

ЭФФЕКТЫ ДИФРАКЦИИ В РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИХ В АНАЛИТИЧЕСКИХ ЦЕЛЯХ

Б.Д. Калинин, А.В. Руднев*

ООО «Прецизионные Технологии», Санкт-Петербург

*НПО «Спектрон», Санкт-Петербург

kalinin_boris@mail.ru

Поступила в редакцию 6 июля 2011 г.

Рассмотрены условия возникновения и регистрации дифракционных пиков, которые являются мешающими факторами при проведении рентгенофлуоресцентного анализа, но вместе с тем могут содержать дополнительную полезную аналитическую информацию. На примере анализа сталей на спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» показано, как можно устранить мешающие факторы и использовать эту информацию для определения углерода в сталях при использовании излучения средних длин волн.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, дифракция рентгеновского излучения, цементит, определение углерода в сталях.

Калинин Борис Дмитриевич – доктор технических наук.

Область научных интересов: рентгеновское аналитическое приборостроение, физические методы анализа в аналитической химии, программное и методическое обеспечение анализа.

Опубликовано свыше 200 научных работ, в том числе монография, 13 изобретений и патентов.

Руднев Александр Владимирович – кандидат физико-математических наук.

Область научных интересов: рентгеновская спектроскопия, электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ, рентгеновское аналитическое приборостроение.

Опубликовано 39 печатных работ.

Введение

При измерениях на рентгеновском флуоресцентном спектрометре следует учитывать, что первичное излучение рентгеновской трубки, рассеянное на образцах с кристаллической структурой, интерферирует и могут возникать дифракционные пики [1]. Из важнейшей формулы рентгеновского анализа - формулы Вульфа-Брэгга

$$2d \sin \theta = n\lambda,$$

где $\theta = (\varphi + \psi)/2$; φ и ψ - углы падения первичного и отбора отраженного излучения соответственно; λ - длина волны первичного излучения; n - порядок отражения, следует, что дифракционные максимумы возникают в двух случаях:

1- при фиксированной длине волны дифракционные максимумы существуют при определенных углах θ ;

2- при фиксированном угле θ дифракционные максимумы появляются при определенных длинах волн λ .

В аппаратуре и способах рентгеноструктурного анализа используются как первый, наиболее распространенный, так и второй случаи. При этом в первом случае, нужно иметь хорошо монохроматизированное первичное излучение

с длиной волны λ и измерять зависимость интенсивности дифрагированного излучения от угла θ , а во втором случае используется непрерывный тормозной спектр первичного излучения при строгой коллимации падающего пучка и отраженного пучка.

В аппаратуре для рентгенофлуоресцентного анализа, как правило, имеется фиксированный угол θ с большой апертурой расходимости рентгеновского пучка. Поэтому в случаях, когда выполняется уравнение Вульфа-Брэгга на рассеянном тормозном спектре, проявляются не острые пики дифракции, а широкие и с небольшой амплитудой. Может возникнуть ситуация, когда для какого-либо кристаллического соединения, содержащегося в образце, уравнению Вульфа-Брэгга удовлетворяет характеристическая линия первичного спектра. Тогда появится зависимость регистрируемой интенсивности характеристической линии от содержания этого кристаллического соединения. Из-за большой апертуры расходимости пучка интенсивность характеристической линии может также отображать несколько дифракционных пиков. Возникновение дифракционных пиков при проведении количественного рентгенофлуоресцентного ана-

лиза может являться мешающим фактором, нарушающим ожидаемую функциональную концентрационную зависимость для аналита. Следует учесть, что первичное излучение рентгеновской трубки при возникновении дифракционных пиков распределяется на возбуждение флуоресценции и отражение от решетки кристаллитов анализируемого образца, вследствие чего могут появляться в спектре образца дополнительные пики; при совпадении по длинам волн дифракционного пика и аналитической линии измеренная интенсивность флуоресценции аналитической линии оказывается больше ожидаемой расчетной. Возможны случаи, когда измеренная интенсивность флуоресценции аналитической линии оказывается меньше ожидаемой расчетной; возможно также перераспределение фоновой составляющей по сравнению с аналогичным образцом, в котором отсутствуют кристаллиты. Эти эффекты могут быть учтены при использовании эмпирических уравнений связи, однако при использовании теоретических способов коррекции межэлементных влияний это является мешающим фактором.

