

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
Кафедра прикладної фізики

«На правах рукопису»

УДК _____

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

_____ Геннадій МОНАСТИРСЬКИЙ

“ ____ ” _____ 2023 р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

за освітньо-науковою програмою «Прикладна фізика»

зі спеціальності 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

на тему: Використання ефектів дифракції для визначення концентрації
вуглецю у сталях методом рентгенофлуоресцентного аналізу

Виконав здобувач(ка) ступеня магістра II курсу, групи ФФ-11мн

Висоцький Павло Павлович

(прізвище, ім'я, по батькові)

_____ (підпис)

Науковий керівник Завідувач кафедри прикладної фізики, д.ф.-м.н.

Монастирський Г. Є.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ім'я, по батькові)

_____ (підпис)

Консультант з ТОВ «Елватех»:

Завідувач лабораторії Дружерученко О. Г.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ім'я, по батькові)

_____ (підпис)

Рецензент Заступник директора ТОВ «Елватех», кандидат фіз-мат наук

Мартинюк В.В.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище, ім'я, по батькові)

_____ (підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з праць інших
авторів без відповідних посилань.

Здобувач ступеня магістра _____

(підпис)

Київ – 2023 року

Реферат

Пояснювальна записка дипломної роботи за обсягом становить 48 сторінок, містить 4 таблиці та 20 рисунків. У роботі було використано 9 бібліографічних найменувань.

Метою даної роботи є адаптація методу рентгенофлуоресцентного аналізу для кількісного аналізу вмісту вуглецю у сталях, на основі дифракційних піків у флуоресцентних спектрах.

На прикладі нелегованих сталей було показано, що за правильно обраної геометрії зйомки флуоресцентних спектрів, спостерігається кореляція між інтенсивністю дифракційних піків та вмістом вуглецю у сталі. Побудована регресійна модель дозволила достатньо точно оцінити вміст вуглецю у нелегованих сталях. Абсолютна помилка вимірювання для експериментальних зразків не перевищила 0.05 %мас.

Ключові слова: рентгенофлуоресцентний аналіз, вуглецеві сталі, дифракція.

Summary

The diploma work explanatory message includes 48 pages of the text, 4 tables and 20 illustrations. Overall 9 references were used.

The purpose of this work is to adapt the method of X-ray fluorescence analysis for the quantitative analysis of carbon content in steels, based on diffraction peaks in fluorescence spectra.

Using the example of non-alloyed steels, it was shown that with a correctly chosen geometry for recording fluorescence spectra, a correlation is observed between the intensity of diffraction peaks and the carbon content in the steel. The constructed regression model made it possible to accurately estimate the carbon content in unalloyed steels. The absolute measurement error for the experimental samples did not exceed 0.05% mass.

Key words: X-ray fluorescence analysis, carbon steels, diffraction.

Зміст

Вступ.....	5
1. Теоретичні відомості.....	7
1.1 Фазова структура нелегованих сталей	7
1.2 Поширені методи аналізу сталей.....	12
1.3 Метод рентгенофлуоресцентного аналізу	16
1.4 Адаптація методу РФА для аналізу вуглецевих сталей.....	19
1.5 Висновки до розділу 1	22
2 Визначення оптимальної геометрії зйомки флуоресцентного спектру...	23
2.1 Рентгеноструктурний аналіз	23
2.2 Експериментальне устаткування.....	26
2.3 Вибір зразків	27
2.4 Визначення впливу геометрії зйомки на флуоресцентні спектри	29
2.5 Висновки до розділу 2	37
3 Кількісна оцінка вмісту вуглецю.....	38
3.1 Побудова регресії.....	38
3.2 Обговорення	43
3.3 Висновки до розділу 3	45
4. Висновки	46
Перелік використаних джерел	47

Вступ

Аналіз хімічного складу вуглецевих сталей є поширеною і критично важливою задачею у багатьох галузях сучасної промисловості. Оскільки різні марки сталей мають різні механічні та фізичні властивості, аналіз їх хімічного складу є дуже важливою частиною виробничого процесу.

Наразі основними методами для аналізу складу вуглецевих сталей є хімічний та атомно-емісійний аналіз, але їх ефективність нівелюється складністю підготовки зразків до аналізу та їх значною вартістю. Привабливою альтернативою для аналізу сталей є метод рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА). Рентгенофлуоресцентний метод заснований на аналізі так званого характеристичного спектру зразку, що утворюється в результаті непружного розсіювання рентгенівського випромінювання на атомах. Даний метод широко використовується для аналізу хімічного складу матеріалів. До переваг даного методу можна віднести його швидкість, простоту, майже повну відсутність потреби у підготовці зразків до вимірювань, а також високу, як для методу експрес аналізу, точність результатів. У певній мірі метод РФА вже використовується для аналізу сталей, здебільшого леггованих, однак даний метод має погану чутливість до легких елементів, через низький вихід флуоресценції з атомів легких елементів, та сильне розсіювання низькоенергетичного випромінювання в повітрі, що значно ускладнює, а у деяких випадках і унеможливає використання методу РФА аналізу вмісту легких елементів, у тому числі і вуглецю. Це значно обмежує можливості методу рентгенофлуоресцентного аналізу по аналізу сталей.

У даній роботі розглядається можливість адаптації методу рентгенофлуоресцентного методу для аналізу вуглецевих сталей шляхом визначення концентрації вуглецю на основі інтенсивності паразитних дифракційних піків у флуоресцентних спектрах. нелегованих та незагартованих сталях основними фазовими складовими є феррит, що являє

собою слабкий твердий розчин проникнення вуглецю в α -залізі (α —ферит) з ОЦК ґраткою або у γ -залізі (γ —ферит) з ГЦК ґраткою, та цементит (Fe_3C). При цьому більшість вуглецю знаходиться у цементитній фазі, і співвідношення цієї фази прямо пропорційно концентрації вуглецю у зразку. Таким чином підібравши геометрію зйомки таким чином, щоб у спектрі спостерігалась дифракційна лінія від ґратки цементиту, на основі її інтенсивності можна оцінити вміст цементитної фази, а відповідно і концентрацію вуглецю у сталі.

У даній роботі досліджувався вплив геометрії на флуоресцентні спектри вуглецевих сталей, а також можливість використання дифракційних піків у флуоресцентних спектрах для кількісної оцінки вмісту вуглецю у сталях.

1. Теоретичні відомості

1.1 Фазова структура нелегованих сталей

Нелеговані сталі, також відомі як вуглецеві сталі, складаються переважно із заліза та вуглецю з невеликою кількістю інших елементів, таких як марганець, сірка та фосфор. Фазова структура нелегованих сталей значною мірою визначається вмістом вуглецю, який може коливатися від менше 0,1% до понад 2%.

При низьких рівнях вуглецю ($<0,2\%$) нелеговані сталі складаються переважно з феритової фази, яка є об'ємно-центрованою кубічною (ОЦК) кристалічною структурою. Ферит є відносно м'якою та пластичною фазою, і її властивості можна змінити шляхом сплаву з іншими елементами.

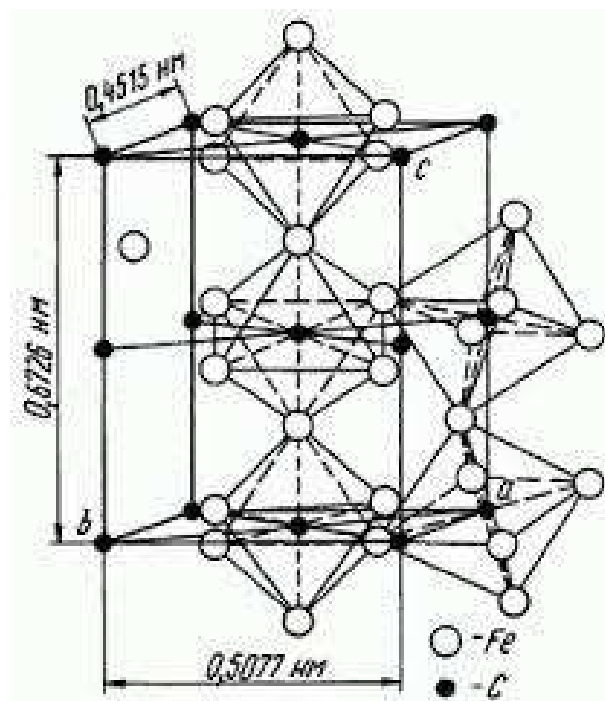


Рис 1 Гратка цементиту

Зі збільшенням вмісту вуглецю фаза фериту перетворюється на суміш фериту та цементиту, яка є фазою карбіду заліза (Fe_3C), яка має орторомбічну кристалічну структуру. Частка фериту та цементиту в сталі залежить від вмісту вуглецю, при цьому евтектоїдна сталь (0,8% вуглецю) має суміш

приблизно 50% фериту та 50% цементиту. Ця суміш фаз відома як перліт, який має пластинчасту структуру, що складається з чергування шарів фериту та цементиту.

На додаток до фериту, цементиту та перліту нелеговані сталі також можуть містити невеликі кількості інших фаз, таких як мартенсит, бейніт і залишковий аустеніт. Ці фази утворюються в результаті різних термічних обробок і можуть істотно впливати на механічні властивості сталі.

Мартенсит — це фаза, яка може утворюватися в сталях під час швидкого охолодження від високих температур, наприклад під час загартування від температури аустенізації. Це дуже тверда і крихка фаза, яка сильно напружена, і вона утворюється, коли атоми вуглецю захоплюються кристалічною решіткою атомів заліза через швидку швидкість охолодження.

Мартенсит має об'ємно-центровану тетрагональну (ВСТ) кристалічну структуру та характеризується сильно деформованою ґраткою, що відповідає за його твердість і крихкість. Атоми вуглецю затримуються в решітці заліза, що спричиняє стиснення інтервалу ґратки і спотворення кристалічної структури, що сприяє високій міцності та твердості мартенситних сталей.

Мартенсит, як правило, вважається метастабільною фазою, що означає, що він не є термодинамічно стабільною фазою при кімнатній температурі і може з часом перетворюватися в інші фази, такі як загартований мартенсит або бейніт. Щоб покращити в'язкість і пластичність мартенситних сталей, їх часто відпускають після загартування, що передбачає повторне нагрівання сталі до нижчої температури, щоб зняти деякі внутрішні напруги та викликати утворення вторинних фаз, таких як відпущений мартенсит.

Загалом, мартенсит є фазою, яка дуже бажана через свою міцність і твердість у певних сферах застосування, наприклад, в інструментальних сталях, але його крихкість також може зробити його непридатним для інших застосувань, де потрібні міцність і пластичність. Властивості мартенситних сталей можна налаштувати за допомогою термічної обробки та легування для досягнення конкретних характеристик для різних застосувань.

Бейніт — це фаза, яка може утворюватися в сталях під час охолодження від високих температур, наприклад під час термічної обробки. Це мікроструктура, що займає проміжне положення між мартенситом і перлітом за своєю твердістю і в'язкістю.

Бейніт утворюється, коли аустеніт охолоджується досить швидко, щоб уникнути утворення перліту, але досить повільно, щоб запобігти утворенню мартенситу. Точна швидкість охолодження, необхідна для утворення бейніту, залежить від хімічного складу сталі та умов охолодження, але зазвичай вона повільніша, ніж швидкість охолодження, необхідна для утворення мартенситу.

Бейніт має пластинчасту мікроструктуру, що складається з фериту та дрібної дисперсії частинок Fe_3C (цементиту). Феритові пластини орієнтовані в певному напрямку, що надає бейніту унікальну кристалічну структуру. Наявність часток цементиту забезпечує міцність і твердість бейніту, тоді як феритові пластини забезпечують міцність і пластичність.

Властивості бейніту можна налаштувати шляхом контролю швидкості охолодження та температури аустенізації під час термообробки. Бейніт може демонструвати відмінні властивості міцності та в'язкості, що робить його бажаною мікроструктурою для багатьох застосувань, включаючи шестерні, підшипники та ріжучі інструменти.

Підсумовуючи, фазова структура нелегованих сталей значною мірою визначається вмістом вуглецю і може включати наступні фази: ферит, цементит і залишковий аустеніт. Окремо слід комплексні мікроструктури, що складаються з вищеназваних фаз - перліт, мартенсит, бейніт і залишковий аустеніт. Ці фази можуть значно впливати на механічні властивості сталі, а їхні відносні пропорції можна контролювати за допомогою різних термічних обробок для досягнення бажаних властивостей.

Нижче 0,008 мас.% структура повністю складатиметься з фериту, який має об'ємо-центровану кубічну решітку з періодом $a = 0.2827$ нм. Понад 0,008 % мас. будь-який надлишок вуглецю утворює з залізом з'єднання Fe_3C —

цементит який має ромбічну комірку з періодами ґратки: $a = 0.4515$ нм, $b = 0.5077$ нм, $c = 0.6726$ нм.

