

УДК 539.219.3

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОФИЛЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ ЛИНИИ ОБРАЗЦА ПРИ ДИФФУЗИОННОМ НАСЫЩЕНИИ МЕТАЛЛА

© 2015 В. В. Волков<sup>1</sup>, А. В. Покоев<sup>2</sup><sup>1</sup>АО РКЦ «Прогресс», г. Самара<sup>2</sup>Самарский государственный университет

В статье рассмотрены методы неразрушающего контроля диффузионно-насыщенных слоёв поликристаллических сплавов и, в частности, при цементации стали. Существуют сравнительно простые и надёжные рентгеновские методы изучения диффузионных процессов, важными достоинствами которых является их безопасность, доступность и отсутствие необходимости разрушать образец. Дифракционная картина рассеяния характеристического рентгеновского излучения на кристаллической решётке поликристаллического сплава несёт в себе информацию о структуре и концентрационном распределении диффундирующего вещества (диффузант - углерод) в решётке растворителя (сплав на основе железа) после изотермического отжига. Применение численных методов позволяет моделировать профиль рентгеновской линии (ПРЛ) по изменениям параметра решётки сплава, обусловленными, например, диффузионным проникновением углерода в сталь.

Этот подход использован для выбора оптимальных условий насыщения поверхности металлического сплава для случая диффузии из постоянного источника. С некоторыми допущениями применение расчётного алгоритма показывает хорошее приближение для цементации поликристаллической стали, что позволяет устанавливать степень диффузионного насыщения в зависимости от технологических параметров этого процесса и контролировать его. Вариации в ПРЛ существенно зависят как от градиента концентрации диффузанта, так и от глубины проникновения рентгеновских лучей.

Разработан и апробирован алгоритм моделирования, позволяющий прогнозировать параметры диффузионной зоны при цементации. Показано, что глубина анализа рентгеновскими лучами при определённых условиях съёмки позволяет получать информацию о размерах диффузионной зоны в слоях, значительно превышающих величину слоя половинного поглощения. Приведено сравнение экспериментальных данных, полученных при цементации образца, с результатами моделирования дифракционного профиля.

*Диффузия, постоянный источник, рентгеновская дифракция, коэффициент диффузии, цементация, концентрационное распределение.*

doi: 10.18287/2412-7329-2015-14-2-52-58

### Введение

В настоящее время существует потребность в применении новых неразрушающих физических методов для анализа деталей из моно-, поли- и нанокристаллических материалов в процессах как их химико-термической обработки, так и эксплуатации с целью изучения изменений реальной структуры деталей и контроля изменений технологических параметров процессов их изготовления. В случае получения информации о протекании диффузионных процессов во времени в этих объектах можно прогнозировать развитие структуры и свойств деталей в процессе их эксплуатации. Соответствующи-

ми возможностями обладают простые и сравнительно доступные рентгеновские методы изучения диффузии, важными достоинствами которых является их безопасность, доступность и отсутствие необходимости разрушения образцов или деталей. В работе выполнено математическое моделирование профиля рентгеновской линии поликристаллического образца, поверхность которого была подвергнута диффузионному легированию примесью из газовой, жидкой или твёрдой фазы в условиях изотермического насыщения. Обычно, в таких процессах реализуются граничные условия, соответствующие гетеродиффузии из постоянного источника (диффузионное легирование

полупроводников, цементация, азотирование).

Для решения данной задачи было проведено моделирование ПРЛ методом суммирования отражений излучения от слоёв диффузионной зоны с изомерным изменением концентрации диффундирующего вещества [1] и сравнение расчётных данных с экспериментом.

### Алгоритм моделирования

Рассматривается изотермическая одномерная диффузия примеси вдоль оси  $x$  в поликристаллическом образце из постоянного источника «бесконечной» ёмкости («тонкий» слой конечной толщины, газовая, жидкая или твёрдая среда) с концентрацией  $c_0$ , соответствующей пределу растворимости примеси в образце при постоянной температуре  $T$ . Источник располагается в точке  $x=0$ . Известно, что решение временного диффузионного уравнения для этого случая имеет вид [2]:

$$c(x,t) = c_0 \operatorname{erfc} [x / (2\sqrt{Dt})] , \quad (1)$$

где  $c(x,t)$  – концентрация примеси на глубине  $x$  в момент времени  $t$ ,  $c_0$  – поверхностная концентрация примеси при  $x=0$ ,  $\operatorname{erfc}$  – дополнительная функция ошибок,  $D$  – коэффициент диффузии (КД) примеси. Необходимо построить ПРЛ диффузионного образца на любой временной стадии диффузионного отжига, адекватно описывающий отражение характеристического рентгеновского луча от поверхности образца.