Экспериментальная часть

Схема, позволяющая оценить возможность возникновения дифракционных пиков при проведении рентгенофлуоресцентного анализа, представлена на рис. 1.

Спектрометр (рис. 1, а) включает рентгеновскую трубку (1), фильтр первичного излучения (2), исследуемый образец (3), камеру спектрометра (4), кристалл-анализатор LiF200 для рентгеновского излучения средних и жестких длин волн (5), детектор рентгеновского излучения – отпаянный газонаполненный счетчик (6).

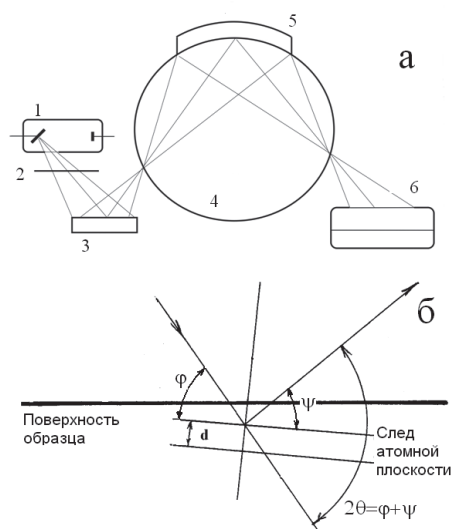


Рис. 1. Схема, позволяющая оценить возможность возникновения дифракционных пиков при проведении рентгенофлуоресцентного анализа

Высокое напряжение подается на анод рентгеновской трубки (1), на котором возникает первичное рентгеновское излучение, которое кроме характеристических линий элемента анода может содержать и линии других (конструкционных) элементов. На пути первичного рентгеновского излучения между окном рентгеновской трубки и исследуемым образцом может быть установлен фильтр – вторичный излучатель (2), для преобразования первичного рентгеновского излучения, в котором появляются дополнительные аналитические линии элемента фильтра. В исследуемом образце могут присутствовать кристаллические объекты (металлы, природные и техногенные материалы, органические соединения и др.) с межплоскостными расстояниями d_{hkl} , Å (h, k, l – кристаллографические индексы плоскостей решетки кристалла). Так как в зоне облучения образца находится очень большое количество кристаллитов различной ориентации, то для некоторых длин волн первичного излучения всегда найдутся кристаллиты, удовлетворяющие условию интерференционного отражения падающей волны по закону Вульфа-Брэгга (углы и относительные интенсивности этих отражений индивидуальны для каждой фазы). Отраженное излучение попадает в камеру спектрометра (4), где на кристалле-анализаторе (5) выделяется эта дифракционная линия, интенсивность которой регистрируется детектором (6). На рис. 1, б проиллюстрирована возможность возникновения дифракционных пиков в геометрии рентгеновского кристалл-дифракционного спектрометра.

Это обстоятельство может быть использовано для определения содержания углерода в сталях.

Углерод является одним из наиболее важных компонентов сталей и сплавов, определяя многие их физические и эксплуатационные свойства. В углеродистых и легированных сталях диапазон содержаний углерода обычно находится в пределах 0.1-1.7 % мас.; в чугунах - до 6.67 % мас. В этих сплавах углерод с железом образует преимущественно химическое соединение цементит Fe_3C , который имеет ромбическую ячейку с периодами решетки: $a = 4.524 \pm 0.005$ Å, $b = 5.088 \pm 0.005$ Å, $c = 6.743 \pm 0.005$ Å [2].

В структуре цементита каждый атом углерода окружен восемью атомами железа. Каждый атом железа связан с тремя атомами углерода. Межплоскостные расстояния d_{hkl} рассчитываются по формуле

$$(d_{hkl})^2 = (h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2)^{-1}.$$

Максимальная растворимость углерода в аустените (гамма-железе) при температуре выше 723 °С составляет 2 % мас. (примерно 5 % атомн.). Аустенит ниже 723 °С распадается на феррит, в котором растворимость углерода

составляет 0.02–0.03 % мас. при 723 °С, а при комнатной температуре – 10^{-6} – 10^{-7} % мас., и цементит. Ниже на рис. 2 приведена диаграмма состояния железо-углерод [3].