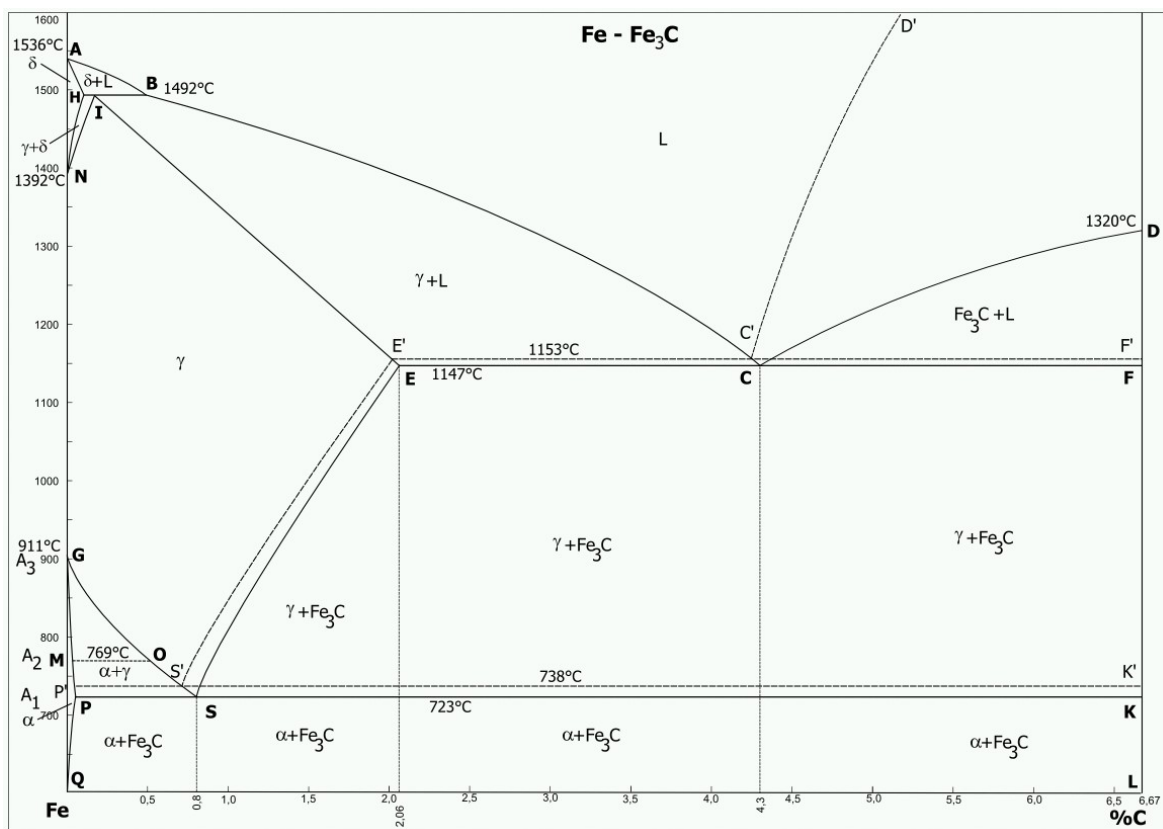


Рис 2 Фазова діаграма Fe-C

Леговані сталі містять додаткові елементи, такі як хром, нікель, молібден та ін., які додаються для поліпшення їх механічних і фізичних властивостей. Фазова структура легованих сталей може бути складнішою, ніж нелегованих, оскільки присутність цих легуючих елементів може впливати на формування різних мікроструктур під час термообробки.

Мікроструктура легованих сталей залежить від ряду факторів, включаючи тип і кількість легуючих елементів, швидкість охолодження під час термообробки і температуру аустенізації. Як правило, наявність легуючих елементів може впливати на кінетику фазових перетворень, що призводить до утворення різних мікроструктур.

Наприклад, хром часто додають до сталей для підвищення їх стійкості до корозії. При додаванні в достатній кількості хром може утворювати захисний оксидний шар на поверхні сталі, що допомагає запобігти корозії. Однак додавання хрому також може вплинути на фазову структуру сталі. Хром може впливати на кінетику перетворення аустеніту в перліт, що призводить до утворення іншої мікроструктури, яка називається відпущеним мартенситом.

Іншим прикладом є додавання молібдену, яке може підвищити міцність і в'язкість сталі. Молібден також може впливати на кінетику фазових перетворень, що призводить до утворення різних мікроструктур, таких як бейніт або голчастий ферит.

Загалом, леговані сталі можуть демонструвати широкий діапазон мікроструктур, включаючи ферит, перліт, бейніт, мартенсит і різні комбінації цих фаз. Точна мікроструктура та кінцеві властивості залежать від конкретного складу легованої сталі та використовуваного процесу термічної обробки. Термообробка може бути використана для адаптації мікроструктури легованої сталі для досягнення певних механічних і фізичних властивостей для різних застосувань.

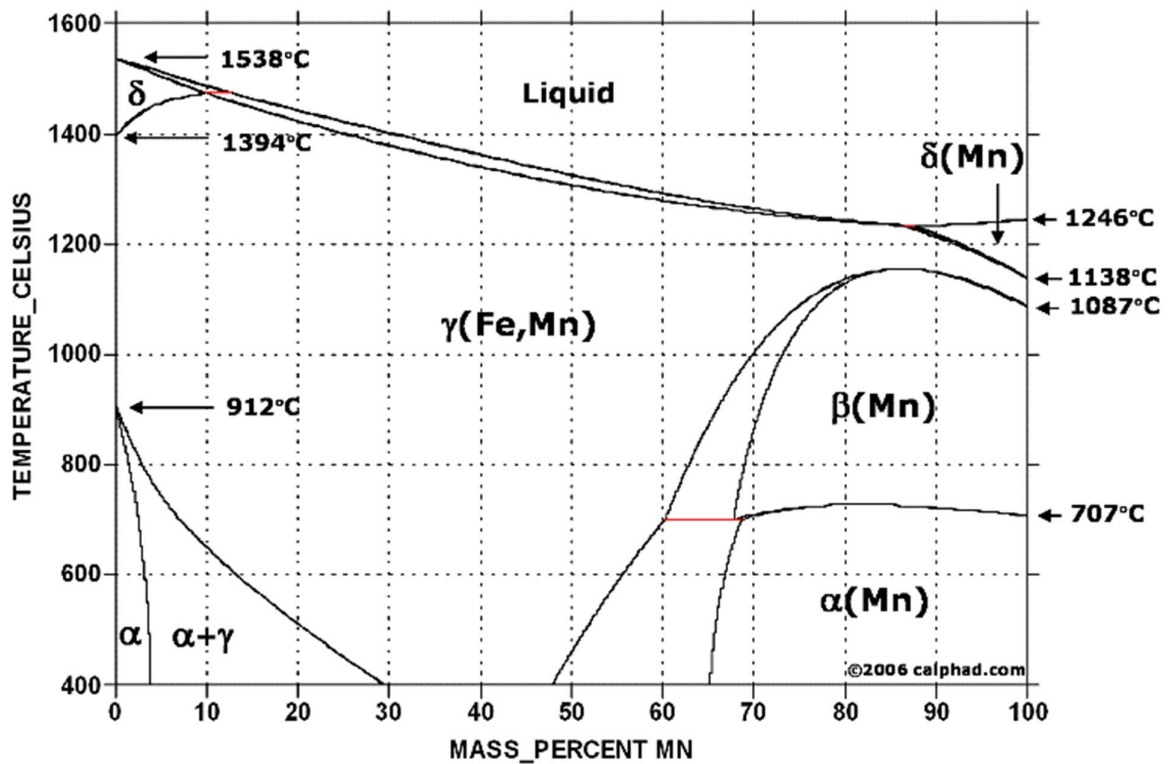


Рис 3 Фазова діаграма Fe-Mn

Також варто приймати до уваги, що наявність певних легуючих елементів може стабілізувати, у загальному випадку термодинамічно нестабільні фази. Так, аустеніт, який є нестабільною фазою у нелегованих сталях може стабілізуватись легуючими елементами, такими як нікель та марганець. Як можна бачити з фазової діаграми на рис.3, γ – залізо, або аустеніт стає стабільним за температур нижчих за 700 °C вже за масової концентрації у сплаві марганцю порядку декількох відсотків.

1.2 Поширені методи аналізу сталей

Аналіз металів та сплавів, у тому числі і сталей, є досить розповсюдженою задачею у багатьох галузях промисловості і науки. Подібна задача може виникати наприклад при аналізі якості сировини, або готових металевих виробів, а також при контролі виробничого процесу або досліджень щодо його удосконалення.

На даним момент є кілька широко використовуваних методів аналізу сталей, кожен з яких має певні переваги і недоліки. У цьому розділі наведені найбільш розповсюджені методи аналізу хімічного складу вуглецевих сталей, а також огляд їх можливостей і обмежень.

Метод який дасть найбільш точну і детальну інформацію про зразок це метод хімічного аналізу. Цей метод полягає в тому, що зразок сталі розчиняється у кислоті або основі, і змішується з хімічними реагентами для визначення концентрації різних елементів. Хімічний аналіз є стандартним методом для визначення хімічного складу вуглецевих сталей. До переваг даного методу можна віднести Висока точність: хімічний аналіз є дуже точним методом, з широким діапазоном виявлення елементів і може виявляти широкий діапазон елементів, які присутні в зразку сталі. Загалом хімічний аналіз - це надійний та довірчий метод, який використовується у промислових та наукових дослідженнях вже достатньо довго і все ще дуже актуальним. Однак даний метод має певні недоліки, що обмежують області його застосування. Перш за все проблема полягає у тому що даний метод є достатньо складним лабораторним методом, а отже хімічний аналіз може займати більше часу, ніж інші методи аналізу, особливо якщо зразок сталі потребує попередньої підготовки. Також дуже серйозним недоліком є той факт що даний метод є руйнівним, що може бути не практичним для деяких застосувань, насамперед при аналізі готових виробів.

Загалом хімічний аналіз - це надійний метод для визначення хімічного складу вуглецевих сталей з високою точністю, але може бути часо- та ресурсозатратним

Ще один метод який є досить розповсюдженим для аналізу вуглецевих сталей — це спектральний аналіз. Спектральний аналіз - це техніка експрес аналізу, здатна аналізувати широкий діапазон елементів що робить її добре придатною для виробничих середовищ великого обсягу.

Даний метод є неруйнівним, і здатний аналізувати широкий спектр елементів, включаючи вуглець, сірку, фосфор і різні легуючі елементи, що робить його універсальним для аналізу зразків вуглецевої сталі. Однак даний метод потребує ретельної підготовки поверхні: вимагає чистої та рівної поверхні для аналізу, що може вимагати певної підготовки зразка, наприклад шліфування або полірування, що може збільшити час і витратити роцес аналізу. Також необхідне для сектрального аналізу обладнання OES може бути дорогим, що робить його менш доступним для невеликих лабораторій або установ.

Загалом спектральний аналіз є потужною технікою хімічного аналізу вуглецевої сталі, перевагами якої є швидкість, точність, неруйнівний характер і широкий діапазон аналізованих елементів. Проте він має певні обмеження, пов'язані передусім з необхідністю підготовки зразків, та високою вартістю обладнання.

Ще одним методом аналізу сталей є Оптична емісійна спектроскопія з індуктивно пов'язаною плазмою (ICP-OES). Оптична емісійна спектроскопія з індуктивно пов'язаною плазмою (ICP-OES) — потужний аналітичний метод, який використовується для кількісного визначення широкого діапазону елементів у різних типах зразків, включаючи рідини, тверді речовини та гази. Він заснований на принципі атомізації, збудження та виявлення атомів та іонів аналіту.

В ICP-OES високотемпературна плазма створюється шляхом поєднання радіочастотної енергії з потоком газу аргону, який генерує температуру до 10 000 Кельвінів. Зразок вводиться в плазму, яка випаровує і розпилює зразок на складові атоми та іони. Ці збуджені види аналізованих речовин випромінюють світло на певних довжинах хвиль, які вимірюються оптичним спектрометром і перетворюються на кількісні результати.

ICP-OES пропонує кілька переваг перед іншими аналітичними методами, включаючи високу чутливість, широкий динамічний діапазон і здатність

виявляти велику кількість елементів одночасно. Його також можна використовувати для визначення мікроелементів у дуже низьких концентраціях, як правило, в діапазоні частин на мільярд (ppb) до частин на мільйон (ppm).

Одним із недоліків ICP-OES є те, що він вимагає складної підготовки зразків і може займати багато часу порівняно з іншими методами, такими як XRF або OES. Крім того, обладнання ICP-OES є дорогим і потребує навчених операторів для обслуговування та експлуатації обладнання.

Загалом, ICP-OES є надзвичайно універсальною та потужною технікою для визначення мікроелементів і основних елементів у широкому діапазоні проб. Він зазвичай використовується в таких галузях, як екологічний моніторинг, геохімія, металургія та фармацевтика, серед інших.

Останнім часом у області аналізу хімічного складу матеріалів все більше набуває популярності метод рентгенофлуоресцентного аналізу. Рентгенівська флуоресцентна спектроскопія (РФА) — широко використовуваний аналітичний метод для хімічного аналізу матеріалів, у тому числі вуглецевих сталей.

РФА добре підходить для аналізу вуглецевих сталей, оскільки може виявляти широкий діапазон елементів, при цьому вимірювання займає лічені секунди, і майже не потребує підготовки зразку. Це робить його корисним методом для контролю якості, перевірки сплаву та ідентифікації забруднень.

Однією з переваг РФА для аналізу вуглецевої сталі є його неруйнівний характер, що дозволяє швидко та легко перевіряти зразки без пошкодження або зміни матеріалу. Він також може аналізувати зразки різних розмірів і форм, у тому числі великі або неправильної форми, які може бути важко аналізувати за допомогою інших методів.