Общая схема и алгоритм построения ПРЛ диффузионного образца на различных стадиях отжига в кинематическом приближении рассеяния характеристических рентгеновских лучей по заданному распределению концентрации примеси рассмотрена в [1]. Разобьём диффузионный образец на слои равной концентрации, начиная от поверхности вглубь образца, толщиной  $\Delta x_n = x_n - x_{n-1}$ , где  $x_n$  и  $x_{n-1}$  – координаты, в пределах которых концентрация примеси  $c(x)$  изомерно меняется на одну и ту же малую величину

$\Delta c = c_0/N$ ,  $N$  – целое число, равное количеству задаваемых слоёв разбиения. Средняя концентрация в  $n$ -слое равна

$$c_n = [c(x_n) + c(x_{n-1})] / 2 . \quad (2)$$

Суммированием отражений рентгеновских лучей от этих слоёв можно построить распределение результирующей относительной интенсивности выбранной дифракционной рентгеновской линии (т. е. ПРЛ) образца  $I(\vartheta) / I_{\max}^0$  в любой точке дифрактограммы, соответствующей углу  $\vartheta$ :

$$I(\vartheta) / I_{\max}^0 = \sum_{n=1}^N I_{\max}^n / I_{\max}^0 f_n(\vartheta - \vartheta_n), \quad (3)$$

где  $I_{\max}^0$  – интенсивность максимума линии образца до диффузионного отжига;  $I_{\max}^n$  – интенсивность максимума линии отражения от слоя толщиной  $\Delta x_n$ ;  $\vartheta_n$  – угол отражения от  $n$ -го слоя, средняя концентрация которого равна значению  $c_n$  из (2);  $f_n(\vartheta - \vartheta_n)$  – функция формы (ПРЛ) рентгеновской линии  $n$ -го слоя. В большей части практических случаев функция  $f_n(\vartheta)$  не зависит от состава и может быть аппроксимирована инструментальной линией исходной основы-растворителя  $f_0(\vartheta)$ , взятой из эксперимента до диффузионного насыщения. В рассматриваемом случае используем функцию Коши, параметры которой будут приведены ниже. Отметим, что величина угла отражения  $\vartheta_n$  рассчитывается для твёрдых растворов с кубической симметрией кристаллической решётки, константой Вегарда  $b$  сплава, образующегося на поверхности образца при диффузионном насыщении, параметром решётки основы  $a_0$ , индексами выбранной отражающей атомной плоскости  $(hkl)$  и длины волны рентгеновского излучения  $\lambda$  по формуле:

$$\vartheta_n = \arcsin \{ (\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}) / [2(a_0 + bc_n)] \} . \quad (4)$$

Угловое смещение  $\Delta\vartheta_n$  линии  $n$ -го слоя с составом  $c_n$  относительно линии основы  $\vartheta_0$  в дифрактометрической геометрии Брэгга-Брентано можно рассчитать с учётом (4) по формуле:

$$\Delta\vartheta_n = \vartheta_n - \vartheta_0 = -b/a_0 \operatorname{tg}(\vartheta_0) \cdot c_n. \quad (5)$$

Рентгеновская съёмка может быть выполнена как на дифрактометре, так и на плоскую плёнку прецизионной рентгеновской камеры, имеющей обычно более высокое разрешение.

Пример моделирования ПРЛ по указанному алгоритму для стандартной дифрактометрической рентгеносъёмки с фокусировкой по Бреггу-Брентано с использованием инструментальной (исходной)

линии чистого растворителя-железа в виде функции Коши

$$f_0(\vartheta) = [1 + \gamma(\vartheta - \vartheta_0)^2]^{-1} \quad (6)$$

с параметром  $\gamma=(2/\beta)^2$ , где  $\beta=0.04^\circ$  – угловая полуширина синглетной рентгеновской линии растворителя-основы, представлен на рис. 1. В расчётах были приняты следующие значения параметров: излучение  $\lambda_{\text{Co K}\alpha 1}=1,78892 \text{ \AA}$ ;  $a_0=2,8664 \text{ \AA}$  ( $\alpha\text{-Fe}$ );  $\vartheta_{0\text{Fe}}=80,95^\circ$  [2]; индексы отражающей плоскости – (211); линейный коэффициент поглощения  $\mu=440,3 \text{ см}^{-1}$ ; предел растворимости углерода в железе  $c_0=1,5 \text{ масс.}\%$ ;  $b=0,010 \text{ \AA /ат.}\%$  [3]; диффузионный путь –  $\sqrt{Dt}=10 \text{ мкм}$ .

