

Zerstörungsfreie Prüfung
Röntgendiffraktometrie von polykristallinen
und amorphen Materialien
Teil 2: Verfahrensabläufe
Deutsche Fassung EN 13925-2:2003

DIN
EN 13925-2

ICS 19.100

Non-destructive testing — X-ray diffraction from polycrystalline
and amorphous material — Part 2: Procedures;
German version EN 13925-2:2003

Essais non destructifs — Diffraction des rayons X appliquée
aux matériaux polycristallins et amorphes —
Partie 2: Procédures; Version allemande EN 13925-2:2003

Die Europäische Norm EN 13925-2:2003 hat den Status einer Deutschen Norm.

Nationales Vorwort

Diese Europäische Norm ist im Komitee CEN/TC 138 „Zerstörungsfreie Prüfung“ unter intensiver deutscher Mitarbeit ausgearbeitet worden. Für die deutsche Mitarbeit ist der Arbeitsausschuss NMP 822 „Durchstrahlungsprüfung und Strahlenschutz“ des Normenausschusses Materialprüfung (NMP) verantwortlich.

Fortsetzung 25 Seiten EN

Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V.



Documents

Document Sharing Hub

— Leerseite —

Deutsche Fassung

Zerstörungsfreie Prüfung - Röntgendiffraktometrie von polykristallinen und amorphen Materialien - Teil 2: Verfahrensabläufe

Non-destructive testing - X-ray diffraction from polycrystalline
and amorphous materials - Part 2: Procedures

Essais non destructifs - Diffraction des rayons X appliquée
aux matériaux polycristallins et amorphes - Partie 2:
Procédures

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 29. November 2002 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, der Slowakei, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn und dem Vereinigten Königreich.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich.....	4
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe.....	5
4 Herstellung des Präparates	5
4.1 Allgemeine Vorbereitung.....	5
4.2 Kompaktproben	8
4.3 Pulverpräparate.....	9
4.4 Analysen von Mikroproben und Untersuchungen mit hoher räumlicher Auflösung	12
4.5 Reaktionsfähige Proben und Untersuchungen unter speziellen Probenumgebungsbedingungen.....	12
5 Messwerterfassung.....	13
5.1 Generelle Aspekte.....	13
5.2 Winkelbereich und Regime der Messwerterfassung	13
5.3 Kenngrößen für die Qualität der Messwerterfassung	14
6 Primärauswertung und Analyse der Messwerte.....	14
6.1 Untergrund	15
6.2 Peaksuche	15
6.3 Entflechtung von Pulverdiffraktogrammen unter Einbeziehung des Untergrundes.....	16
6.4 Phasenidentifizierung	17
6.5 Indizierung	17
6.6 Gitterkonstantenverfeinerung	18
6.7 Weitere Analysenverfahren	18
Anhang A (informativ) Beziehung zwischen den Normen für die Röntgenpulverdiffraktometrie	19
Anhang B (informativ) Beispiel für einen Prüfbericht	20
Anhang C (informativ) Flussdiagramm für den typischen Ablauf einer XRPD-Messung	21
Anhang D (informativ) Einige analytische Funktionen, die beim Kurvenangleich verwendet werden.....	22
Anhang E (informativ) Einige Verfahren zur Überprüfung der inneren Konsistenz von XRPD-Daten ..	23
Literaturhinweise.....	25

Vorwort

Dieses Dokument (EN 13925-2:2003) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 138 „Zerstörungsfreie Prüfung“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom AFNOR gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis September 2003, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis September 2003 zurückgezogen werden.

Diese europäische Normenreihe EN 13925 „Zerstörungsfreie Prüfung – Röntgendiffraktometrie von polykristallinen und amorphen Materialien“ setzt sich aus den folgenden Teilen zusammen:

- EN 13925-1 Allgemeine Grundlagen
- EN 13925-2 Verfahrensabläufe
- prEN 13925-3 Charakterisierung und Prüfung der Funktionstüchtigkeit von Geräten
- prEN 13925-4 Referenzmaterialien

Zur Erklärung des Zusammenhangs zwischen den Themen in den verschiedenen Normen wird im Anhang A ein Diagramm angegeben, das typische Vorgänge bei der Röntgenpulverdiffraktometrie zeigt.

Anhang A bis Anhang E sind informativ.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Malta, die Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, die Schweiz, die Slowakei, Spanien, die Tschechische Republik, Ungarn und das Vereinigte Königreich.