Однак РФА має деякі обмеження, коли мова йде про аналіз вуглецевої сталі. Одним з обмежень є те, що він не може надати інформацію про вміст вуглецю в сталі, який є важливим параметром для контролю якості сталі. Крім того,

XRF може мати деякі проблеми з точністю для деяких елементів, особливо для тих, що присутні в низьких концентраціях.

Загалом метод РФА є дуже привабливим методом для аналізу сталей, особливо якщо його адаптувати для аналізу вуглецю у сталях. Безпосередньо фізичні основи методу та запропонований метод адаптації його для аналізу вуглецю будуть розглянуті далі.

1.3 Метод рентгенофлуоресцентного аналізу

Метод рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА) наразі є одним з найбільш розповсюджених методів аналізу хімічного складу матеріалів. Цей метод широко використовується у багатьох галузях науки і промисловості, і аналіз різноманітних металів та сплавів є однією з основних задач що вирішується за допомогою методу РФА.

Метод рентгенофлуоресцентного аналізу засновано на дослідженні так званого характеристичного флуоресцентного спектру зразку, що утворюється в наслідок непружної взаємодії рентгенівських квантів з його атомами. При поглинанні кванту випромінювання достатньої енергії може відбуватись іонізація атома, тобто квант випромінювання вибиває електрон з однієї з орбіталей атома (фотоелектрон). У випадку якщо фотоелектрон було вибито з однієї з нижніх електронних орбіталей атома, утворене вакантне місце відносно швидко заповнюється електроном з верхніх атомних орбіталей, що супроводжується утворенням кванта випромінювання з енергією рівною:

$$h\nu = E_1 - E_2,$$

де E_1 та E_2 енергія початкового та кінцевого станів відповідно.

Ці кванти називаються квантами характеристичного випромінювання. Оскільки енергія цих квантів визначається виключно енергіями електронних станів у атомі, набір характеристичних ліній є унікальним для кожного елемента, і пов'язаний з атомним номером законом Мозлі:

$$E = A(Z - b)^2 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right),$$

де Z - атомний номер, b - постійна що описує екранування заряду ядра внутрішніми електронами, n_j, n_i - головне квантове число початкового і кінцевого станів відповідно, A - константа.

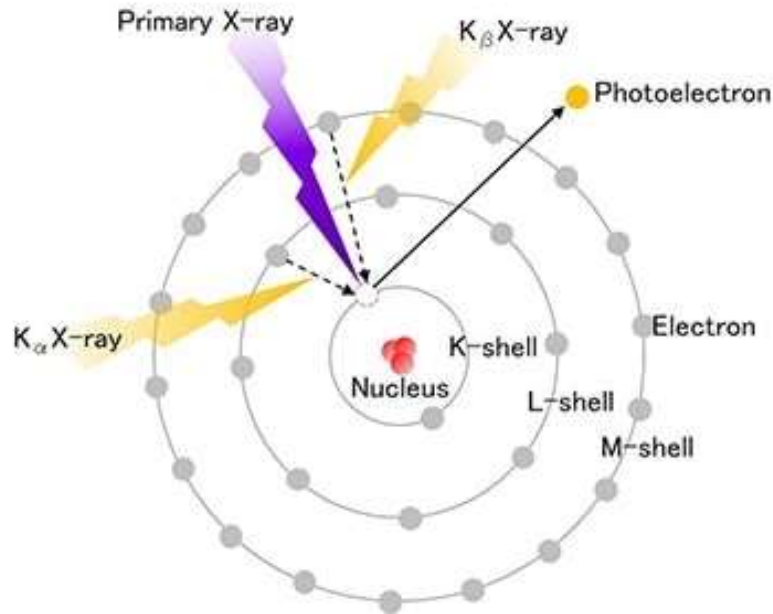


Рис 4 Ілюстрація генерації характеристичного випромінювання

Загалом метод рентгенофлуоресцентного аналізу ділиться на два типи: WDXRF – рентгенофлуоресцентний аналіз з хвильовою дисперсією, та EDXRF – з дисперсією по енергії. У випадку рентгенофлуоресцентного аналізу з хвильовою дисперсією розсіяне зразком характеристичне випромінювання розсіюється на дифракційній ґратці, або кристаллі. При такій конфігурації кванти різної енергії розсіюються під різними кутами, і загальний спектр збирається рухомим детектором. Даний варіант, як правило, має кращу роздільну здатність, але при цьому установки є більш громіздкими, та вимірювання потребують значно більше часу.

У рентгенофлуоресцентному аналізі з енергетичною дисперсією збирається безпосередньо розсіяний зразком спектр, найчастіше за допомогою

напівпровідникових енергодисперсійних SDD (silicon drift detector) детекторів. Такі детектори генерують електричний імпульс прямо пропорційний енергії поглинутого кванта, тому дозволяють не просто реєструвати факт падіння квантів на детектор, а і визначати їх енергію. Приклад спектру отриманого EDXRF спектрометром подано на рис.

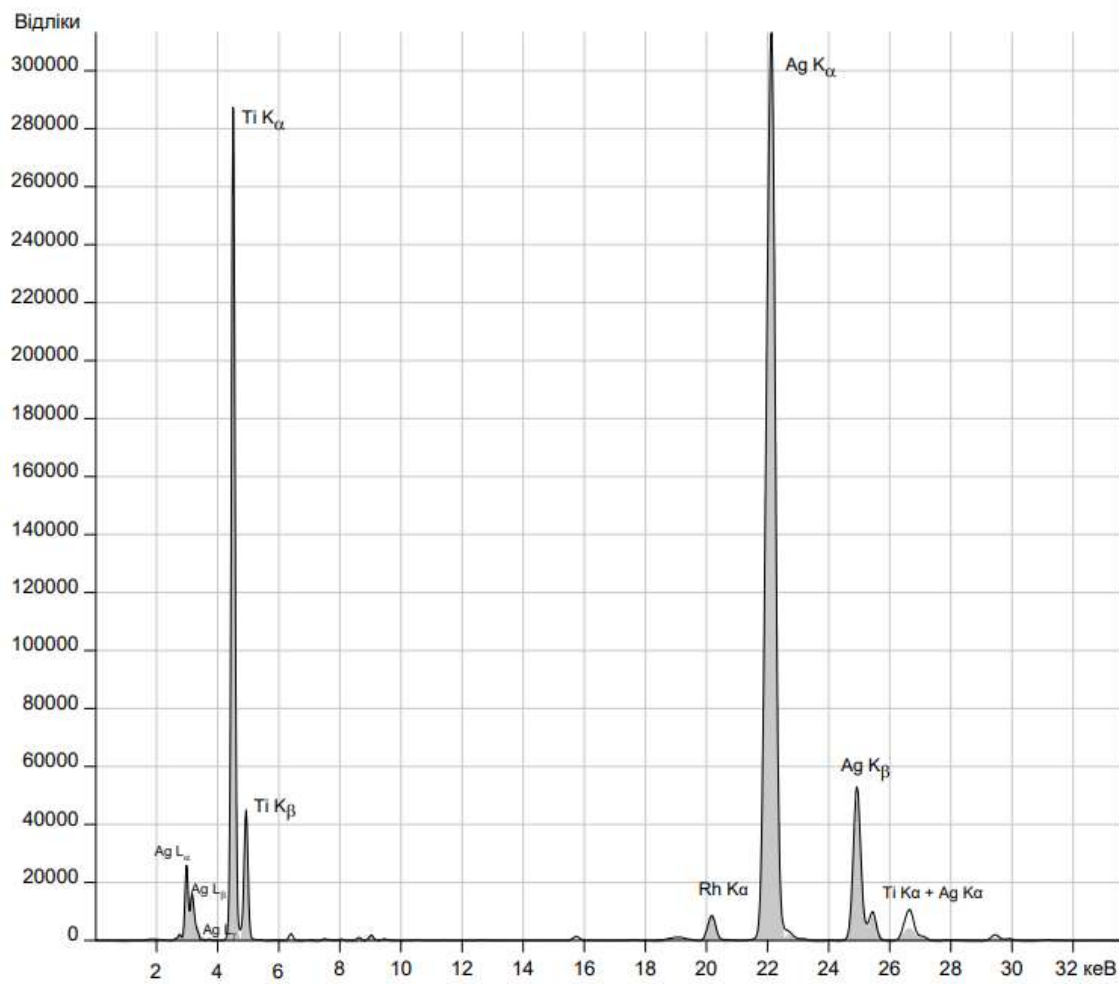


Рис 5 Приклад рентгенофлуоресцентного спектру

У цій роботі розглядається саме метод енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу. Цей метод є дуже перспективним для аналізу різноманітних матеріалів, завдяки гарній точності та швидкості

Однак даний метод має певні обмеження пов'язані перш за все з його поганою чутливістю до легких елементів, через характерний для легких атомів низький вихід флуоресценції, та сильне поглинання низькоенергетичного випромінювання у повітрі. Це дещо обмежує діапазон елементів, які можна детектувати за допомогою даного метода, і однією з найбільших проблем рентгенофлуоресцентного аналізу є неможливість аналізу вмісту вуглецю. Це значно обмежує можливості даного метода у галузі аналізу сталей, оскільки далеко не усі марки сталей можна відрізнити лише виходячи з вмісту легуючих елементів. У той же час є досить значний попит на метод РФА у галузях металургії та сортування металобрухту, через високу швидкість аналізу, що робить його ідеальним вибором для аналізу елементного складу зразків у промислових масштабах.

[illegible]

Рис 6 Ліміт детекції методу РФА для різних легуючих елементів у сталях

Оскільки, як зазначалося у попередньому розділі, кількісний аналіз концентрації вуглецю у сталях методом рентгенофлуоресцентного аналізу

достатньо важко реалізувати, що спонукає до пошуку інших методів адаптації методу РФА для даної задачі.

Запропонований у даній роботі варіант вирішення даної проблеми полягає у використанні дифракційних піків у флуоресцентних спектрах для оцінки вмісту вуглецю у сталях. Дифракційні піки у флуоресцентних спектрах виникають у випадку якщо для певної довжини хвилі у спектрі виконується умова Вульфа-Брегга, за даної геометрії набору спектру:

$$2d\sin\theta = m\lambda.$$

де d – міжплощинна відстань у кристалічній ґратці зразку, θ – бреггівський кут (рис.7), m – натуральне число, λ – довжина хвилі дифрагуючого випромінювання.

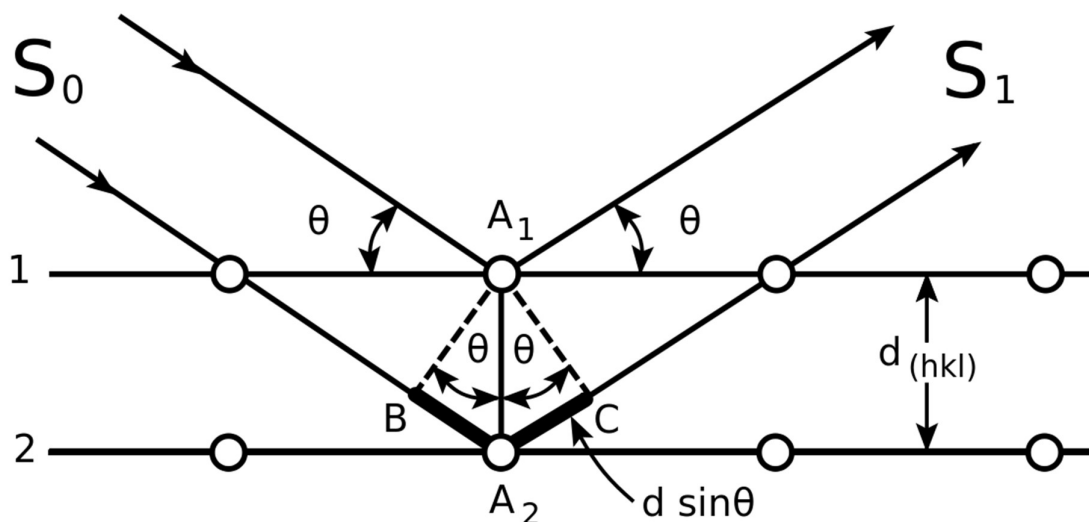


Рис 7 Ілюстрація бреггівської дифракції

У загальному випадку дифракційні піки є паразитними у флуоресцентних спектрах, оскільки при кількісному аналізі можуть привести до кількісних, і якісних помилок у визначенні елементного складу досліджуваного зразку. Однак тим не менш вони все ж несуть інформацію про фазову структуру зразку.

У випадку сталей, як зазначалось у розділі №, у нелегованих та незагартованих сталях, за кімнатної температури присутні лише дві фази – феррит що являє собою слабкий твердий розчин проникнення вуглецю в α -

залізі який має об'ємо-центровану кубічну решітку з періодом $a = 0.2827$ нм та Fe_3C – цементит який має ромбічну комірку з періодами ґратки: $a = 0.4515$ нм, $b = 0.5077$ нм, $c = 0.6726$ нм. При цьому розчинність вуглецю у ферриті нехтовно мала (до 0.008 % мас), і майже весь вуглець міститься у цементитній фазі, причому відношення цементитної фази до ферритної зростає зі збільшенням вмісту вуглецю. Таким чином визначивши частку цементитної фази у зразку можна оцінити вміст вуглецю у сталі.