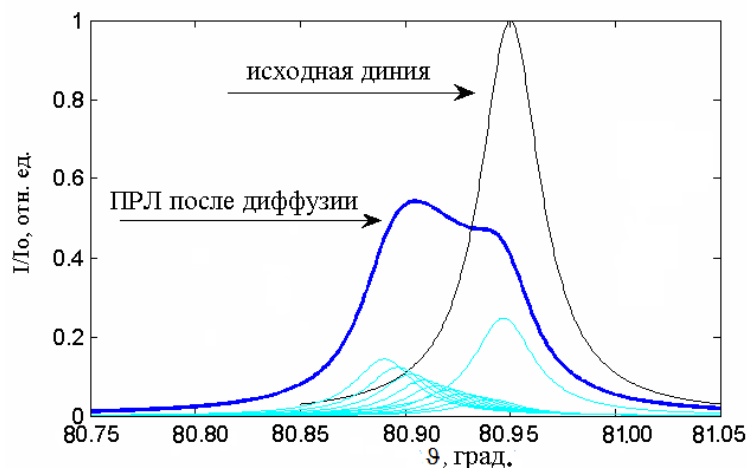


Рис. 1. Формирование результирующего ПРЛ образца после диффузии ( $\sqrt{Dt}=10 \text{ мкм}$ )

При этом построении результирующей ПРЛ диффузионного железного образца, в соответствии с формулой (3), формируется из суммы ПРЛ всех слоёв образца с разной концентрацией  $c_n$  диффундирующей примеси в каждом слое, изомерно изменяющейся от слоя к слою согласно (2). При этом положение максимума интенсивности отражения от каждого слоя  $\vartheta_n$  определяется его концентрацией  $c_n$  в соответствии с (4), а величина интенсивности  $I(\vartheta_n)/I_{\text{max}}^0$  каждого слоя – толщиной слоя и глубиной его залегания.

### Результаты моделирования ПРЛ цементированных образцов

В качестве материала образцов выбрана конструкционная легированная сталь 12Х2Н4А. Образцы вырезали из стали в виде прямоугольных квадратных пластин размером  $15 \times 15 \times 4 \text{ мм}$ . В процессе цементации плоских поверхностей образцов из газовой фазы применяли ступенчатый нагрев в температурном интервале  $637\text{--}827 \text{ }^\circ\text{C}$  с общей продолжительностью 2,5 часа.

Рентгеносъёмку вели на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2, осна-

щённом аппаратно-программном комплексе управления, регистрации и обработки результатов измерений, в  $Co\ K\alpha$ -излучении – в стандартной геометрии Брегга-Брентано. На рис. 2 представлены экспериментальные дифрактометрические записи ПРЛ (211) стальных образцов до цементации и после неё.

Сравнительный анализ распределения интенсивности полученной диффрактограммы и кинетики изменения ПРЛ показывает: 1) инструментальная линия, соответствующая стали до цементации (1), имеет полуширину  $\beta \sim 0,4^\circ$ ; 2) линия (2) на рис. 2, соответствующая цементированному образцу, размыта в сторону меньших брегговских углов и незначительно смещена относительно линии нецементированного образца.

Для расчёта ПРЛ цементированных образцов использованы следующие исходные данные: длина волны характеристического рентгеновского излучения  $\lambda_{Co\ K\alpha1} = 1,78892 \text{ \AA}$ ; параметр решётки образцов  $a_0 = 2,891 \text{ \AA}$  (сталь); угол Брега  $\vartheta_{0Fe} = 49,46^\circ$  [2]; индексы отражающей плоскости – (211); предел растворимости (поверхностная концентрация) углерода в железе  $c_0 = 1,5 \text{ масс.}\%$  при температуре  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ ; константа Вегарда  $b = 0,010 \text{ \AA}$  /ат.%. [3],  $f_{0Fe}(\vartheta - \vartheta_{0Fe}) = [1 + \gamma(\vartheta - \vartheta_{0Fe})^2]^{-1}$  – функция Коши с параметром  $\gamma = (2/\beta)^2$ , где  $\beta = 0,4^\circ$  – экспериментальная угловая полуширина рентгеновской линии. Результат моделирования для дифрактометра ДРОН-2 представлен на рис.3.