Из данной диаграммы следует, что цементит, как фазовая составляющая, есть в железоуглеродистых сплавах уже при очень малых содержаниях углерода (сотые доли процента мас.) и его количество возрастает по мере увеличения содержания углерода в системе. Цементит является фазовой и структурной составляющей железоуглеродистых сплавов, составной частью ледебурита и перлита (перлит – это надкристаллические структуры микрометрического размера; ледебурит – то же самое, но больших размеров.) Белый чугуны (в отличие от серого, ковкого, высокопрочного и половинчатого) содержат ледебурит и не содержат графит.

Эффекты дифракции удалось использовать в аналитических целях на минидифрактометре «Спектроскан-МД» [4, 5], в котором применена двулучевая рентгенооптическая схема, которая, в сочетании с позиционно-чувствительным детектором, позволяет заменить гониометрическое устройство классических дифрактометров и позволяет проводить рентгеноструктурный фазовый анализ поликристаллических материалов.

Из потока первичного излучения рентгеновской трубки с помощью кристалла-монократора выделяется характеристическая линия анода ($FeK\alpha$ или $CuK\alpha$), которая, падая на исследуемый образец, отражается от кристаллитов и регистрируется детектором. Так как в зоне облучения образца находятся очень большое количество кристаллитов различной ориентации, то всегда найдутся кристаллиты, удовлетворяющие условию интерференционного отражения падающей волны. Интенсивность этих отражений (дифракционных пиков) пропорциональна удельному содержанию этих кристаллитов в многофазовом образце, что позволяет проводить количественный фазовый анализ, и поскольку фаза однозначно определяет её химический состав, то можно проводить количественный элементный анализ [6].

Фрагмент дифрактограммы малоуглеродистой стали, полученной на минидифрактометре, приведён на рис. 3.

Дифрактограмма чистого железа содержит только пик феррита; если в сталях присутствует углерод, то появляются дополнительный пик цементита (для незакаленных сталей), интенсивность которого коррелирует с содержанием углерода (пик цементита состоит из нескольких дифракционных линий).

На комплексе спектрометр-дифрактометр были измерены государственные стандартные образцы (ГСО) сталей 127 комплекта (ИСО

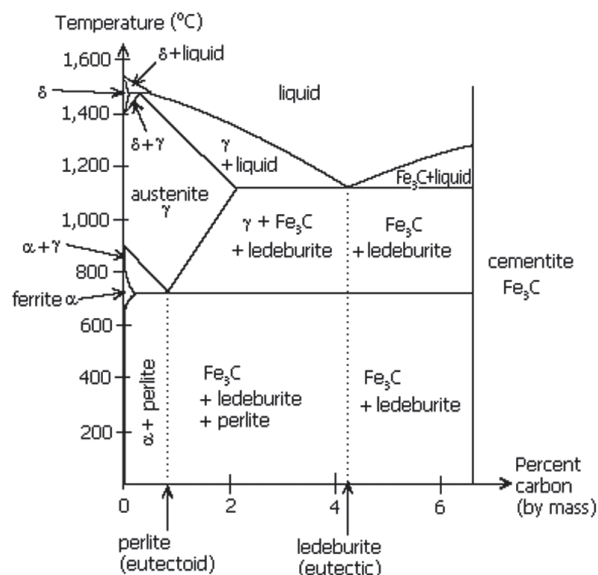


Рис. 2. Фазовая диаграмма состояния железо-углерод

ЦНИИЧМ). Измерения показали, что погрешность при определении содержания углерода уменьшается, если брать не интегральную интенсивность дифракционной линии, а общую интегральную интенсивность участка спектра, захватывающую весь аналитический пик цементита; в данном случае – это сложный пик, состоящий из нескольких рядом расположенных дифракционных линий. Дифракционные пики цементита измерялись на заметном фоне (флуоресцентное излучение хрома). Учет флуоресцентного излучения хрома позволяет в 4 раза уменьшить погрешность градуировочной зависимости для углерода.

Стандартное отклонение градуировочного уравнения $C_c = a_0 + a_1 I_C + a_2 I_{Cr}$ составило 0.06 % мас. Предел обнаружения углерода при экспозиции $T = 500$ с составляет 0.03 % мас. На рис. 4 приведён корреляционный график рассчитанных и аттестованных содержаний углерода в ГСО сталей 127 комплекта.