1.5 Висновки до розділу 1

У даному розділі розглядались теоретичні відомості, на тему методів аналізу хімічного складу вуглецевих сталей. Було коротко розглянуто основні відомості про фазову структуру сталей, та методів аналізу їх хімічного складу. Загалом, можна сказати що метод рентгенофлуоресцентного аналізу є дуже перспективним для експрес аналізу сталей, оскільки є швидким, простим у використанні, і дешевшим за альтернативи, однак потребує використання інших методів для аналізу вмісту вуглецю у зразку. Для вирішення цієї проблеми запропоновано метод адаптації методу РФА для аналізу вмісту вуглецю у сталях на основі ефектів дифракції.

2 Визначення оптимальної геометрії зйомки флуоресцентного спектру

2.1 Рентгеноструктурний аналіз

Задля визначення піків у дифракційному спектрі цементиту, які потенційно можна було б використовувати для визначення частки цементитної фази у зразку проводилось моделювання дифракційних спектрів цементиту та ферриту, за допомогою програми VESTA. Моделювання проводилось, спочатку, для випромінювання $K_{\alpha 1}$ лінії міді ($\lambda = 0.154$ нм), з метою подальшої перевірки отриманих результатів за допомогою рентгеноструктурного аналізу.

Отримані дифракційні спектри подано на рис.8

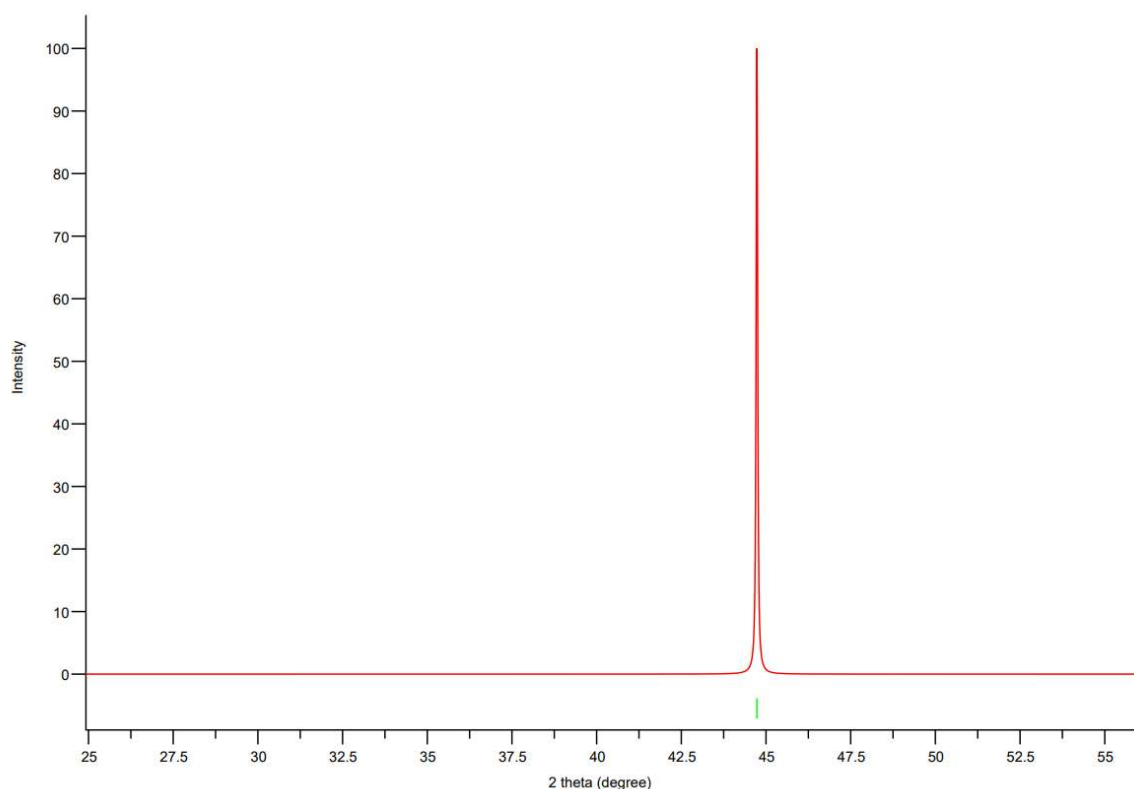


Рис 8 Дифракційний спектр ферриту для $K_{\alpha 1}$ лінії міді ($\lambda = 0.154$ нм)

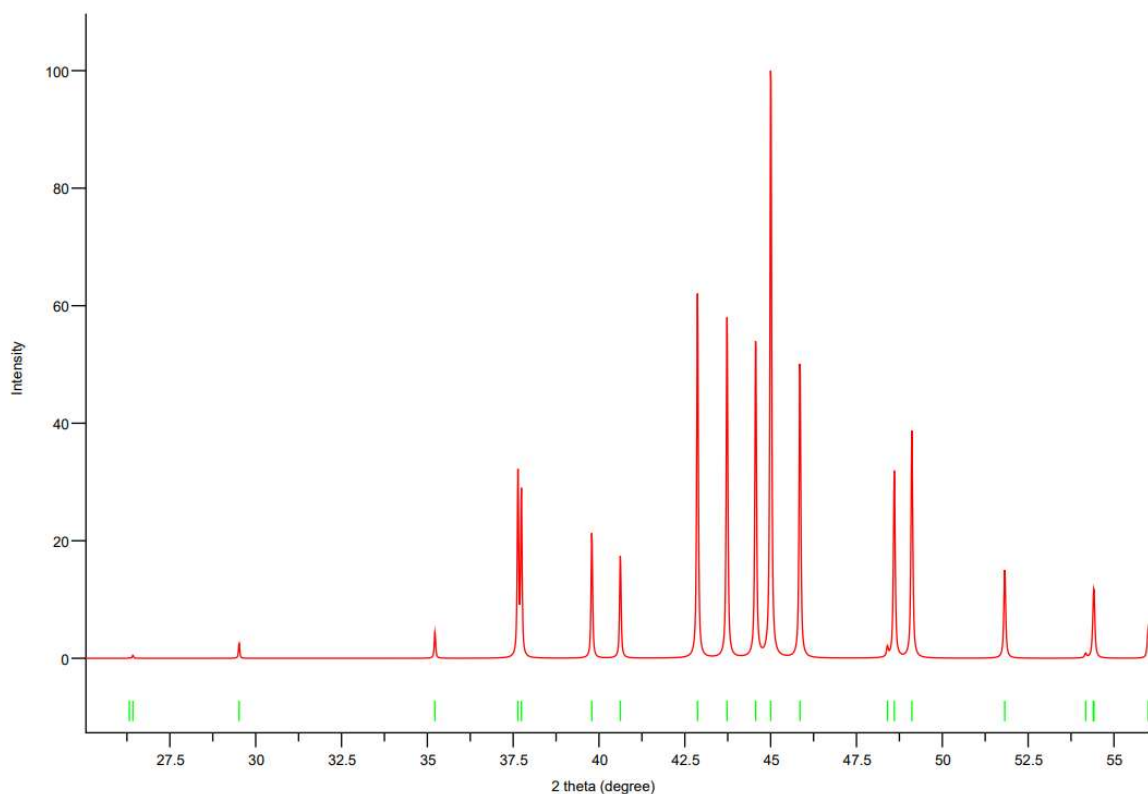


Рис 9 Дифракційний спектр цементиту для $K_{\alpha 1}$ лінії міді ($\lambda = 0.154$ nm)

Як можна бачити з отриманих результатів, найбільш інтенсивна лінія цементиту (031), що лежить на куті $2\Theta = 45.0^\circ$, лежить дуже близько до лінії фериту (110), $2\Theta = 44.7^\circ$, і на практиці ці лінії будуть нероздільними, тому дана лінія не підходить для оцінки частки цементитної фази, оскільки на неї буде накладатись лінія феритної фази. Дифракційні лінії що лежать поруч з лінією (031) також погано підходять для нашої задачі, оскільки, як зазначалось раніше, енергодисперсійний рентгенофлуоресцентний аналіз має гіршу роздільну здатність за методи з хвильовою дисперсією, і дані лінії також будуть зливатись з лінією ферриту у флуоресцентних спектрах.

Найбільш перспективними виглядають лінії цементиту (221) та (131), що лежать на брегтівських кутах $2\Theta = 49.1^\circ$ та $2\Theta = 48.6^\circ$, оскільки вони є достатньо інтенсивними для аналізу, і лежать достатньо далеко від (110) лінії ферриту.

Для рентгеноструктурного аналізу було обрано декілька зразків нелегованої сталі, з вмістом вуглецю в межах від 0.086 %мас до 0.857 %мас. Порівняння спектрів для зразків з крайніми значеннями вмісту вуглецю приведено на рис.10.

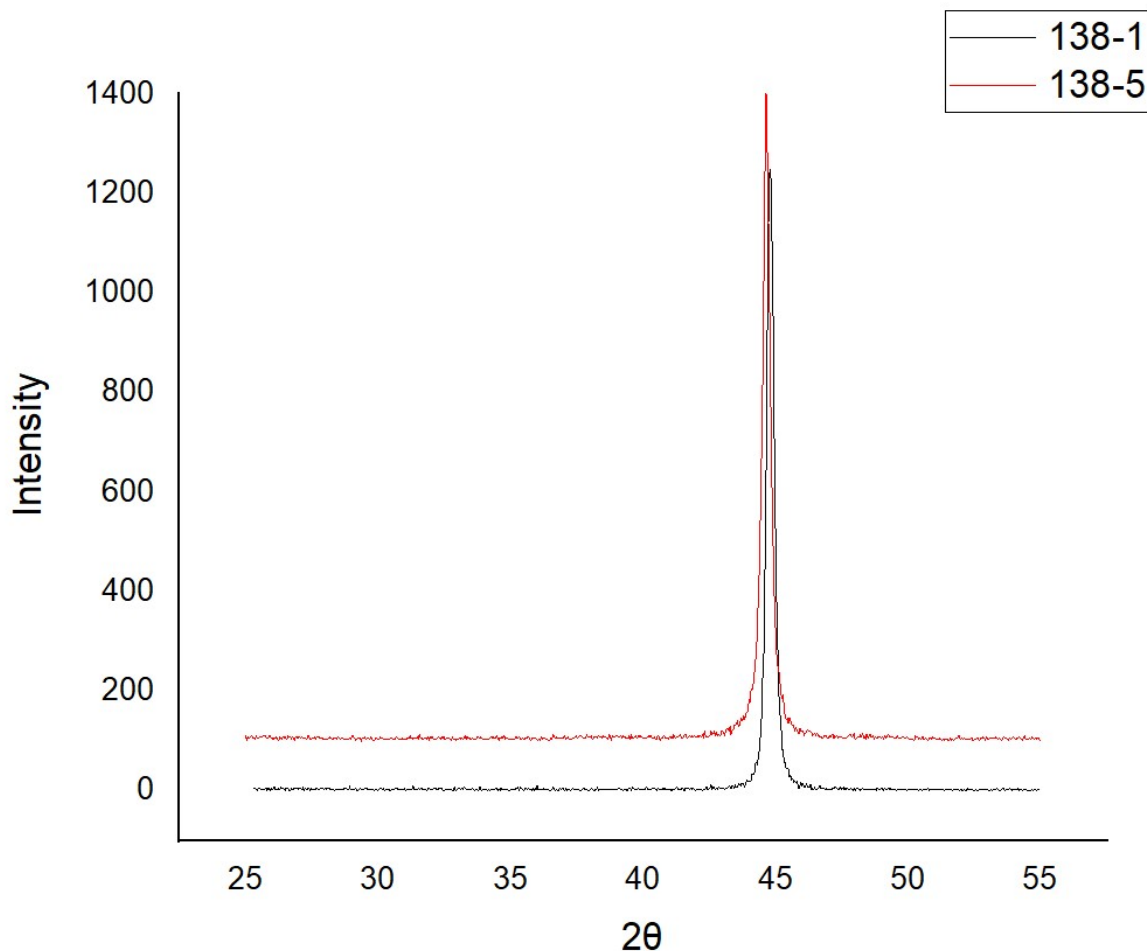


Рис 10 Порівняння спектрів зразків 138-1 (вміст вуглецю 0.086 %мас) та 138-5 (вміст вуглецю 0.857 %мас)

Загалом рентгеноструктурний аналіз не приніс очікуваних результатів, як видно з рис.10 У спектрі наявна лише одна лінія, незалежно від вмісту вуглецю, причому недивлячись на її незначне зміщення, її інтенсивність залишається майже незмінно. Згідно до отриманих моделей, ця лінія є накладеними лініями (031) цементиту та (110) ферриту, інші лінії цементиту при цьому зовсім відсутні. Такий результат перш за все через поганий вибір аноду рентгенівської трубки для проведення аналізу. Проблема полягає у тому що енергія K_{α} випромінювання міді лежить дуже близько до краю поглинання

заліза, що призводить до значного флуоресцентного фону у отриманих спектрах, який не дає зареєструвати менш інтенсивні лінії цементиту. Не дивлячись на отриманий з рентгеноструктурного аналізу результат, як буде показано далі, у флуоресцентних спектрах спостерігається певна кореляція між інтенсивністю дифракційних піків та вмістом вуглецю у зразку.

