základě rozvoje hloubkového profilu

$$c(x) = \sum_{i=1}^n a_i f_i(x) \quad (5)$$

do vhodného systému funkcí $\{f_i(x)\}$. Dosazením (5) do (4) dostaneme funkcionální rovnici lineární v parametrech a_1, a_2, \dots, a_n

$$\bar{I} = I(q) = \sum_{i=1}^n a_i \int_{x=z}^{\infty} k_i(q, x) f_i(x) dx = \sum_{i=1}^n a_i K_i(q) = \sum_{i=1}^n a_i \bar{K}_i, \quad (6)$$

kde

$$\vec{K}_i = K_i(q) = \int_{x=z}^{\infty} k_i(q, x) f_i(x) dx ; \quad i = 1, 2, \dots, n$$

Hodnoty parametrů určíme metodou nejmenších čtverců ze soustavy normálních rovnic

$$(\bar{I}, \bar{K}_i) = \sum_{j=1}^n a_j (\bar{K}_j, \bar{K}_i) ; \quad i = 1, 2, \dots, n$$

4. Hloubkové profilování jako váhový experiment

Zcela obecně je třeba zdůraznit, že způsob, jakým se určuje fázové složení vzorku pomocí rtg difrakce, je podobný účinku hloubkového filtru. Vzhledem k penetrační schopnosti rtg záření je naměřený signál (intenzita difrakce) funkcíonálem distribuce fázového složení v celé povrchové vrstvě použitým zářením prozářené. Penetrační schopnost záření je však omezená, a proto se v měřeném signálu uplatňuje pouze vliv nejsvrchnějších vrstev; vliv spodních vrstev je „odfiltrován“, a to tím více, čím hlouběji jsou vrstvy situovány.

Je-li koncentrace všude konstantní

$$c(x) = c = konst.,$$

je difraktovaná intenzita

$$I(q) = \int_{x=z}^{\infty} k(q, x) c(x) dx = c k \approx c$$

úměrná této hodnotě. Není-li $c(x)$ konstantní, můžeme psát

$$I(q) = \int_{x=z}^{\infty} k(q, x) c(x) dx = c^* \int_{x=z}^{\infty} k(q, x) dx = c^* k \approx c^*$$

kde

$$c^* = \frac{\int_{x=z}^{\infty} k(q, x) c(x) dx}{\int_{x=z}^{\infty} k(q, x) dx} = c^*(q)$$

je jakási „vážená střední koncentrace“ v prozářené vrstvě. Přitom váhovými koeficienty jsou faktory $k(q, x)$. Pokud se týče závislosti těchto faktorů na hloubce, je dána absorbcí (viz rovnice (3)):

$$k(q, x) = k(\vartheta, \varphi, \lambda, z, x) = \exp \left\{ - \left[\operatorname{cosec}(2\vartheta - \varphi) + \operatorname{cosec}\varphi \right] \int_{y=z}^x \mu(\lambda, y) dy \right\}$$

Určení hloubkového profilu je tedy váhový experiment: každá hodnota $I(q)$ (každé $q(\vartheta, \varphi, \lambda, z)$) nám určuje jakousi střední hodnotu koncentrace $c^*(q)$ v různých hloubkách s vahami $k(q, x)$, jež jsou pro každé q jiné (a známé). A z několika těchto (různých) průměrů $\{c^*(q_1), c^*(q_2), c^*(q_3), \dots\}$ vypočítáme posléze hloubkový profil $c(x)$ (hloubkové rozložení koncentrace).

5. Závěr

Určování hloubkových profilů fázového složení (a reálné struktury) je jedním z nejdůležitějších nástrojů kontroly kvality povrchových úprav (ať už se jedná o úpravy spojené s modifikací prvkového složení zpracováním tepelným anebo mechanickým), zjišťování příčin povrchových vad a prognosy zbytkové životnosti ochranných povlaků.

Poděkování: Tento článek vznikl za finančního přispění Ministerstva průmyslu a obchodu ČR v rámci řešení projektu FT-TA3/106 „Vytvoření znalostní základny pro zvládnutí konstrukce, technologie a výroby nové generace pístních kroužků“.

Literatura

- [1] J. Korecký: Nitridování, povrchové tvrzení oceli dusíkem, SNTL, Praha 1951.
- [2] P. Villars: Pearson's Handbook Desk Edition – Crystallographic Data for Intermetallic Phases, Materials Park, Ohio 1997.
- [3] H. J. Goldschmidt: Interstitial Alloys, Butterworths, London 1967.
- [4] H. Oettel: Röntgendiffraktometrie Strukturcharakterisierung beschichteter Werkstoffe, Neue Hütte **34** (1989), 111-115.
- [5] J. Fiala, T. Havlík: Absolutná kvantitativna röntgenografická difrakční fázová analýza nitridov, Kovové materiály **32** (1994), 103-114
- [6] S. G. Michlin: Integrální rovnice, Přírodovědecké vydavatelství, Praha 1952