Для закаленных сталей углерод входит в решетку феррита и наблюдается раздвоение основного пика феррита. Величина раздвоения

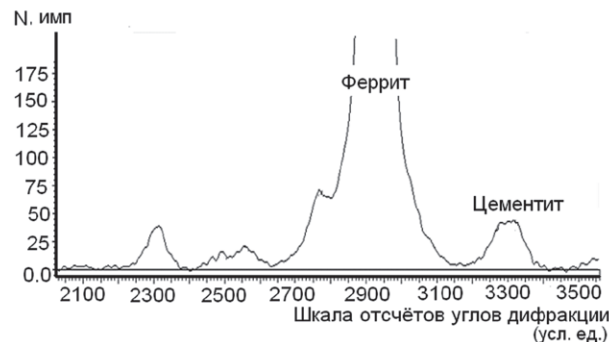


Рис. 3. Фрагмент дифрактограммы малоуглеродистой стали

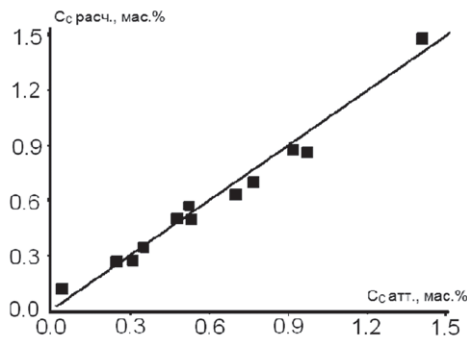


Рис. 4. Корреляционный график рассчитанных и аттестованных содержаний углерода в ГСО стальной 127 комплекта

этого пика пропорциональна содержанию углерода в закаленных сталях. Зависимость разности углов дифракции в двойных пиках (пики 011 и 110 и пики 002 и 200) от содержания углерода в мартенсите приведена в монографии Миркина Л.И. [7].

Исследования, проведенные на мини-дифрактометре, позволили перейти к решению задачи определения углерода в сталях с использованием эффектов дифракции на вакуумных (или воздушных) рентгенофлуоресцентных спектрометрах «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» (производство НПО «Спектрон», Санкт-Петербург) с рентгеновской трубкой БХВ-17 с палладиевым анодом.

В данном спектрометре угол $2\theta \approx 90^\circ$; с учетом расходимости регистрируемого излучения $\approx 8^\circ$ в спектрометре, в диапазон углов $82^\circ-98^\circ$, при выполнении условия дифракции, попадает несколько дифракционных линий.

В первичном излучении рентгеновской трубки БХВ-17 с палладиевым анодом может присутствовать сильная медная линия, которая отражается от стальных образцов и вместе с флуоресцентной линией меди попадает в детектор. При этом линейная зависимость между содержанием меди в образцах и интенсивностью флуоресцентной линией $\text{CuK}\alpha$ ($I^F_{\text{CuK}\alpha}$) нарушается, поскольку добавляется дополнительная интенсивность от отраженной (дифрагированной) линии меди ($I^D_{\text{CuK}\alpha}$), присутствующей в первичном спектре рентгеновской трубки и зависящей от содержания углерода.

Суммарная интенсивность, зарегистрированная в канале меди (I^Σ), образуется от сложения интенсивностей флуоресцентной и дифракционной линий $\text{CuK}\alpha$ и пропорциональна сумме содержаний в образце меди и углерода:

$$I^\Sigma = I^F_{\text{CuK}\alpha} + I^D_{\text{CuK}\alpha} \approx C_{\text{Cu}} + C_{\text{C}}$$

Если использовать эту интенсивность для определения содержания меди в ГСО серии РГ4-РГ31, то стандартное отклонение градуировочного графика составляет 0.1 % мас..

С целью разделения этих зависимостей и получения отдельных градуировочных графиков

$$I^F_{\text{CuK}\alpha} = a_0 + a_1 C_{\text{Cu}} \text{ и } I^D_{\text{CuK}\alpha} = a_0 + a_1 C_{\text{C}}$$

предлагается следующий способ.

Для определения содержания меди в образце первичный спектр рентгеновской трубки преобразуется с помощью селективного фильтра, который поглощает излучение медной линии в первичном спектре рентгеновской трубки, в результате чего во вторичном излучении отсутствует интенсивность, возникающая за счет явления дифракции, и наблюдается линейная зависимость интенсивности флуоресцентной линии $\text{CuK}\alpha$ от содержания меди в исследуемом образце:

$$I^F_{\text{CuK}\alpha} = a_0 + a_1 C_{\text{Cu}}$$

Стандартное отклонение такого градуировочного графика при измерении ГСО серии РГ24-РГ31 составляет 0.01 % мас.