2.2 Експериментальне устаткування

Для проведення експериментів було сконструйовано установку, що представляє собою модель рентгенофлуоресцентного спектрометра з рухомим детектором та рентгенівською трубкою.

Для аналітичних цілей доцільно спостерігати за дифракцією лінії трубки на ґратці цементиту. Лінія трубки фактично являє собою флуоресцентне випромінювання матеріалу аноду рентгенівської трубки, тому доцільно спостерігати саме за дифракцією даної лінії, оскільки її інтенсивність достатня для проведення кількісного аналізу, і при цьому не залежить від хімічного складу досліджуваного зразку.

Вибір матеріалу аноду рентгенівської трубки є дуже важливим етапом у проведенні даної роботи. Загалом матеріал повинен задовольняти двом критеріям:

- по-перше матеріал аноду не має зустрічатись у досліджуваних зразках сталі, оскільки у такому випадку на лінія трубки буде накладатись на характеристичну лінію самого зразка, що унеможливить аналіз, оскільки розділити флуоресцентний внесок зразку і внесок що робить дифрагуюче випромінювання лінії трубки буде вкрай важко.

- по-друге умова Вульфа-Брегга для лінії трубки має виконуватись для зручного, з конструкторської точки зору, кута між детектором та трубкою.

Зважаючи на ці два критерії в якості ідеального матеріалу було запропоновано скандій, оскільки скандій мажне не зустрічається у розповсюджених марках сталей, та для довжини хвилі його K_α лінії ($\lambda = 0.3026$ нм) умова Вульфа-Брегга для ліній (221) та (131) виконується за бреггівських кутів $2\Theta = 107^\circ$ та $2\Theta = 109^\circ$ відповідно, що досить близько до існуючої геометрії у спектрометрах Prospector, виробництва компанії Elvaech.

Для експериментів, однак, було обрано рентгенівську трубку з титановим анодом, оскільки скандій є дуже незвичним матеріалом для виготовлення аноду, і вартість такої трубки була б досить висока. У той же час титановий анод є достатньо розповсюдженим, і довжина хвилі його K_α лінії ($\lambda = 0.2745$ нм) достатньо близька до K_α лінії скандію ($\lambda = 0.3026$ нм).

2.3 Вибір зразків

Як зазначалось у попередньому розділі, для експериментів використовується рентгенівська трубка з титановим анодом. Це дещо обмежує у виборі експериментальних зразків, оскільки у зразках що містять титан, характеристичне випромінювання титану буде накладатись на лінію трубки. Загалом у експериментах досліджувались спектри 11 різних зразків нелегованої сталі, з вмістом вуглецю в межах від 0.004 %мас, до 1.33 %мас.

Загалом було обрано дві групи зразків. Перша використовувалась для побудови регресії, у той час як друга виступала в ролі референтних зразків, на яких перевірялась отримана регресійна модель. Атестований елементний склад обраних зразків наведені у таблицях 1 та 2.

Таблиця 1 Атестований склад зразків що використовувались для побудови
регресії

	C, %мас	Mn, %мас	Si, %мас	Cr, %мас	Ni, %мас	Cu, %мас
138-1	0.086	0.118	0.457	0.069	0.103	0.043
138-2	0.243	0.201	0.108	0.139	0.154	0.101
138-3	0.343	0.359	0.189	0.262	0.233	0.212
138-4	0.592	0.563	0.285	0.343	0.37	0.266
138-5	0.857	0.756	0.389	0.466	0.443	0.312
уг0	1.33	0.208	0.17	0.55	0.36	0.307

Таблиця 2 Атестований склад референтних зразків

	C, %мас	Mn, %мас	Si, %мас	Cr, %мас	Ni, %мас	Cu, %мас
C01	0.004	0.049	0.014	0.04	0.53	0.008
C03	0.029	0.05	0.145	0.27	0.146	0.206
C04	0.155	0.635	0.291	0.37	0.07	0.774
C06	0.395	0.416	0.097	0.315	0.459	0.04

2.4 Визначення впливу геометрії зйомки на флуоресцентні спектри

Для початку приведемо змодельовані спектри дифракційних спектрів цементиту та ферриту, оскільки вони знадобляться для розуміння змін що відбуваються у флуоресцентних спектрах при зміні геометрії зйомки (рис.11). Вочевидь спектр якісно не відрізняється від дифракційного спектру дифракції випромінювання міді, і є лише зміщеним в область більших кутів.

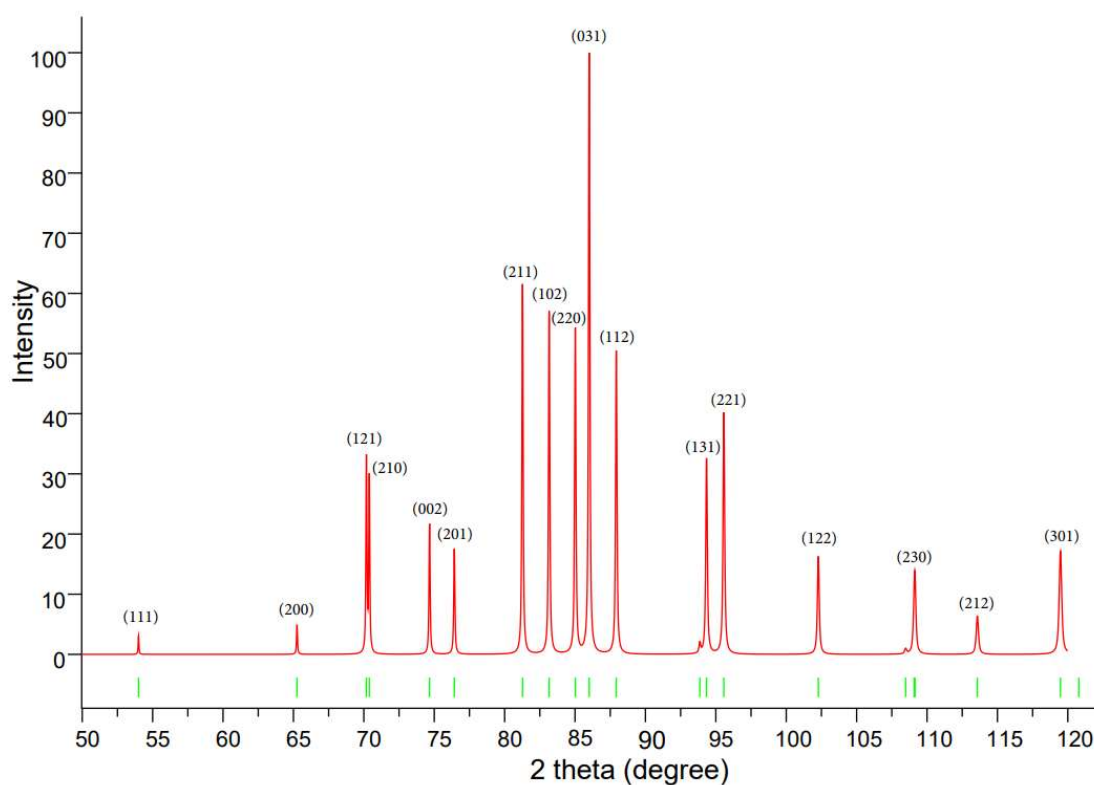


Рис 11 Дифракційний спектр цементиту для $K\alpha$ лінії титану ($\lambda = 0.2745$ нм)

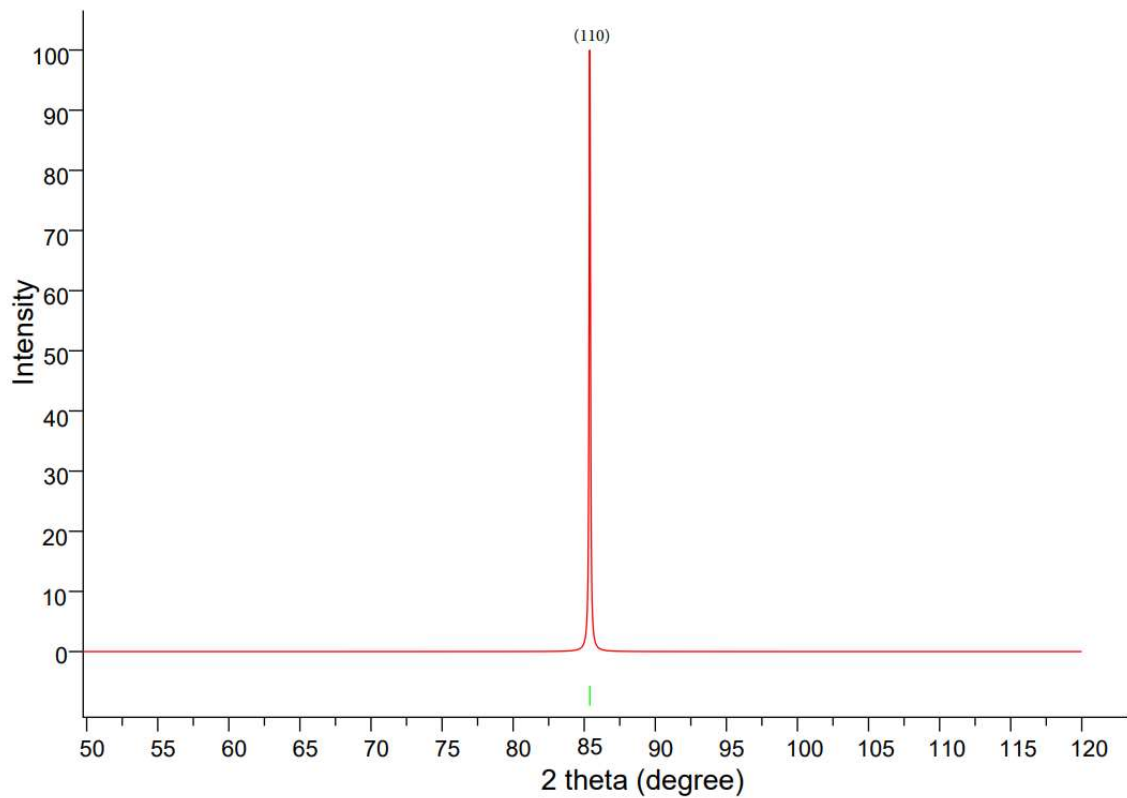


Рис 12 Дифракційний спектр ферриту для $K\alpha$ лінії титану ($\lambda = 0.2745$ нм)

Для визначення впливу геометрії знімалися спектри зразків при різних кутах між детектором та трубкою. Виміри робилися по декілька разів з перестановкою зразків, щоб усунути вплив неоднорідностей зразків на висновки зроблені з отриманих спектрів. Для ілюстрації приведемо порівняння спектрів зразку уг0, оскільки він має найбільший вміст вуглецю, і відповідно найбільшу частку цементитної фази.

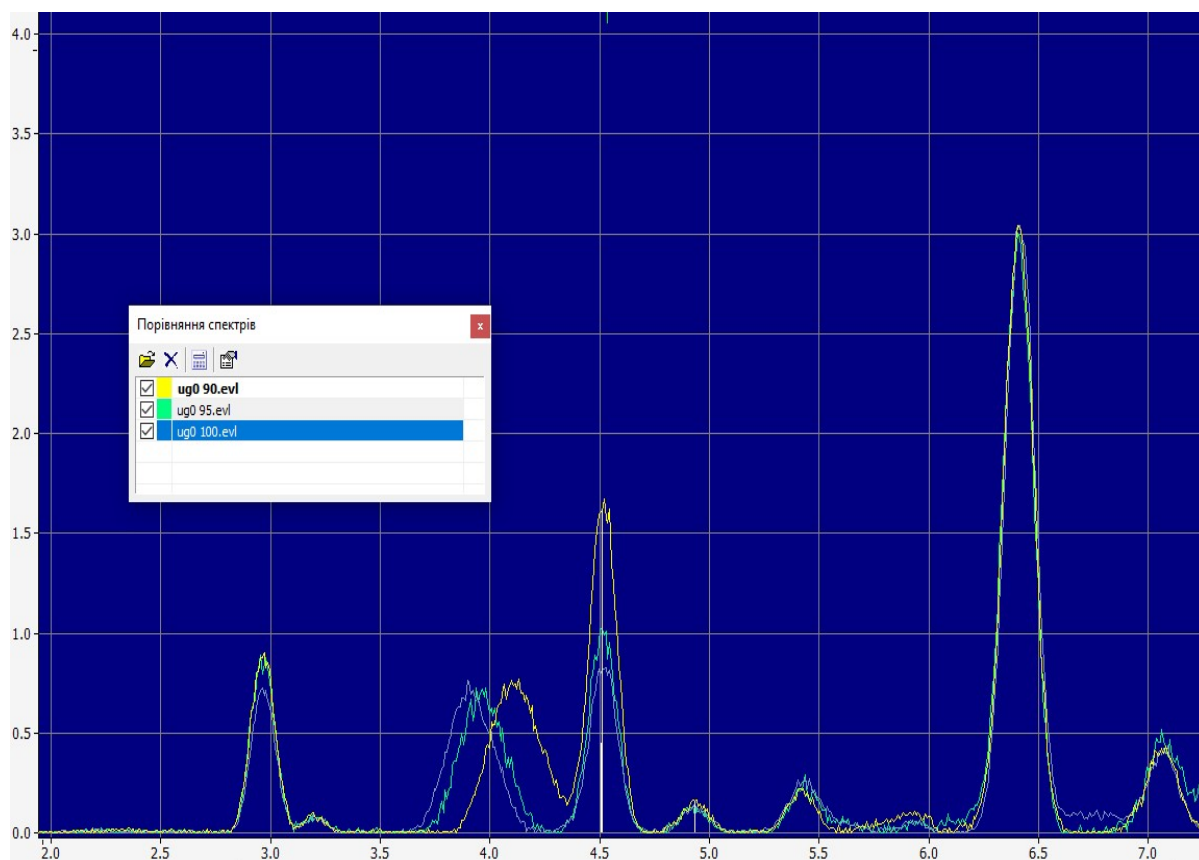


Рис 13 Спектр уG0 за різних кутів між детектором і трубкою. Бреггівський кут 2Θ позначено в назві спектру