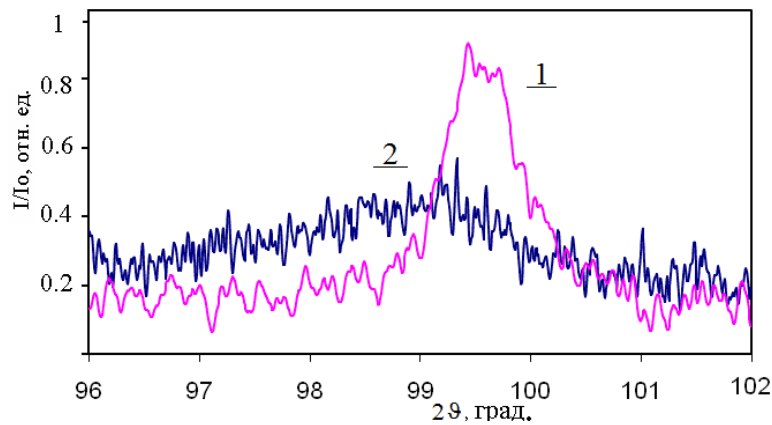


Рис. 2. Диффрактограммы линии (211) в  $Co\ K\alpha$ -излучении образцов из стали 12Х2Н4А: 1 – до цементации, 2 – после цементации

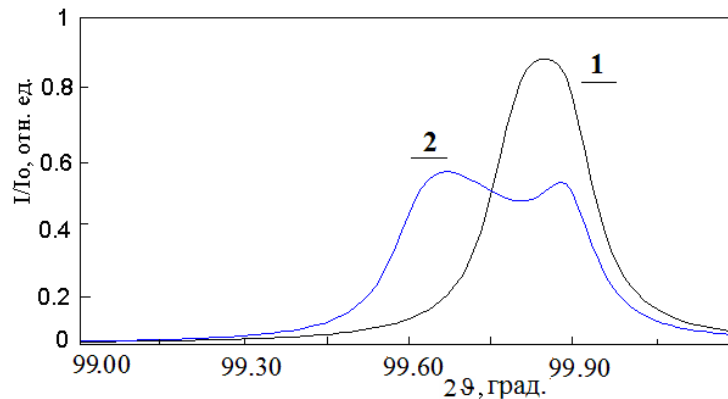


Рис. 3. Данные моделирования для линии Fe (211) для образцов: (1) – сталь, (2) – цементированная сталь

Суммарная интегральная интенсивность отражения (площадь под кривой ПРЛ) остаётся постоянной для экспериментальных кривых ПРЛ. Изменения в форме и смещение линии, имеющиеся вследствие диффузии, качественно совпадают с экспериментальными данными ПРЛ, представленными на рис.2.

Технологические условия обеспечивали глубину цементации  $l \approx 0,1$  мм, что подтверждается данными металлографического анализа шлифа поперечного сече-

ния диффузионной зоны цементированного образца, представленного на рис. 4, а. В процессе изотермического отжига в приповерхностных слоях образца образовалась структура твёрдого раствора углерода в  $\alpha$ -железе. Расчётные концентрационные кривые, соответствующие формуле (1), для различных глубин диффузии ( $\sqrt{Dt}$ ) от 2 до 60 мкм представлены на рис. 4, б.