Для определения углерода необходимо преобразовать первичный спектр рентгеновской трубки так, чтобы флуоресценция атомов меди в исследуемом образце не возбуждалась и линия $I_{\text{CuK}\alpha}$ отсутствовала во флуоресцентном спектре. Для этого проводится монохроматизация первичного спектра рентгеновской трубки с получением излучения, с эффективной длиной волны, энергия которой меньше, чем К-край поглощения меди. Это достигается с помощью первичного фильтра (вторичного излучателя), флуоресцентное излучение которого не возбуждает атомы меди, и снижением напряжения на рентгеновской трубке в диапазоне от 15 кВ до 20 кВ (это необходимо, чтобы исключить возбуждение флуоресцентной линии $I_{\text{CuK}\alpha}$ тормозным спектром и характеристическими линиями палладия).

В результате этого преобразования первичного спектра во вторичном излучении отсутствует флуоресцентное излучение $I_{\text{CuK}\alpha}$ и наблюдается линейная зависимость между интенсивностью отраженной от кристаллической структуры образца линии преобразованного первичного спектра и содержанием углерода

$$I^D_{\text{CuK}\alpha} = a_0 + a_1 C_{\text{C}}$$

На рис. 5 приведена иллюстрация процесса преобразования первичного спектра рентгеновской трубки; расчет выполнен по программе, моделирующей генерацию первичного излучения рентгеновской трубки [8].

На рис. 5, а приведен первичный спектр рентгеновской трубки с палладиевым анодом при напряжении на аноде 40 кВ и с загрязнением первичного спектра линиями $\text{CuK}\alpha$ и $\text{CuK}\beta$; в спектре присутствуют линии К и L-серии палладия.

На рис. 5, б приведен спектр рентгеновской трубки с палладиевым анодом при напряжении на аноде 40 кВ после прохождения первичного спектра через селективный фильтр (кобальта) толщиной 10 мкм; в спектре присутствуют ли-

нии К-серии палладия и линии К-серии кобальта, за счет флуоресценции материала фильтра. В преобразованном спектре отсутствуют линии L-серии палладия, а также линии $\text{CuK}\alpha$ и $\text{CuK}\beta$, которые поглощаются селективным фильтром.

На рис. 5, в приведен спектр рентгеновской трубки с палладиевым анодом при напряжении на аноде 20 кВ и с загрязнением первичного спектра линиями $\text{CuK}\alpha$ и $\text{CuK}\beta$ после прохождения первичного спектра через вторичный излучатель (фильтр меди) толщиной 65 мкм; в спектре присутствуют линии К-серии меди, за счет флуоресценции материала фильтра; линии L-серии палладия отсутствуют в преобразованном спектре рентгеновской трубки. Линии К-серии палладия не возбуждаются при напряжении на аноде рентгеновской трубки 20 кВ. Преобразованный спектр практически не возбуждает за счёт коротковолновой составляющей спектра флуоресцентное излучение атомов меди в исследуемом образце.

Экспериментальная проверка способа проводилась при напряжении на аноде 20 кВ и силе тока 1.5 мА с медным фильтром толщиной 65 мкм для фильтрации первичного излучения. Исследовали ГСО углеродистых и легированных сталей из комплектов РГ24-РГ31, РГ24а-РГ31а и чугунов легированных из комплекта ЧГ12а-ЧГ17а производства ЗАО Институт стандартных образцов (г. Екатеринбург). Содержания углерода в ГСО находились в диапазоне от 0.034 до 3.9 % мас. (всего 20 образцов). Облучаемая поверхность стальных образцов имела чистовую токарную обработку; поверхность образцов чугуна обрабатывалась на плоскошлифовальном станке.

На рис. 6 приведены фрагменты спектров образца РГ29а (верхний спектр; $C_C = 0.202$ % мас., $C_{Ni} = 4.71$ % мас.) и образца РГ28а (нижний спектр; $C_C = 0.68$ % мас., $C_{Ni} = 0.165$ % мас.); измерения проводили с шагом 5 мÅ при экспозиции 10 с.

В представленном фрагменте присутствует флуоресцентная линия $\text{NiK}\beta$, возбуждаемая линией $\text{CuK}\beta$ фильтра, и две линии фильтра $\text{CuK}\alpha$ и $\text{CuK}\beta$, отраженные от кристаллитов исследуемых образцов.