Як можна побачити на рис.13 при зменшенні бреггівського кута пік, зліва від піку титану, зміщується у область більш високих енергій. Це очікувана поведінка для дифракційного піку, оскільки при зменшенні кута, зменшується довжина хвилі випромінювання для якого виконується умова Вульфа-Брегга, що обернено пропорційно енергії випромінювання. При цьому інтенсивність піку титану дещо зростає відносно флуоресцентної лінії заліза. Зауважимо, що тут і надалі мається на увазі нормована інтенсивність піку титану, а саме його відношення до інтенсивності флуоресцентного $K\alpha$ піку заліза. Більш того особливо цікавий вигляд спектр приймає за бреггівського кута $2\Theta = 85^\circ$ (рис.14)

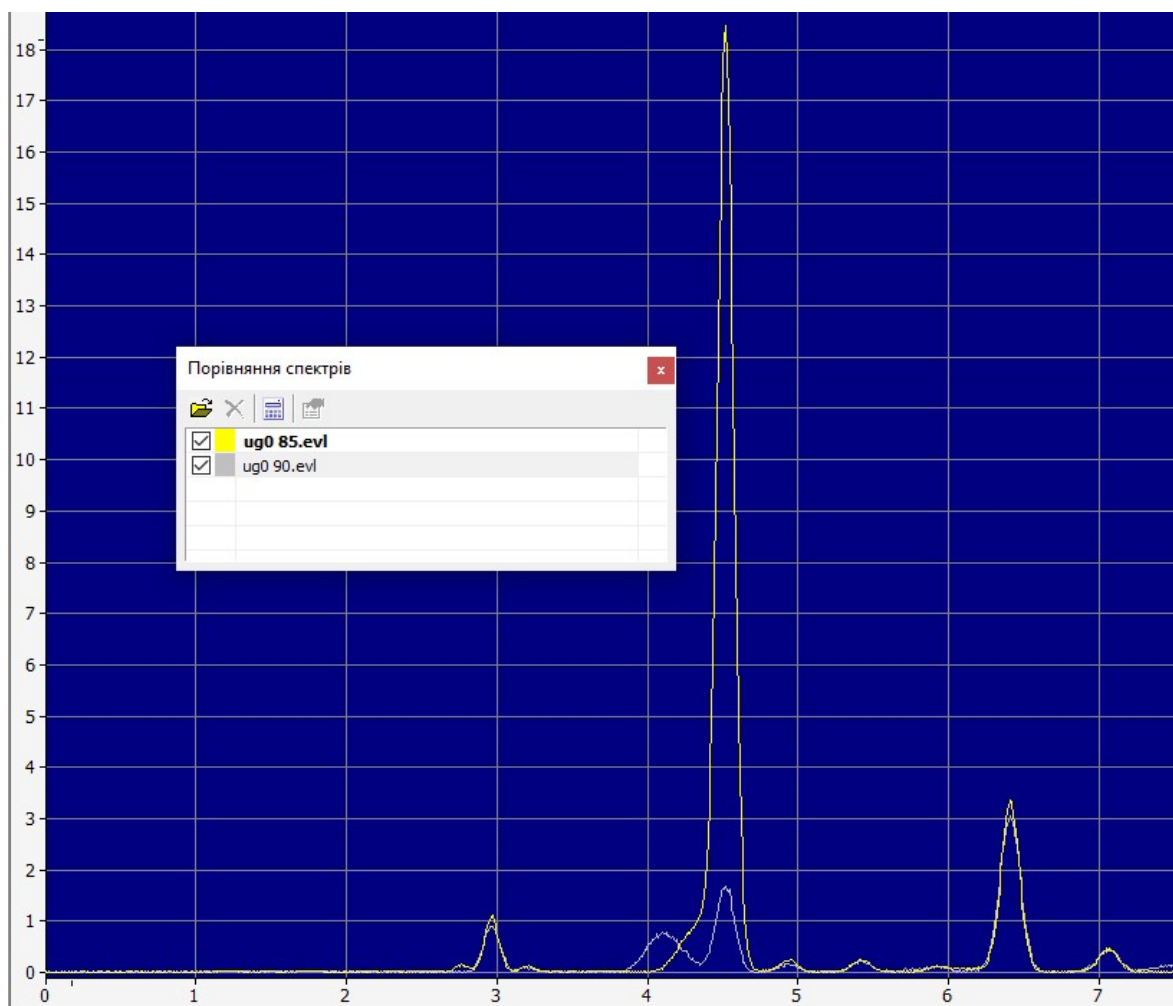


Рис 14 Спектр уг0 за різних кутів між детектором і трубкою. Бреггівський кут 2θ позначено в назві спектру

При досягненні кута $2\theta = 85^\circ$ лінія титану різко зростає, пік розсіяння зливається з піком $K\alpha$ лінії титану, і його інтенсивність різко зростає. Даний кут співпадає з положенням піку (110) у дифракційному спектрі ферриту та (031) у дифракційному спектрі цементиту, тож можна стверджувати що у даному випадку спостерігається дифракція лінії трубки на кристалічній ґратці зразку. Аналогічна картина спостерігається і для зразків з меншим вмістом вуглецю.

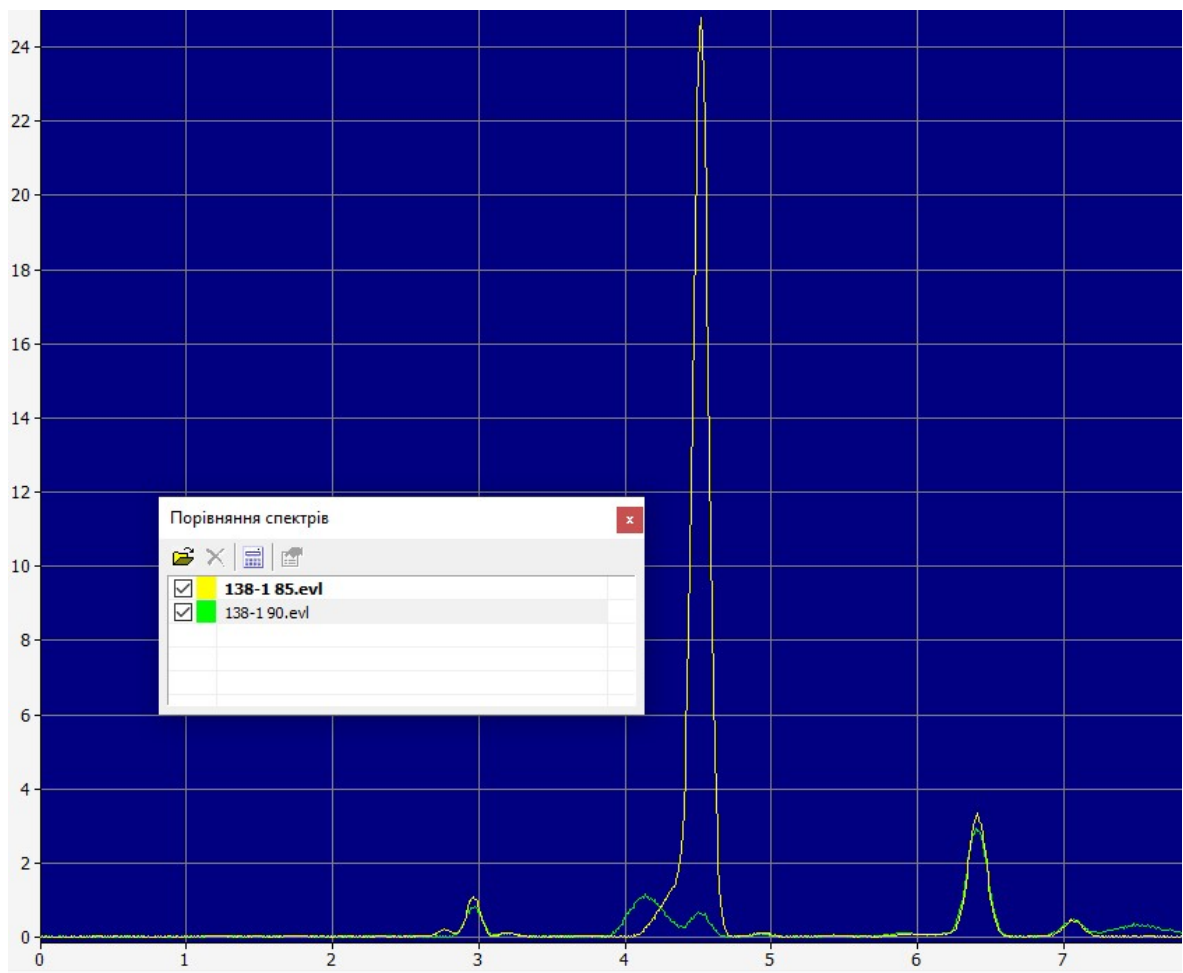


Рис 15 Спектр 138-1 за різних кутів між детектором і трубкою.

Бреггівський кут 2θ позначено в назві спектру

Однак залежності між інтенсивністю піку титану та концентрацією вуглеці у даному випадку не спостерігалось (рис.16). Це пояснюється тим, що у даному випадку, як впливає зі змодельованих спектрів (рис.8, рис.9) дифракція відбувається одночасно на ґратці цементиту та ферриту, тож інтенсивність лінії титану не корелює з часткою цементитної фази у зразку, а відповідно і вмістом вуглецю.

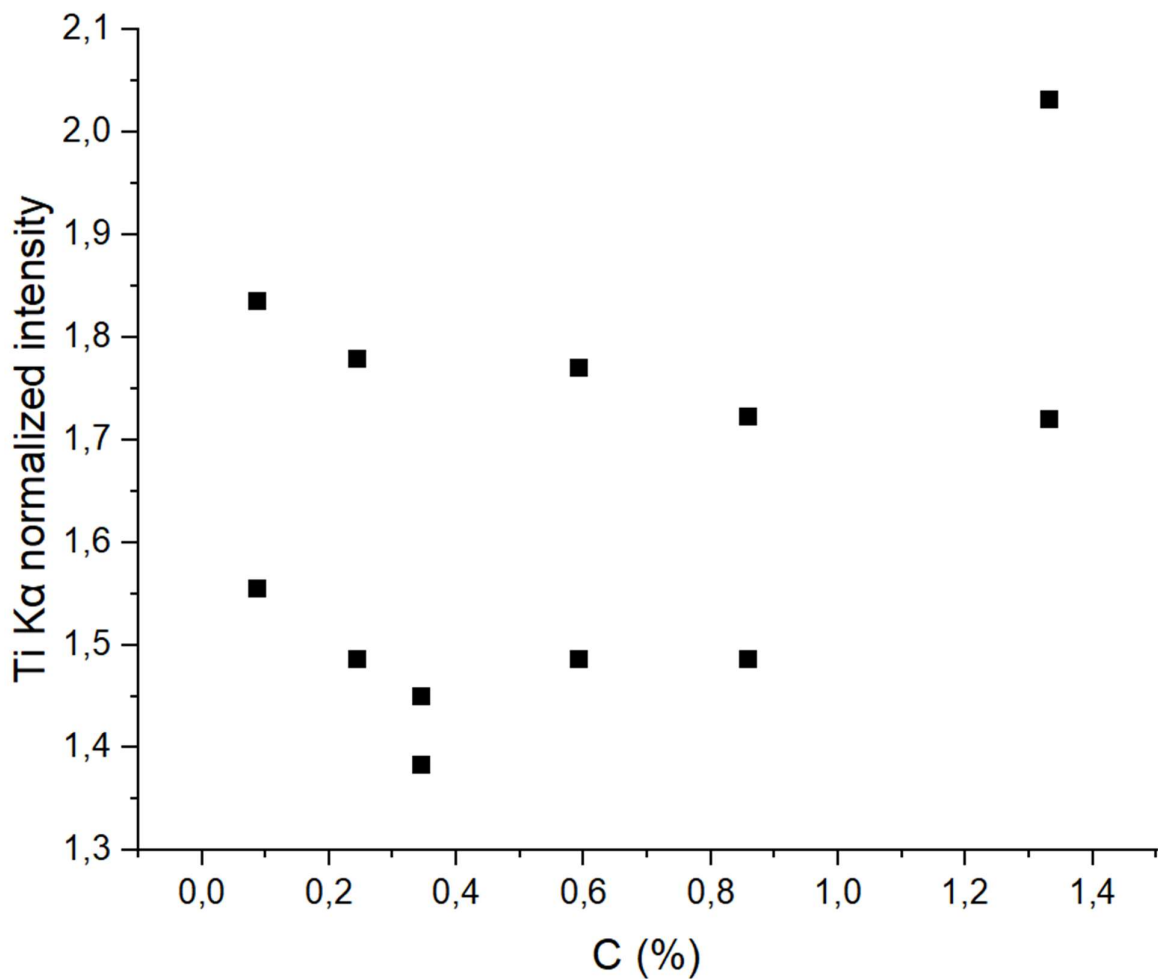


Рис 16 Залежність між вмістом вуглецю та інтенсивністю лінії трубки при бреггівському куті $2\Theta = 85^\circ$