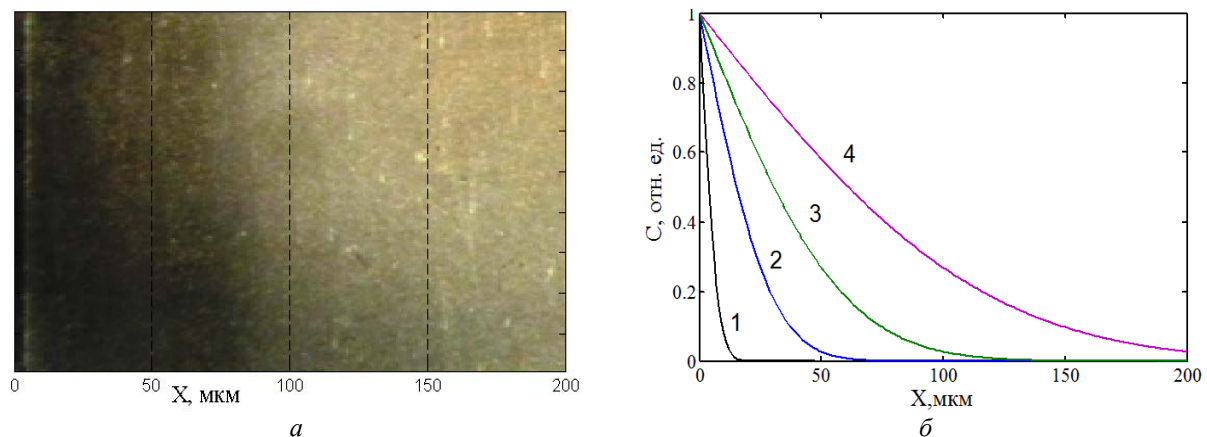


Рис. 4.: а – поперечный шлиф диффузионной зоны образца, б – концентрационные распределения углерода при цементации железа

для различных значений параметра диффузии  $\sqrt{Dt}$ : 1 – 2 мкм; 2 – 4 мкм; 3 – 10 мкм; 4 – 60 мкм

При постоянстве площади под каждой кривой ПРЛ происходит «перетекание» части интегральной интенсивности из линии чистого сплава (железа) ( $\mathcal{I}_{0Fe}$ ) в линию, положение которой соответствует положению слоя с концентрацией  $c_0$  ( $\mathcal{I}(c_0)$ ). Этот характер изменения расчётных ПРЛ позволяет проследить кинетику образования твёрдого раствора. Наибольший практический интерес представляет решение обратной задачи – по изменениям в формы дифракционных линий рентгеновских лучей, т.е. по её ПРЛ, определить глубину диффузии (толщину цементированного слоя) и получить концентрационное распределение диффундирующего вещества. Как видно из приведённых кривых для различных глубин диффузии, наиболее точной будет выступать харак-

теристика  $4,6\sqrt{Dt}$ , что позволяет определить длину диффузионной зоны, содержащей 99% исходной концентрации [4].

Описанный подход также может использоваться для оценки величины коэффициента диффузии и глубины цементации по дифракционным данным ПРЛ путём построения калибровочной зависимости, как это изложено в работе [4]. Для оценки глубины цементации по соотношению интенсивностей линий ПРЛ образца до и после цементации устанавливается тип режима, определяется  $I(\vartheta)/I_{\max}^0$ , по градуировочной кривой определяется соответствующее значение  $\sqrt{Dt}$ , и по нему по формуле (1) восстанавливается  $c(x)$ -кривая, которая позволяет оценить глубину диффузии. Далее, задав время цементации, легко оценить КД.



### Заключение

Предложенный алгоритм предназначен для моделирования ПРЛ при различных временах изотермического отжига для случаев цементации и их сравнительный анализ с экспериментальными дифрактограммами. Это позволяет оценивать коэффициенты диффузии углерода и глубину цементации без разрушения образца. Результаты анализа изменений ПРЛ в процессе цементации показывают возможность выделения характерных областей ПРЛ в зависимости от градиента

концентрации диффузанта по глубине проникновения рентгеновского излучения. Поэтому можно адаптировать предложенный алгоритм моделирования для решения конкретных задач диффузионного насыщения поверхностного слоя металлов.

Показано, что глубина анализа при определённых условиях съёмки и степени монохроматичности позволяет изучать глубину диффузионной зоны в слоях, значительно превышающих величину слоя половинного поглощения.

### Библиографический список

1. Перспективные материалы: учебное пособие. Т. 4 /под ред. Д.Л. Мерсона. Тольятти: ТГУ, 2011. 434 с.
2. Горелик С.С., Скаков Ю.А. Рентгеновский и электронно-оптический анализ. М: МИСИС, 2002. 360 с.
3. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов: справочник. М.: Машиностроение, 1979. 134 с.
4. Волков В.В., Покоев А.В. Математическое моделирование формы рентгеновской линии образца при диффузии из постоянного источника в полуограниченное поликристаллическое тело // Материалы IX Международного семинара «Физико-математическое моделирование систем». Ч. 1. Воронеж: Воронежский государственный технический университет, 2012. С. 29-36.