Для идентификации линий $\text{CuK}\alpha$ и $\text{CuK}\beta$ были рассмотрены дифрактограммы, полученные при использовании излучения $\text{CuK}\alpha$ (карточка ICDD [9]: Fe_3C -цементит № 01-089-7271 и Fe-феррит № 01-074-5837).

Для $\text{CuK}\alpha$ в диапазон углов 82° – 98° попадают 24 линии цементита с межплоскостными расстояниями от $d = 1.16182$ Å ($2\theta = 83.06^\circ$) до $d = 1.02158$ Å ($2\theta = 97.88^\circ$); суммарная интенсивность этих линий составляет 823 (условные единицы по дифрактограмме). Для $\text{CuK}\beta$ в этот диапазон углов попадают 25 линий цементита с

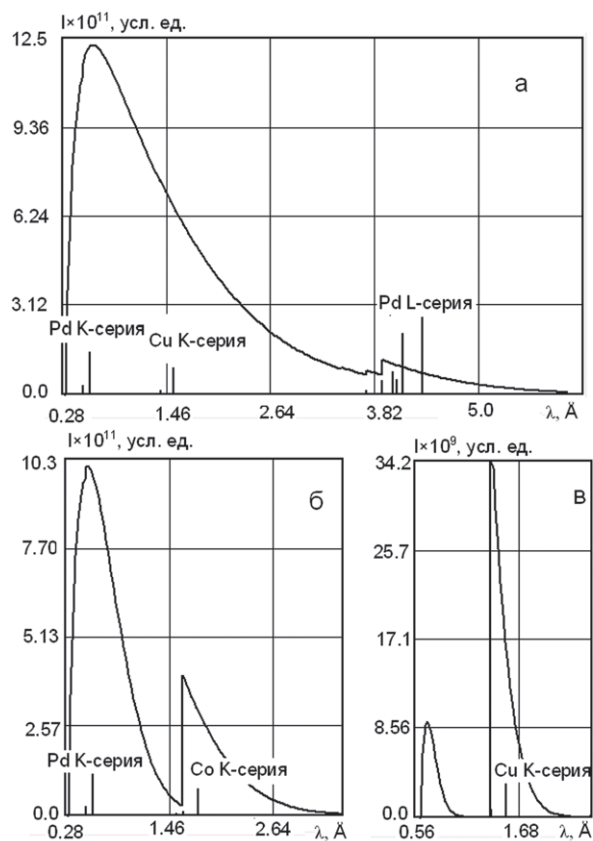


Рис. 5. Исходный спектр рентгеновской трубки БХВ-17 с палладиевым анодом (а) при напряжении на аноде 40 кВ и преобразованные спектры, прошедший через селективные фильтры кобальта (б) при напряжении на аноде 40 кВ и меди (в) при напряжении на аноде 20 кВ

межплоскостными расстояниями от $d = 1.07548$ Å ($2\theta = 82.69^\circ$) до $d = 0.952538$ Å ($2\theta = 97.55^\circ$); суммарная интенсивность этих линий составляет 236 (условные единицы по дифрактограмме) и одна линия феррита с межплоскостным расстоянием $d = 1.014$ Å ($2\theta = 89.40^\circ$); интенсивность этой линии составляет 4.6 (условные единицы по дифрактограмме). Измеренная интенсивность линии $\text{CuK}\beta$ выше интенсивности линии

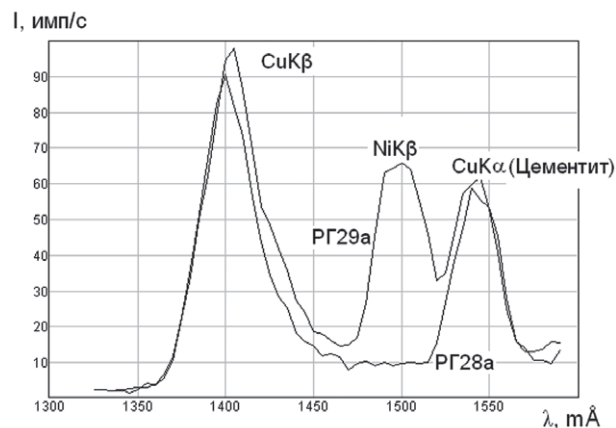


Рис. 6. Фрагменты спектров образцов РГ29а и РГ28а

$\text{CuK}\alpha$, поскольку интенсивность линии феррита коррелирует с содержанием железа, которого в этих материалах более 90 % мас.