Як зазначалось у розділі , з огляду на накладання найбільш інтенсивної дифракційної лінії цементиту (031) на лінію (110), найбільш перспективними для визначення частки цементитної фаз у зразку є дифракційні лінії (221) та (131), що для випромінювання $K\alpha$ лінії титану лежать при бреггівських кутах $2\Theta = 95.5^\circ$ та $2\Theta = 94.3^\circ$. Дійсно, за зйомки спектрів при бреггівському куті $2\Theta = 95^\circ$, спостерігалась значна кореляція між вмістом вуглецю та інтенсивністю $K\alpha$ лінії титану (рис.17, рис.18)

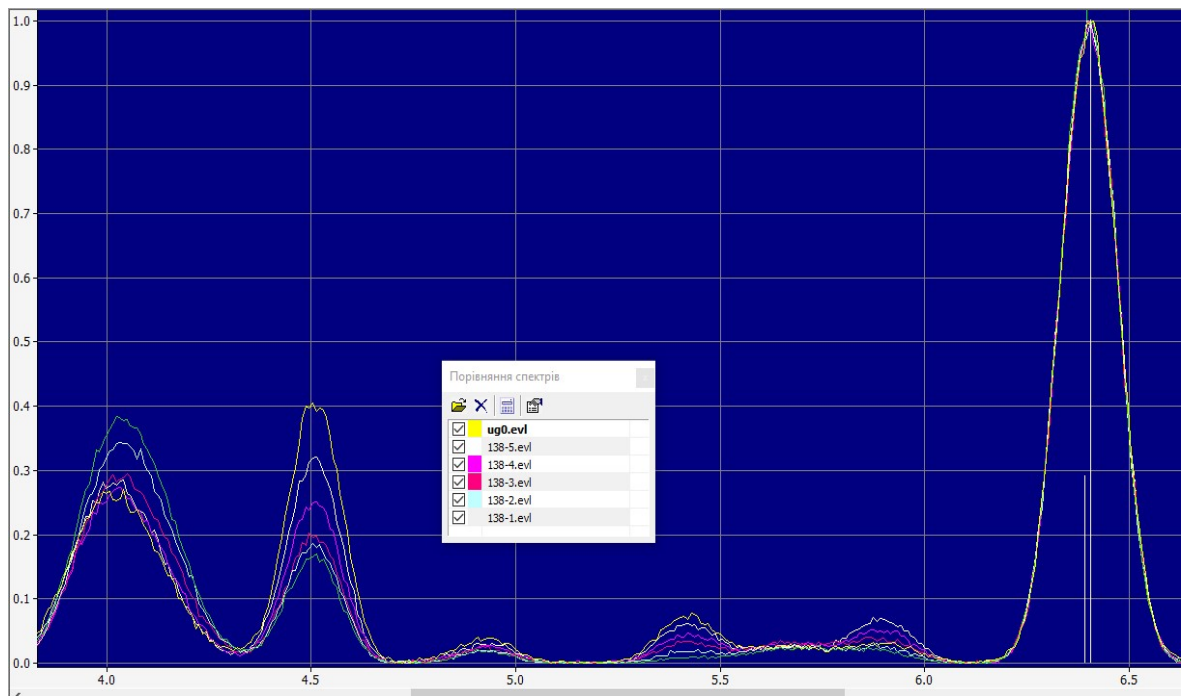


Рис 17 Порівняння спектрів зразків з різним вмістом вуглецю при
брегівському куті $2\Theta = 95^\circ$

Як видно зі спектру на рис.17, та атестованих значень вмісту вуглецю у зразках (табл.1), за брегівського кута $2\Theta = 95^\circ$ інтенсивність $K\alpha$ лінії титану зростає зі збільшенням вмісту вуглецю у зразку, потенційно ця залежність може бути використана для оцінки вмісту вуглецю у сталях. Графічно залежність подано на рис.18. Безпосередньо побудова регресійною моделі для кількісного аналізу концентрації вуглецю, та точність отриманих результатів розглядається у наступних розділах.

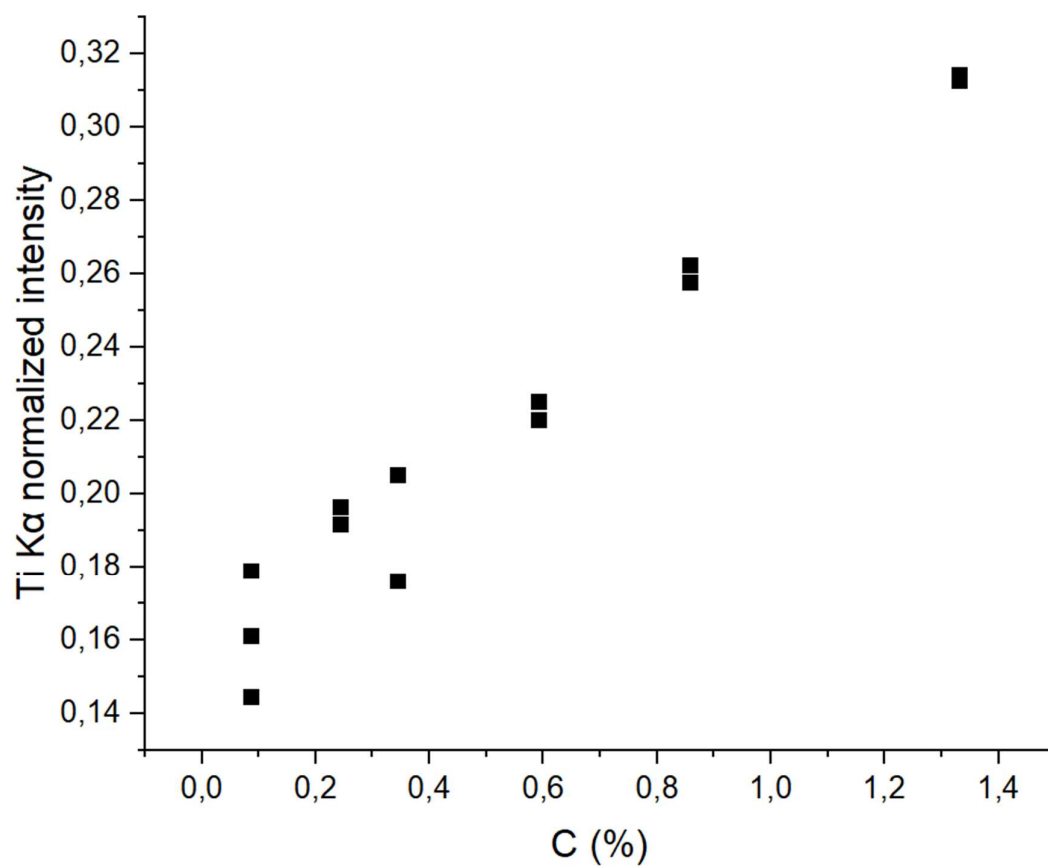


Рис 18 Залежність між вмістом вуглецю та інтенсивністю лінії трубки при
бреггівському куті $2\Theta = 85^\circ$

2.5 Висновки до розділу 2

У даному розділі розглядались підготовчі кроки перед проведенням експериментів по визначенню концентрації вуглецю у сталях методом РФА. Як було зазначено у даній роботі було вирішено використовувати рентгенівську трубку з титановим анодом. Також були представлені змодельовані спектри розсіяння випромінювання $K\alpha$ лінії титану на ґратці фериту та цементиту. На основі отриманих рентгеноструктурних спектрів, було визначено, та експериментально перевірено, що оптимальний бреггівський кут для спостереження дифракції $K\alpha$ лінії титану на ґратці цементиту.

3 Кількісна оцінка вмісту вуглецю

3.1 Побудова регресії

Як зазначалось у розділі , при зйомці флуоресцентного спектру при бреггівському куті між детектором і рентгенівською трубкою $2\Theta = 95^\circ$ спостерігається залежність між інтенсивністю $K\alpha$ лінії титану та концентрацією вуглецю у досліджуваному зразку. При цьому під інтенсивністю лінії титану мається на увазі відношення її інтенсивності до інтенсивності флуоресцентної $K\alpha$ лінії залізу. Таке нормування доцільно використовувати і при побудові регресійної моделі для кількісної оцінки вмісту вуглецю у сталях, оскільки до флуоресцентної лінії роблять внесок всі атоми заліза, у той час як до інтенсивності дифрагуючої лінії титану роблять внесок лише ті, що знаходяться у цементитній фазі. Таким чином відношення інтенсивності $K\alpha$ лінії до інтенсивності флуоресцентної лінії заліза.

Як зазначалось у розділі , наявні зразки сталі було розділено на 2 групи: перша використовувалась для побудови регресії, друга – тестова, для перевірки точності отриманої регресії.

Обробка спектрів та побудова регресійної моделі проводилась за допомогою програми ElvaX, що використовується лабораторними спектрометрами компанії Elvatech. Концентрація вуглецю у сталях пов'язувалась з нормованою інтенсивністю $K\alpha$ лінії титану лінійною залежністю, оскільки додавання членів вищого порядку мало впливало на результат.

$$C = aTi_{K\alpha} + b,$$

де C - масова концентрація вуглецю, $Ti_{K\alpha}$ - нормована інтенсивність $K\alpha$ лінії титану, а та b – невідомі коефіцієнти. Графік (рис.19) та таблицю (табл.3) з атестованими та розрахованими значеннями концентраціями вуглецю подано нижче.

Таблиця 3 атестований та розрахований за параметрами регресії вміст вуглецю у зразках, що було використано для побудови регресії

Назва зразку	C, атестовано	C, розраховано	Абсолютна похибка, %мас
138-1 #1	0.086	0.110	0.011
138-1 #2		0.088	0.011
138-1 #3		0.105	0.012
138-2 #1	0.243	0.230	0.012
138-2 #2		0.214	0.012
138-2 #3		0.236	0.012
138-3 #1	0.343	0.295	0.012
138-3 #2		0.327	0.012
138-3 #3		0.323	0.012
138-4 #1	0.592	0.563	0.013
138-4 #2		0.623	0.014
138-4 #3		0.611	0.013
138-5 #1	0.857	0.852	0.015
138-5 #2		0.874	0.014
138-5 #3		0.863	0.015
ug0 #1	1.33	1.31	0.02
ug0 #2		1.33	0.02
ug0 #3		1.34	0.02

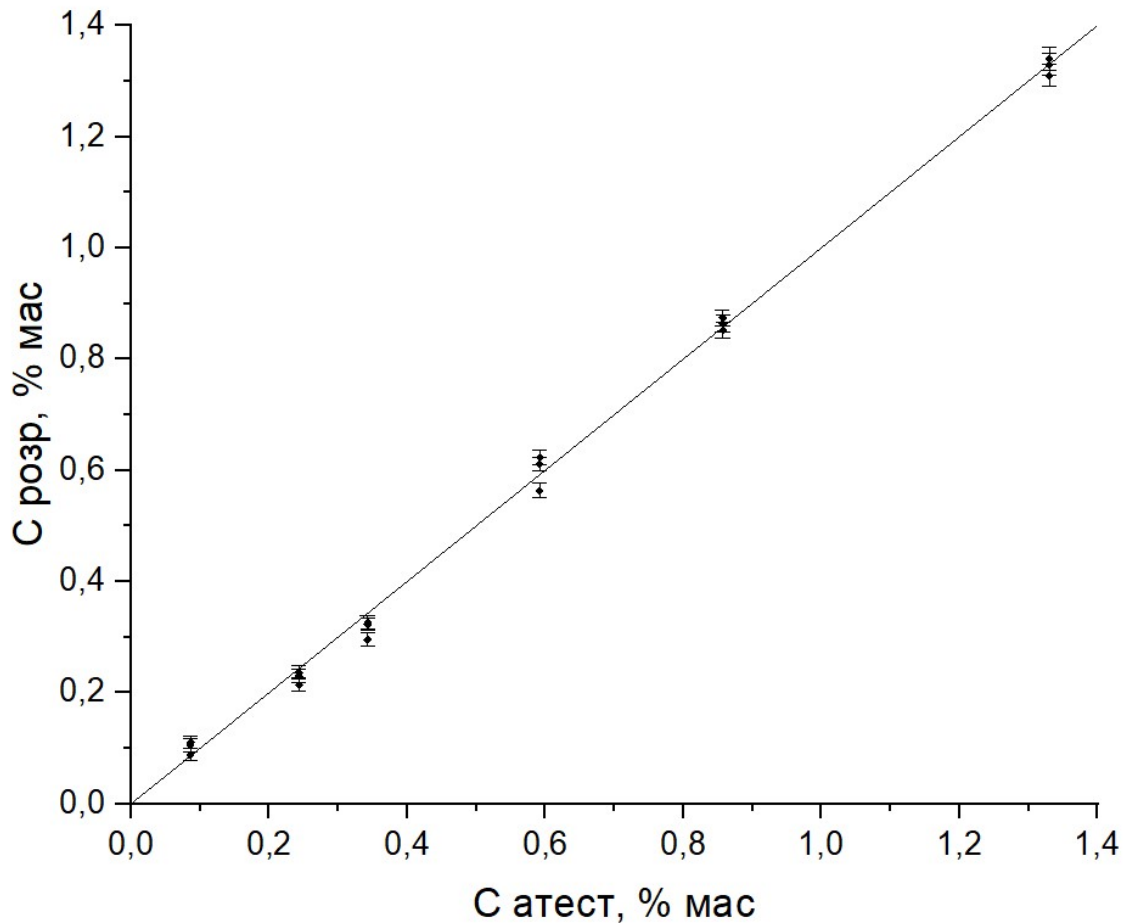


Рис 19 Аттестований та розрахований за параметрами регресії вміст вуглецю у зразках що використовувались для побудови регресії