Einleitung

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD – X-Ray Powder Diffraction) ist eine sehr aussagefähige Methode der Zerstörungsfreien Prüfung (ZfP), die es gestattet eine große Anzahl von physikalischen und chemischen Werkstoffkenngrößen zu bestimmen. Zu diesen Kenngrößen gehören die Art und Menge der enthaltenen kristallographischen Phasen, ihre Gitterkonstanten und ihre kristallographischen Strukturen, die kristallographische Textur, die Makroelastizität, die Kristallitgröße und Mikroelastizität und die radiale Elektronendichteverteilung.

Das Ziel dieser Norm ist es, diejenigen Aspekte der verschiedenen röntgenpulverdiffraktometrischen Verfahren und ihrer Anwendungen zu beschreiben, die von allgemeiner Gültigkeit sind, ohne jedoch spezifische und detaillierte Normen für jedes einzelne Anwendungsgebiet und jeden einzelnen Analysenverfahrenstyp zu definieren.

Hauptziele dieser Norm sind deshalb:

- Prüflaboratorien, die auf verschiedenen Anspruchsniveaus arbeiten, von der routinemäßigen Prüfung bis hin zur Forschung praktische Anleitung, ein vereinheitlichtes Konzept und eine vereinheitlichte Terminologie für die Anwendung der Röntgenpulverdiffraktometrie in der Zerstörungsfreien Prüfung zur Verfügung zu stellen, ebenso wie Informationen über die Aussagefähigkeit und Grenzen dieser Methode;
- Grundlagen für die Qualitätssicherung in Röntgenpulverdiffraktionslaboratorien bereitzustellen, die es gestatten, die Funktionstüchtigkeit der Geräte zu prüfen und zu überwachen und die Vergleichbarkeit von Prüfergebnissen, die mit verschiedenen Geräten gewonnen wurden, zu sichern;
- eine einheitliche Grundlage (unter Vermeidung unnötiger Restriktionen) für zukünftige, detailliertere ZfP-Produktnormen und verwandte Qualitätssicherungsanwendungen bereitzustellen, die diejenigen Aspekte umfasst, die für die Mehrzahl der Anwendungsgebiete gültig sind.

Um die unmittelbare Anwendbarkeit der Norm in einer möglichst großen Zahl von Laboratorien und Anwendungsgebieten sicherzustellen, wurden Diffraktometer, die auf der Bragg-Brentano-Geometrie beruhen, detaillierter berücksichtigt als die Diffraktometer mit anderen Geometrien.

Strahlenschutz. Die Bestrahlung eines beliebigen Teiles des menschlichen Körpers mit Röntgenstrahlung kann schwere Gesundheitsschäden hervorrufen. Es ist deshalb wichtig, dass überall, wo eine Röntgenstrahlungsanlage betrieben wird, ein ausreichender Strahlenschutz für das Bedienpersonal und für alle in der Umgebung befindlichen Personen sichergestellt wird. Geeignete Maßnahmen, die dieses sicherstellen, und Angaben zu den Grenzwerten für die Exposition sind in den in dem jeweiligen Land geltenden Gesetzen und Verordnungen zum Strahlenschutz enthalten. In Fällen, wo in einem Land keine offiziellen Regelungen und Empfehlungen existieren, sollten die aktuellen Empfehlungen der Internationalen Kommission für Strahlenschutz verwendet werden.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt grundlegende Verfahrensabläufe fest, die bei der Anwendung der Röntgenpulverdiffraktometrie zur Anwendung kommen. Viele dieser Verfahrensabläufe sind von allgemeiner Bedeutung sowohl für die Mehrzahl der verschiedenen Diffraktometertypen, als auch für die Mehrzahl der verschiedenen Analysenarten, die in EN 13925-1 aufgeführt sind. Im Interesse der Übersichtlichkeit und der unmittelbaren Anwendbarkeit der Norm, konzentriert sich die Darstellung auf Arbeitsabläufe, die typisch sind für die Anwendung von Bragg-Brentano-Diffraktometern in der Phasenidentifizierung. Aspekte der Präparateherstellung und der Bewertung der Qualität der Messwerte wurden berücksichtigt. Trotzdem ist diese Norm nicht allumfassend. Es wird erwartet, dass spezifische Normen spezielle Anwendungsgebiete detaillierter behandeln werden.

2 Normative Verweisungen

Diese Europäische Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Europäischen Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation (einschließlich Änderungen).

EN 13925-1:2003, *Zerstörungsfreie Prüfung — Röntgendiffraktometrie von polykristallinen und amorphen Materialien — Teil 1: Allgemeine Grundlagen*.

EN 13925-3, *Zerstörungsfreie Prüfung — Röntgendiffraktometrie von polykristallinen und amorphen Materialien — Teil 3: Geräte*.