Интенсивность дифрагированной линии $\text{CuK}\alpha$ измеряли при экспозиции 300 с и вращении образца. Из рис. 6 следует, что в градуировочном уравнении для определения содержания углерода необходимо учитывать наложение линии $\text{NiK}\beta$ на линию $\text{CuK}\alpha$. Эмпирические коэффициенты градуировочной зависимости

$$C_c = a_0 + a_1 I_{\text{CuK}\alpha} + a_2 I_{\text{NiK}\beta}$$

определялись методом наименьших квадратов. Стандартное отклонение точек от линии регрессии составило 0.11 % мас. при значимости (отношение численного значения коэффициента к погрешности его расчета) коэффициентов регрессии a_0 , a_1 и a_2 соответственно 26, 46 и 9, что говорит об устойчивости коэффициентов регрессии предложенного уравнения и надежности предложенного способа. Дифференциальная чувствительность градуировочного графика составила 23 имп/(% мас.×с); предел обнаружения при пересчете на 100 с экспозиции составил 0.08 % мас. Корреляционный график рассчитанных (расч.) и аттестованных (атт.) содержаний углерода в сталях и чугунах в координатах « $C_{\text{углерод}}^{\text{расч.}}$, % мас. расч. – $C_{\text{углерод}}^{\text{атт.}}$, % мас. атт.» приведен на рис. 7.

Кроме цементита углерод в сталях может находиться в связанном состоянии в форме карбидов других элементов: карбида марганца Mn_3C ; карбидов хрома Cr_3C_2 , Cr_5C_2 , Cr_4C и Cr_7C_3 ; карбидов вольфрама WC и W_2C ; смешанных карбидах $\text{W}_2\text{C} \times 3\text{Cr}_3\text{C}$. Максимальные содержания Mn, Cr и W в этих образцах составляет 0.91, 3.13 и 0.91 % мас. соответственно. Возможно, это обстоятельство нарушает градуировочную зависимость; введение дополнительного члена I_{WLB} или $I_{\text{WLB}} \times I_{\text{CrK}\alpha}$ в градуировочную зависимость позволяет незначительно (с 0.11 до 0.10 % мас.) снизить стандартное отклонение. Корреля-

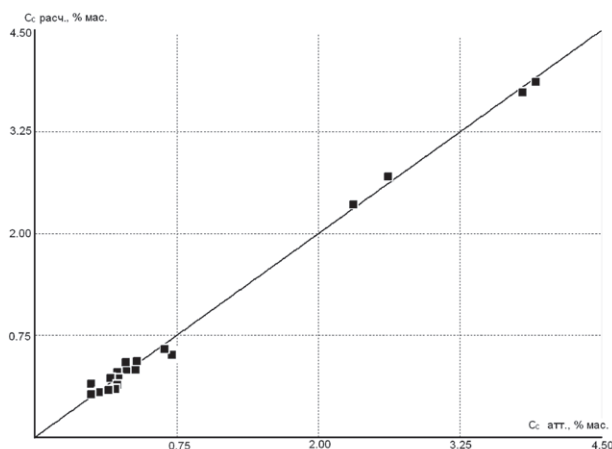


Рис. 7. Корреляционный график рассчитанных и аттестованных содержаний углерода в сталях и чугунах

ция между $I_{\text{CuK}\alpha}$ и C_{Cu} практически отсутствует ($r_{\text{CuK}\alpha\text{-CCu}} = 0.33$).

Стандартное отклонение градуировочного графика, построенного по углеродистым сталям и чугунам (12 образцов; без легированных сталей) составляет 0.04 % мас.

Прямое рентгенофлуоресцентное определение углерода возможно только на вакуумных спектрометрах с использованием специальных кристаллов-анализаторов – многослойные искусственные структуры (МИС) и проточных пропорциональных счетчиков мягкого рентгеновского излучения (44.792 Å); вследствие чего такие спектрометры являются самыми дорогими на рынке рентгеновской аналитической аппаратуры.