Як видно з рис.19 , отримана регресія дозволяє досить добре оцінити вміст вуглецю у зразках що використовувались для її побудови, абсолютна помилка у даному випадку не перевищила 0.03 %мас, що не набагато гірше за точність визначення концентрацій елементів методом фундаментальних параметрів у рентгенофлуоресцентному аналізі. Для підтвердження отриманих результатів було знято спектри зразків що не використовувались у побудові регресії. Нажаль серед доступних зразків нелегованої сталі залишилось не так багато тих, що не містять титан (як зазначалось раніше, розділити інтенсивність флуоресцентної лінії титану та інтенсивність дифрагуючої лінії трубки, є достатньо складною задачею). Всього було знято спектри чотирьох зразків, з

вмістом вуглецю від 0.004 %мас до 0.395 %мас. Результати подано у табл.4 та на рис.20

Таблиця 4 атестований та розрахований за параметрами регресії вміст вуглецю у вуглецю у тестових зразках

Назва зразку	C, атестовано	C, розраховано	Абсолютна похибка, %мас
C01 #1	0.004	0.057	0.012
C01 #2		0.01	0.014
C03 #1	0.029	0.035	0.013
C03 #2		0.031	0.013
C04 #1	0.155	0.186	0.013
C04 #2		0.191	0.014
C06 #1	0.395	0.355	0.013
C06 #2		0.358	0.016

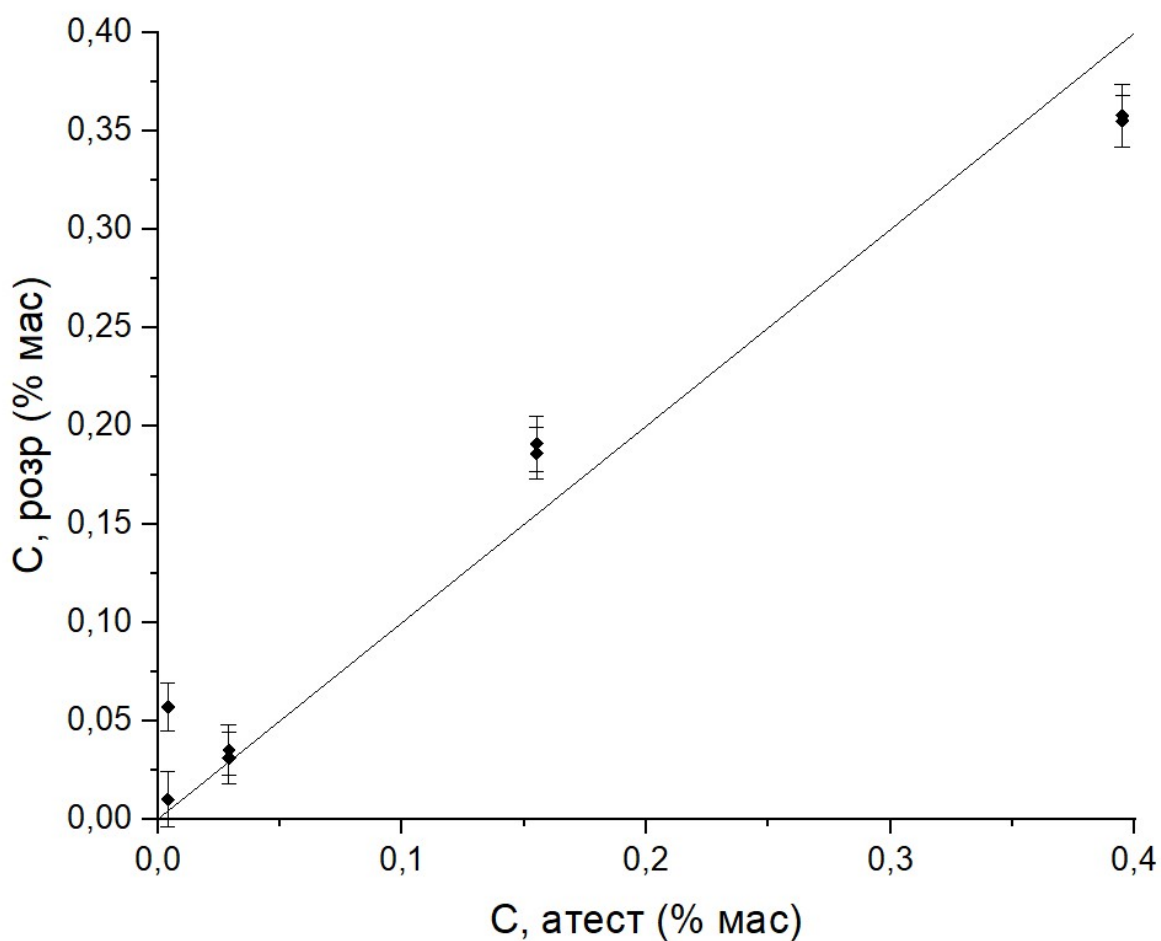


Рис 20 Атестований та розрахований за параметрами регресії вміст вуглецю у тестових зразках

Як бачимо у випадку тестових зразків точність визначення дещо гірша, однак абсолютна похибка визначення вуглецю все ще не перевищила 0.05% мас., що загалом є достатньо адекватною точністю як для методу експрес аналізу.

Таким чином, можна зробити висновок, що даний метод дозволяє з адекватною точністю оцінити концентрацію вуглецю методом рентгенофлуоресцентного аналізу.

3.2 Обговорення

За отриманими у розділі результатами, можна зробити висновок, що запропонований метод оцінки концентрації вуглецю у сталях дозволяє з досить непоганою точністю проводити аналіз нелегованих сталей. Загалом, як було показано, для даної задачі достатньо лінійної моделі зв'язку інтенсивності дифракційної лінії з концентрацією вуглецю у зразку, завдяки чому регресійна модель може бути побудована за відносно невеликої кількості зразків.

Одна з основних проблем даного методу полягає у складності вибору аноду рентгенівської трубки. Використовувана у роботі трубка з титановим анодом сильно обмежує у можливостях по аналізу сталей, оскільки наявність у зразку титану робить його непридатним для аналізу даним методом, через неможливість розділення лінії трубки та характеристичної лінії зразку у спектрі. Ця проблема може бути вирішена вибором матеріалу аноду, який не зустрічається у сталях, як скандій, однак виробництво рентгенівських трубок з ексклюзивним анодом може обійтись достатньо дорого.

Іншим варіантом вирішення даної проблеми може бути зйомка додаткового спектру з достатньо жорстким фільтром для того, щоб прибрати лінію трубки з другого спектру, таким чином залишивши лише характеристичну лінію у спектрі. Це дозволить розрахувати концентрацію титану в досліджуваному зразку, та зробити відповідну корекцію у спектрі знятому без фільтру. Такий підхід, хоча і дещо збільшить час виміру, є набагато дешевшим в реалізації, однак похибка вимірювання у такому разі буде вищою, через накладання похибки визначення концентрації титану, а відповідно і корекції дифракційної лінії, на загальну похибку вимірювання.

Однак у даній роботі розглядався лише найпростіший випадок, нелегованої сталі, і адаптація даного методу на загальний випадок аналізу вуглецевих

сталей ще потребує доопрацювання. Основна проблема що виникає при аналізі легованих сталей – це можливість наявності у них аустенітної фази. Як зазначалось у розділі , аустенітна фаза при кімнатній температурі розпадається на цементитну та ферритну фазу, причому розчинність вуглецю у ферриті нехтовно мала, що дозволяє оцінювати вміст вуглецю у зразку безпосередньо з інтенсивності дифракційної лінії цементиту. Таким чином у випадку легованої сталі необхідно робити поправку на наявність вуглецю у аустенітній фазі.

Також ще однією проблемою для адаптації даного методу до аналізу легованих сталей є наявність у них карбідів легуючих елементів. Як і у випадку з аустенітною фазою, це не дозволить визначати концентрацію вуглецю аналізуючи лише частку цементитної фази, і у даному випадку також потрібно робити корекцію на наявність вуглецю у інших з'єднаннях. Таку корекцію можна робити на основі інтенсивностей флуоресцентних ліній легуючих елементів у спектрі зразку, вважаючи що частка карбідів легуючих елементів у структурі зразку пропорційна їх концентрації, однак це все ж потребує подальшого доопрацювання перед використанням даної методики у реальних задачах.

Підсумовуючи, варто зазначити, що не дивлячись на гарні попередні результати, які даний метод дав при аналізі нелегованих сталей, дана методика все ще потребує доопрацювання для розповсюдження а аналіз легованих сталей.

3.3 Висновки до розділу 3

У даному розділі наведено експериментальні дані щодо адаптації методу РФА до аналізу вуглецевих сталей, шляхом використання ефектів дифракції. Експериментальні дані підтверджують, що існує кореляція між інтенсивністю лінії трубки, та вмістом вуглецю у зразку. За допомогою програмного забезпечення ElvaX було побудовано регресійну модель для визначення концентрації вуглецю. Максимальна абсолютна помилка отриманої регресії не перевищувала 0.05 % мас.

4. Висновки

У даній роботі досліджувалась можливість використання ефектів дифракції для адаптації методу рентгенофлуоресцентного аналізу для визначення вмісту вуглецю у сталях. Експериментально спостерігався дифракційний пік $IT\ iK\alpha$ лінії титану, утворений рентгенівською трубкою з титановим анодом. З отриманих спектрів видно, що за правильно підібраної геометрії зйомки спектру у флуоресцентних спектрах можна спостерігати кореляцію між інтенсивністю дифракційних піків та вмістом вуглецю у зразку. Для кількісної оцінки використовувалась лінійна модель що пов'язує масову концентрацію вуглецю з інтенсивність $IT\ iK\alpha$ ліній титану. Отримана залежність дозволяє з непоганою точністю оцінювати вміст вуглецю у нелегованих сталях, серед зразків з вмістом вуглецю в межах від 0.086 до 1.33, абсолютна помилка визначання масової частки вуглецю не перебільшувала 0.05 % мас. Однак незважаючи на гарні результати для нелегованих сталей, метод потребує подальшого опрацювання для його застосування в легованих сталях.

Перелік використаних джерел

1. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // Journal of Applied Crystallography. 2011. Vol. 44. P. 1272–1276. DOI: 10.1107/S0021889811038970.
2. W. Callister, Materials Science and Engineering - An Introduction, Utah, John Wiley & Sons Inc, 2000
3. El-Sesy I., El-Baradie Z. Influence carbon and/or iron carbide on the structure and properties of dualphase steels // Materials Letters. 2002. Vol.57, no 3. P. 580–585. DOI: 10.1016/S0167-577X(02)00833-9.
4. Elorz J. A. P. -S., Hernández M. J. Q., González L. F. V. Solidification and Solid-State Transformations of Metals and Alloys. Elsevier, 16.03.2017. — 364 c. ISBN 9780128126073
5. Carbon partitioning and microstructure evolution during tempering of an Fe-Ni-C steel / I. Harding, I. Mouton, B. Gault, D. Raabe, K. Kumar // Scripta Materialia. 2019. T. 172. C. 38 42. ISSN 1359-6462. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.06.036>.
6. Carbon content evolution in austenite during austenitization studied by in situ synchrotron X-ray diffraction of a hypoeutectoid steel / B. Denand, V. Esin, M. Dehmas, G. Geandier, S. Denis, T. Sourmail, E. Aeby-Gautier // Materialia. 2020. T. 10. C. 100664. ISSN 2589-1529. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100664>.
7. Ray, Bankim & Prusty, Rajesh & Nayak, Deepak. (2020). Phase Transformations and Heat Treatments of Steels. 10.1201/9780429019210.

8. Yasuda, Tadao & Nakada, Nobuo. (2021). Effect of Carbon Concentration in Austenite on Cementite Morphology in Pearlite. ISIJ International. 61. 372-379. 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-325.
9. Al-Eshaikh, Mohammad & Kadachi, Ahmed. (2011). Elemental analysis of steel products using X-ray fluorescence (XRF) technique. Journal of King Saud University - Engineering Sciences. 23. 75–79. 10.1016/j.jksues.2011.03.002.