### Информация об авторах

**Волков Василий Владимирович**, инженер-конструктор, АО «РКЦ «Прогресс». E-mail: [volvvv@mail.ru](mailto:volvvv@mail.ru). Область научных интересов: диффузионные процессы, разработка программ моделирования рентгеновской дифракции, обработка сигналов.

**Покоев Александр Владимирович**, доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой физики твёрдого те-

ла и неравновесных систем, Самарский государственный университет. E-mail: [pokoev@samsu.ru](mailto:pokoev@samsu.ru). Область научных интересов: разработка рентгеновских методов изучения диффузионных процессов; исследование реальной структуры, фазовых превращений и механизмов диффузии в твёрдых телах под влиянием внешних воздействий.

### SIMULATION OF THE PROFILE OF A SAMPLE'S X-RAY DIFFRACTION LINE IN DIFFUSION METAL SATURATION

© 2015 V. V. Volkov<sup>1</sup>, A. V. Pokoev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>JSC Space Rocket Center "PROGRESS", Samara, Russian Federation

<sup>2</sup>Samara State University, Samara, Russian Federation

This article deals with methods of non-destructive control of diffusion-saturated layers of polycrystalline alloys, and in particular, in steel hardening. There exist simple and reliable X-ray techniques of studying diffu-

sion processes. Their main advantages are the safety, availability and absence of necessity to destroy the sample. Diffraction scattering of characteristic X-ray character radiation on a crystal lattice of a polycrystalline alloy contains information on the interior structure and concentration distribution of the diffusing material (carbon used as the diffusant impurity) in the solvent lattice (iron alloy) after isothermal annealing. Application of numerical methods makes it possible to simulate the shape of the line profile by varying the parameter of the alloy lattice, caused, for example, by diffusion penetration of carbon in steel. This approach is used for choosing the best conditions of saturating the surface of a metal alloy for the case of steady- source diffusion. With some assumption, the application of the calculation algorithm shows good approximation for the carbonization of polycrystalline alloys, which makes it possible to determine the degree of the diffusion saturation depending on the process parameters and to control them. The curve variations are related to the gradient of concentration of the diffusant and the depth of X-ray penetration. An algorithm of simulation has been developed and tested allowing prediction of diffusion area parameters in carbonization. It is shown that the depth of investigation using X-rays makes it possible, under certain conditions, to obtain information on the dimensions of the diffusion area in layers considerably in excess of half thickness values. The experimental data obtained in carbonization of a sample are compared with the results of simulation of a diffractive profile.

*Diffusion, steady source, X-ray diffraction, diffusion coefficient, carbonization, concentration distribution.*

### References

1. *Perspektivnye materialy. T. IV* [Non-conventional materials. V. IV /ed. by D.L. Merson]. Togliatti: Togliatti State University Publ., 2011. 434 p.
2. Gorelic S.S., Skakov U.A. *Rentgenovskiy i elektronno-opticheskiy analiz* [X-ray and optoelectronic analysis]. Moscow: MISiS Publ., 2002. 360 p.
3. Mirkin L.I. *Rentgenostrukturnyy kontrol' mashinostroitel'nykh materialov* [X-ray control of engineering materials]. Moscow: Mashinostroenie Publ., 1979. 134 p.
4. Volkov V.V., Pokoev A.V. *Matematicheskoe modelirovanie formy rentgenovskoy linii obraztsa pri diffuzii iz postoyannogo istochnika v poluogranichennoe polikristallichesкое telo. Materialy IX Mezhdunarodnogo seminara «Fiziko-matematicheskoe modelirovanie sistem»*. Part 1. Voronezh: Voronezh State Technical University Publ., 2012. P. 29-36. (In Russ.)

### About the authors

**Volkov Vasiliy Vladimirovich**, design engineer, State Research and Production Space – Rocket Center «TsSKB-Progress», Samara, Russian Federation. E-mail: [volvvv@mail.ru](mailto:volvvv@mail.ru). Area of Research: diffusion processes, software design for X-ray techniques, signal processing.

**Pokoev Alexander Vladimirovich**, Doctor of Science (Physics and Mathemat-

ics), Head of the Department of Solid State Physics and Non-equilibrium Systems, Samara State University, Samara, Russian Federation. E-mail: [pokoev@samsu.ru](mailto:pokoev@samsu.ru). Areas of Research: development of X-ray methods of studying diffusion processes, investigation of the real structure, phase transformations and mechanisms of diffusion in solids under external influences.