Недостатком прямого рентгенофлуоресцентного определения углерода является то, что при определении очень легких элементов (Be, B, C) детектируемое флуоресцентное излучение испускается из слоя, толщина которого лежит в диапазоне от нескольких атомных слоев до сотых долей микрометра и сильно зависит от состава материала пробы. Для флуоресцентной линии $\text{SK}\alpha$ (44.792 Å) толщина слоя, излучающего 90 % флуоресценции при анализе сталей, составляет 0.03 мкм [10], что не позволяет говорить о достоверности результатов анализа в таком тонком слое. Поверхность анализируемого образца, находящегося в вакуумной камере спектрометра, покрывается пленкой вакуумного масла, составляющей которой является углерод, что также сказывается на точности определения углерода.

Предлагаемый способ [11] по сравнению с традиционным способом рентгенофлуоресцентного определения углерода в сталях позволяет повысить представительность анализа и точность определения углерода за счет большей глубины выхода излучения (для линии $\text{CuK}\alpha$ глубина выхода излучения составляет 5-6 мкм [12]) и независимости излучения от загрязнения поверхности исследуемого образца парами вакуумного масла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Филиппов МН, Куприянова ТА, Лямина ОИ, Филиппова ТВ. Дифракция первичного излучения в рентгеноспектральном анализе / 2-я Всероссийская конференция по аналитической химии (г. Туапсе, 7-12 октября 2007 г.). Материалы конференции. Краснодар, 2007. С. 176.
2. Зотов О.Г., Кисельников В.В., Кондратьев С.Ю. Физическое металловедение: механические свойства : учеб.пособие С.-Пб.: СПбГТУ, 2001. 53 с.
3. Гуляев А.П. Термическая обработка стали. М.: Машгиз, 1953. 415 с.
4. Калинин Б.Д., Варламов А.В., Мосичев В.И., Першин Н.В. Новый рентгеновский комплекс

«Спектроскан» (спектрометр-диффрактометр) и его аналитические возможности // Прогрессивные материалы и технологии. Санкт-Петербург, «Прометей». 2002. № 5. С. 84-86.

5. Varlamov A.V., Kalinin B.D. Light elements quantitative determination with x-ray mini diffractometer // Lasers for Measurements and Information Transfer. St. Petersburg, Russia. 5–7 June 2002 / Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. V. 5066. 2002. P. 337-342.

6. Уманский Я.С. Рентгенография металлов и полупроводников. Москва, Металлургия, 1969. 496 с.

7. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов. Справочник.: Москва: Машиностроение, 1979. 134 с. (Стр. 25, рис. 10).

8. Калинин Б.Д., Плотников Р.И., Савельев С.К. Программно-моделирующий комплекс X-Energо как инструмент обучения и исследования в области РФА // Тез. докл. III Всероссийская конференция «Аналитические приборы». СПб. 2008. С. 26-27.

9. The International Centre for Diffraction Data (ICDD), PDF-2. [Электронный ресурс]: <http://www.icdd.com> (дата обращения июнь 2011 г.).

10. Мосичев В.И., Николаев Г.И., Калинин Б.Д. Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Методы атомной спектроскопии. Атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный и рентгенофлуоресцентный анализ. Справ. СПб.: НПО «Профессионал», 2006. 716 с.

11. Устройство для определения содержания углерода в углеродистых и легированных сталях. Родинков О.В., Калинин Б.Д., Руднев А.В. Патент на полезную модель № 96252 РФ. Заявл. 25 марта 2010 г.; опубл. 20 июля 2010 г. Бюллетень «Изобретения, полезные модели» № 20 (ч. V), 2010 г.

12. Дудик С.Л., Калинин Б.Д., Плотников Р.И., Савельев С.К. Оценка глубины выхода флуоресцентного излучения из проб исследуемых материалов и определение толщин плёнок и покрытий на рентгеновском спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» // Аналитика и контроль. 2006. Т. 10, № 3-4. С. 282-289.

EFFECTS OF DIFFRACTION IN THE X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS AND USE OF THEIR IN ANALYTICAL PURPOSES

*B.D. Kalinin, A.V. Rudnev**

"Precision technologies" Co. Lt., Saint-Petersburg

**"Spectron", Inc, Saint-Petersburg*

In measurements on XRF spectrometers can occur diffraction peaks. The conditions of occurrence and registration of the diffraction peaks, which are interfering factors during the X-ray fluorescence analysis, but they may contain additional analytical information. For example, the analysis of steels in the spectrometer «SPECTROSCAN MAX-GV» shows how you can eliminate confounding factors and uses additional information to determine the carbon using secondary radiation of wavelengths.

Key words: X-ray fluorescence analysis, X-ray diffraction, cementite, determination the carbon in steel.