3 Begriffe

Für die Anwendung dieser Europäischen Norm gelten die allgemeinen Begriffe für die Röntgendiffraktometrie¹⁾.

4 Herstellung des Präparates

Die Probenvorbehandlung und die Präparateherstellung müssen sowohl auf die Spezifik der zu untersuchenden Probe als auch auf die Art der durchzuführenden röntgenpulverdiffraktometrischen Analyse abgestimmt werden, um eine optimale Qualität der Messwerte sicherzustellen [1], [2]. Der Begriff „Pulver“, wie er in der Kristallographie verwendet wird, entspricht nicht dem landläufigen Bedeutungsinhalt dieses Wortes, wie in Abschnitt 5 von EN 13925-1:2003 dargelegt ist.

4.1 Allgemeine Vorbereitung

4.1.1 Laterale Ausdehnung des Präparates

Wenn theta-kompensierende variable Aperturblenden verwendet werden, kann die durch den Primärstrahl ausgeleuchtete Präparateoberfläche konstant gehalten werden (das gilt allerdings nicht für die Größe des Probenvolumens, das zur Beugungsmessung beiträgt). Um einen Verlust der gemessenen Intensität des gebeugten Strahles zu vermeiden, darf der Primärröntgenstrahl das Präparat während des gesamten Messvorganges nicht überstrahlen. Das kann z. B. dadurch überprüft werden, dass vor Beginn der eigentlichen Messung ein Fluoreszenzschirm anstelle des Präparates in das Diffraktometer eingesetzt und der gesamte für die Beugungsmessung vorgesehene Winkelbereich abgefahren wird. Alternativ kann die vom Röntgenstrahl bestrahlte Länge der Präparateoberfläche mit der Gleichung (1) berechnet werden:

$$\text{Bestrahlte Länge (mm)} = R \alpha / \sin \theta \quad (1)$$

Dabei ist

R der Radius des Goniometers, in Millimeter;

α der Divergenzwinkel des Strahls, in Bogenmaß (Radian);

θ die Hälfte des Beugungswinkels 2θ , in Grad oder Bogenmaß (Radian).

1) Ein Entwurf für eine Europäische Norm (WI 00138078 „Zerstörungsfreie Prüfung — Röntgendiffraktometrie — Begriffe“) ist in Vorbereitung.

Bei der Verwendung von Festblendeaperturen überstrahlt der einfallende Strahl häufig das Präparat im Bereich kleiner 2θ -Winkel. Die entsprechenden Beugungsintensitäten können näherungsweise korrigiert werden, indem sie mit Diffraktogrammen verglichen werden, die in dem gleichen Winkelbereich, aber unter Verwendung einer Festblende mit kleinerem Aperturwinkel gemessen wurden.

Wenn sehr kleine Probenmengen untersucht werden müssen, kann die Intensität des Diffraktogrammes dadurch maximiert werden, dass die Probe in Form einer dünnen Schicht über eine große, vom Primärstrahl ausgeleuchtete Fläche präpariert wird.

Wenn Proben, die einen geringen linearen Massenschwächungskoeffizienten aufweisen, mit einem in Reflexionsgeometrie arbeitenden Diffraktometer untersucht werden, ist zu beachten, dass bei kleinen Beugungswinkeln der Primärstrahl und der gebeugte Röntgenstrahl innerhalb des Präparates beträchtliche Entfernungen in einer Richtung zurücklegen können, die nahezu parallel zur Präparateoberfläche verläuft. Deshalb kann die optimale laterale Präparategröße beträchtlich größer sein, als die Projektion des Primärstrahles auf die Präparateoberfläche.

4.1.2 Einfluss einer ungenauen Positionierung des Präparates bezüglich der Goniometerachse

Eine Präparateoberfläche, die gegenüber der 2θ -Rotationsachse eines Bragg-Brentano-Goniometers geringfügig versetzt ist, führt zu einer Verschiebung der Beugungslinien um einen Winkel der, wenn er in Bogenmaß (Radian) ausgedrückt wird, sich wie folgt berechnet²⁾:

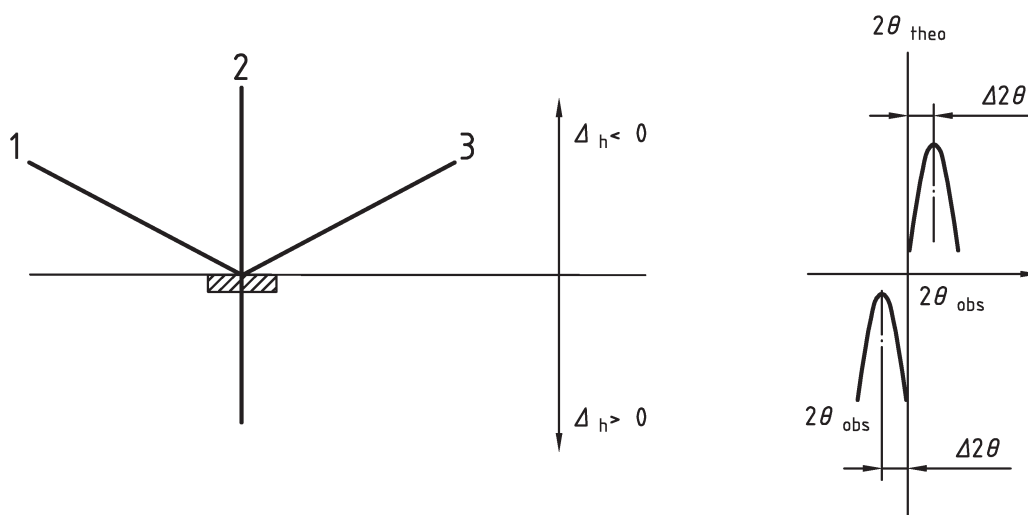
$$\Delta(2\theta) = 2\theta_{\text{obs}} - 2\theta_{\text{theo}} = -2\Delta h \cos \theta / R \quad (2)$$

Dabei ist

$\Delta(2\theta)$	die Verschiebung (in Radian) der theoretische Linienlage, um sie in Übereinstimmung mit der beobachteten Lage zu bringen. Sie ist positiv, wenn die Präparateoberfläche zur Röntgenröhre und zum Detektor hin erfolgt;
$2\theta_{\text{obs}}$ und $2\theta_{\text{theo}}$	beobachteter Beugungswinkel und nach der Bragg'schen Gleichung berechneter Beugungswinkel;
Δh	die Verschiebung der Präparateoberfläche (in Millimeter) gemessen entlang der Winkelhalbierenden zwischen einfallendem und gebeugtem Strahl. Diese Größe ist positiv, wenn die Verschiebung der Präparateoberfläche von der Röntgenröhre und vom Detektor weg erfolgt ist;
R	der Goniometerradius (in Millimeter).

Dies wird schematisch in Bild 1 gezeigt.

2) Diese Gleichung ist der nach Wilson [3] ähnlich.



Legende

- 1 Röntgenröhre
- 2 Winkelhalbierende
- 3 Detektor

Die Symbole sind in Gleichung (2) erklärt.

Bild 1 — Zusammenhang zwischen der Präparateverschiebung und der Lage der Beugungslinien

Probenverschiebungen von kleiner 20 µm sind schwierig zu vermeiden. Zum Beispiel würde für Goniometer mit einem Radius von 200 mm, dies bei der Winkelmessung zu einem maximalen Fehler von 0,01° (2θ) führen.

Die Verwendung eines geeigneten inneren Standards gestattet den Nachweis und die Korrektur sowohl dieses Effektes als auch desjenigen, der aus der endlichen Informationstiefe des Röntgenstrahls in das Präparat resultiert.

4.1.3 Einfluss der Präparatedicke und der endlichen Informationstiefe

Wenn die XRPD-Methode in der Reflexionsgeometrie angewendet wird, ist es oft vorteilhaft mit so genannten „unendlich dicken“ Präparaten zu arbeiten. Dies heißt, dass bei gegebenen Werten für den Massenschwächungskoeffizienten, für die scheinbare Dichte und für den Bereich des Beugungswinkels der Beitrag der Rückseite des Präparates zur Intensität des Diffraktogrammes vernachlässigbar ist.

Um sicherzustellen, dass die registrierte Intensität des gebeugten Strahles mindestens 99,9 % des Maximalwertes beträgt, der durch Vergrößerung der Präparatedicke, t , erreicht werden kann, muss die Präparatedicke mindestens den durch die Gleichung (3) definierten Wert haben [4]:

$$t = 3,45 \sin \theta / (\mu' \rho') \quad (3)$$

Dabei ist

- t die Dicke, in Zentimeter;
- ρ' die Dichte des Präparates, die Masse des Präparates dividiert durch sein Volumen einschließlich Poren, in Gramm durch Kubikzentimeter.
- μ' die gewichtete Summe der Massenschwächungskoeffizienten (oftmals auch als Massenabsorptionskoeffizient bezeichnet), in Quadratzentimeter je Gramm [5]; sie ist additiv bezüglich der Massenschwächungskoeffizienten der Elemente, aus denen das Präparat besteht, gewichtet mit ihrem Massenanteil, z. B.: