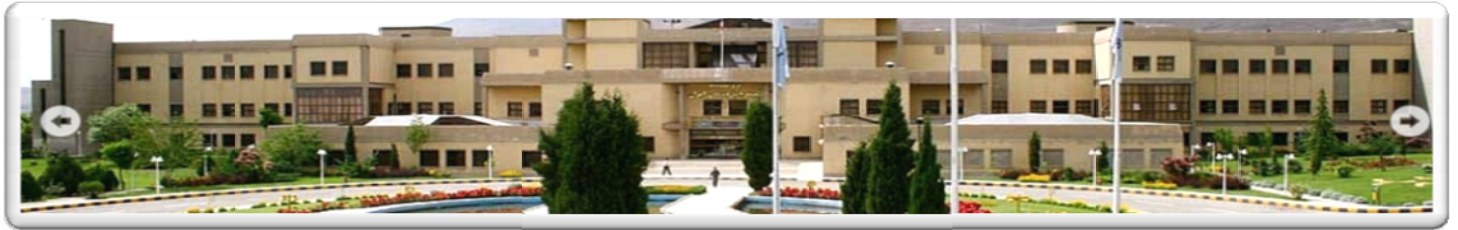




وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران



آزمایشگاه پرتو ایکس

آدرس: تهران، ضلع شمالی آزاد راه تهران به کرج، بعد از پیکانشهر، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

کارشناس آزمایشگاه: خانم مهندس تولمی

تلفن تماس: ۴۸۶۶۲۱۳۶

تأیید صلاحیت‌های دریافتی آزمایشگاه:



گواهینامه استاندارد:
ISO 9001:2008



آزمایشگاه همکار اداره
استاندارد
استان تهران



تأیید صلاحیت استاندارد:
ISO/IEC 17025

X- ray Laboratory

پراکنش اشعه ایکس یک تکنیک آنالیز با رنج وسیعی از کاربردها می باشد. علت اینکه اخیراً این روش آنالیز اهمیت بسیاری پیدا نموده است این است که این روش غیر مخرب، پلی به دنیای نانو می باشد. این تکنیک در حیطه علوم، تحقیقات و کنترل کیفی صنایع شیشه، سیمان، زمین شناسی، مواد دارویی و در کاتالیستها، پلیمرها، فلزات و مواد نانو کاربرد های بسیار گسترده ای دارد. آزمایشگاه پرتو ایکس پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران مجهز به دستگاه XRD مدل D5000 ساخت شرکت SIEMENS آلمان میباشد.

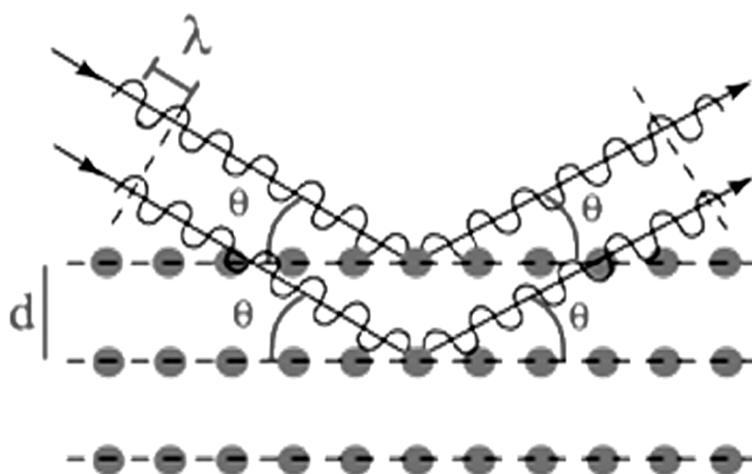


آدرس: تهران، ضلع شمالی آزادراه تهران به کرج، بعد از پیکان شهر، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

پاسخ به سوالات متداول

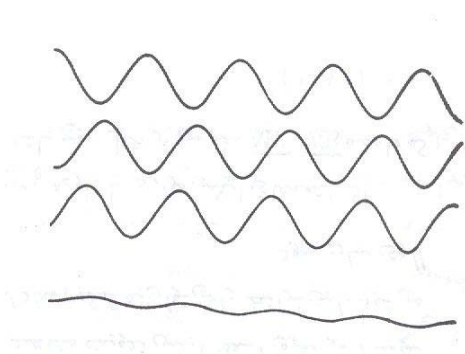
پراش اشعه ایکس به چه معنایی می باشد؟

سطوح زیر مطابق شکل ۱ که از ذراتی به طور منظم تشکیل شده اند را در نظر بگیرید. اگر موج الکترو مغناطیسی چون اشعه ایکس با طول موج مشخص از سمت چپ با این لایه ها برخورد کند تحت شرایط خاص در طرف راست منعکس خواهد شد.

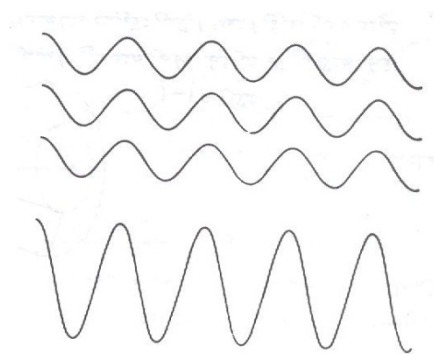


شکل ۱- پراکنش اشعه X بوسیله کریستال

اگر این موجها هم فاز باشند در هنگام تداخل با هم جمع شده و یک موج با شدت زیادتری، ایجاد می کنند یعنی عمل تقویت انجام می گیرد (شکل ۲) ولی اگر امواج هم فاز نباشند، در هنگام تداخل موجها، پوشاندگی موجها ایجاد و از بین می روند (شکل ۳).



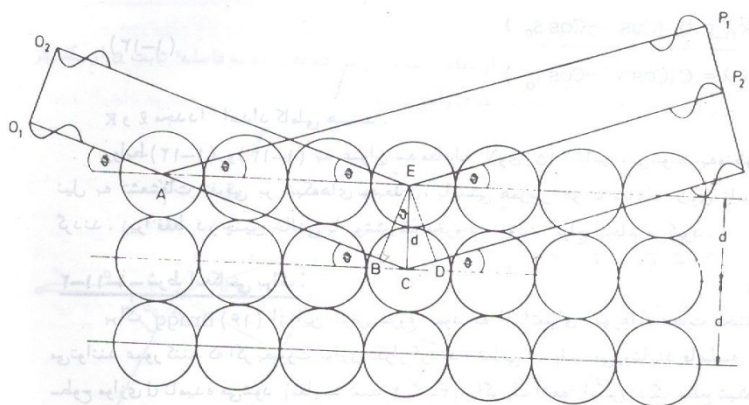
شکل ۳- امواج غیر هم فاز



شکل ۲- امواج هم فاز

شرط انعکاسی براگ چیست و چگونه بدست آمده است؟

براک از این فرض شروع نمود که از اتمهای بلورها صفحات مختلفی می توانند عبور کنند که اگر بصورت موازی تکرار گردند، تمامی اتمها را می پوشانند فاصله این سطوح موازی d نامیده می شود.



شکل ۴

در شکل ۴ سه سطح شبکه ای از یک بلور رسم شده است . دایره ها به منزله نقاط شبکه ای (اتمها) هستند. اشعه های X موازی که از O_1O_2 می گذرند و در یک فاز قرار می گیرند با زاویه θ به بلور برخورد می کنند. در نقاط A, E , این اشعه ها منعکس می شوند. از آنجا که فواصل O_1A, P_1, O_2E, P_2 هم اندازه هستند، موجها در P_2, P_1 قرار گرفته و تقویت می شوند این شرایط انعکاسی بر روی یک صفحه، از مباحث نوری ناشی می شود. در هنگام انعکاس بر سطح شبکه ای دوم ، موج O_1C به CP_3 منعکس می شود. از آنجا که پاره خط EB موازی با O_1O_2 و ED موازی P_2P_3 است، جمع مسافت O_1CP_3 به میزان Δ طولانی تر از طول O_2EP_3 می باشد. مقدار Δ مساوی BCD یا $2BC$ است ، زیرا BC, BD مساوی هستند .

$$\Delta = BC + CD = 2BC$$

فاصله BC را می توان به کمک روابط ساده مثلثاتی محاسبه کرد :

$$BC = d \sin \theta$$

اختلاف مسافت Δ ما بین سطوح اشعه های منعکس شده سطوح شبکه ای اول و دوم در نتیجه برابر است با :

$$2d \sin \theta = 2BC = \Delta$$

از شکل بالا می توان فهمید، در صورتی موجهای منعکس شده هم فاز هستند که اختلاف مسافت Δ مضرب کاملی از طول موج باشد .

به این صورت شرط انعکاسی براگ به شکل فرمول زیر در خواهد آمد:

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



X-ray Laboratory

برای اینکه در تفرق موجها بر روی شبکه ای، تقویت اتفاق بیافتد، بایستی شرایط هندسی کاملاً خاصی تامین شوند که به کمک شرط انعکاسی براگ قابل توصیف می باشد.

این فرمول برای اولین بار توسط براگ و بعدها بنام قانون براگ معروف شد. زاویه θ را زاویه براگ می نامند. با استفاده از قانون براگ مطالعه کریستالها و ساختمان داخلی مواد ممکن است. این قانون در کاربرد هر موجی قابل استفاده است و طول موج مشخص شده در این فرمول به طول موج پرتو X بستگی دارد.

دیفراکتومتر اشعه X از چه اجزایی تشکیل شده است؟

اجزای تشکیل دهنده دیفراکتومتر اشعه ایکس شامل لامپ مولد اشعه X، گونیومتر و آشکارساز سوسوزن می باشند. لامپ تولید کننده اشعه X در دستگاه XRD، شامل یک منبع و یا چشمه تولید کننده الکترون (کاتد) و مولد ولتاژ و آندی که الکترونها با شتاب زیاد به آن برخورد می کنند می باشد. آند در لامپ دستگاه XRD این مجموعه از نوع مس می باشد. لامپ دستگاه XRD برحسب نوع آند آن می تواند متفاوت باشد مثلاً آند می تواند آهن، کبالت، تنگستن و یا مولیبدن نیز باشد. گونیومتر یک صفحه مدرج است که سیستم های شکاف شامل شکاف واگرا کننده (Divergence Slit) و دریافت کننده (Receiving Slit)، لامپ اشعه X، پایه نگهدارنده نمونه و آشکارساز بر روی آن قرار گرفته اند. آشکارساز سوسوزن (Scintillation Detector) از یک مولد تولید نور و لوله تقویت گر نوری (PM) و تولید کننده پالس تشکیل یافته است.

بطور کلی آنالیز XRD چه کاربردهایی دارد؟

بطور کلی آنالیز XRD می تواند برای شناسایی کیفی، شناسایی کمی، تخمین جزء کریستالی و آمورف، تعیین پارامتر شبکه، تعیین ساختار کریستالی، پالایش ساختار کریستالی، تعیین جهت گیری، تعیین فشارهای ماکرو، تعیین سائز کریستالیت و کشیدگی های میکرو مورد استفاده قرار گیرد. در این مجموعه بطور مستقیم امکان شناسایی کیفی نمونه ها و تعیین ساختار کریستالی آنها (در صورت وجود اطلاعات آن ماده در کتابخانه نرم افزار) وجود دارد. علاوه بر آن تعیین زوایا و فواصل بین صفحات کریستالی نیز قابل استخراج می باشند. همچنین اطلاعات مورد نیاز برای تخمین جزء کریستالی و آمورف، تعیین سائز کریستالیت، شناسایی کمی و بررسی کشیدگی و یا فشارهای اعمال شده نیز قابل محاسبه هستند.

شناسایی فازها به چه روشی انجام می شود؟

شناسایی ترکیب فاز نمونه ناشناس براساس مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه با الگوهای مرجع می باشد. کار مقایسه یا بصورت چشمی انجام می شود یا از کامپیوتر کمک گرفته می شود. در این روش ابتدا لیست کاهشی d-I از نمونه ناشناخته تهیه و با لیست مشابه برای فازهای پیشنهادی توسط نرم افزار مقایسه می گردد.

شناسایی فاز در مقایسه با چه الگوهای مرجعی انجام می شود؟

الگوهای مرجع از طریق دیتابیس های زیر قابل دسترس می باشند:

Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)

Cambridge Structural Database (CSD)

File(MCDF or CRYSTMET)Metals Crystallographic Data

آدرس: تهران، ضلع شمالی آزادراه تهران به کرج، بعد از پیکان شهر، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران



ارائه چه اطلاعاتی توسط مشتری می تواند شناسایی فازها را تسریع نماید؟

در بیشتر موارد سرعت و صحت و قابل اعتماد بودن نتایج بستگی به در دسترس بودن اطلاعات اضافی از نمونه مانند نوع عناصر شیمیایی شامل اجزاء اصلی و یا فرعی می باشد.

مزایای روش XRD به دیگر روش ها چیست؟

از جمله مزایای این روش غیر مخرب بودن آن ، تعیین و شناسایی ترکیبات پلی مرف و کم بودن مقدار نمونه مورد نیاز برای آنالیز می باشد.

آیا آزمون های انجام شده در این آزمایشگاه مطابق استاندارد انجام می شوند؟

بله. این آزمایشگاه دارای استاندارد ISO 17025 برای شناسایی کیفی نمونه ها طبق استانداردهای BSEN 13925 و ASTM D5380 می باشد. محدوده زاویه ای پوشش داده شده در این استانداردها از ۵ تا ۶۵ درجه می باشد. بنابراین هرگونه انجام آزمون خارج از این محدوده ، خارج از استاندارد محسوب می گردد.

کالیبراسیون این دستگاه با چه ماده ای انجام می شود و توالی آن چگونه است ؟

کالیبراسیون این دستگاه با ماده رفرنس LaB₆ انجام می شود و مقادیر 2θ اندازه گیری شده با مقادیر واقعی 2θ در برگه رفرنس ۶۶۰b مقایسه گردیده و سپس عدم قطعیت مقادیر واقعی در سطح اطمینان ۹۵٪ محاسبه می گردد. کالیبراسیون در این مجموعه سالانه انجام می شود.

نمونه ها برای انجام آزمون XRD چه شکلی باید داشته باشند؟

نمونه ها می توانند به طور معمول به شکل پودر، شیت، قرص و یا فیلم باشند. در صورت داشتن نمونه ای خارج از این اشکال ، بایستی تلاش نمود تا سطح صافی از آن در مقابل پرتو قرار گیرد (در این موارد بهتر است با کارشناس آزمایشگاه مشورت انجام شود).

نمونه های پودری چه ویژگی باید داشته باشند؟

در نمونه های پودری اندازه دانه ۴۰ میکرومتر توصیه می گردد. اما اگر درشتی در زیر دست احساس نشود نمونه مناسب است. حدود ۵/ گرم از نمونه برای این آزمون کافی است ولی اگر میزان نمونه کم است می توان نمونه را روی لام ثابت نمود. درمورد روش های ثابت کردن نمونه روی لام به استاندارد BSEN13925-2 بخش 4-4 مراجعه شود. همچنین دقت شود که نمونه کاملاً همگن، عاری از هرگونه آلودگی و نماینده مناسبی از کل نمونه باشد.



نمونه های به شکل شیت، قرص و یا فیلم چه ویژگی باید داشته باشند؟

در صورتیکه نمونه ها به شکل شیت باشند ابعاد $4\text{cm} \times 4\text{cm}$ و یا $2\text{cm} \times 0.5\text{cm}$ با ضخامت ۲ میلی متر مناسب می باشد. نمونه های به شکل قرص می توانند دایره هایی با قطر ۲ تا ۲/۵ سانتی متر با ضخامت ۲ میلی متر باشند. دقت شود در همه این نمونه ها، سطح نمونه کاملاً صاف باشد. نمونه های فیلم بدلیل نازکی زیاد می توانند ایجاد خطا نمایند. برای کاهش خطا می توان از قرار دادن چند لایه فیلم روی هم، استفاده نمود.

نمونه های می توانند به شکل توده و یا قطعات بزرگ باشند؟

توده هایی از نمونه قابل انجام می باشند که ابعادی در حد دستگاه داشته باشند. در این زمینه بهتر است با کارشناس آزمایشگاه مشورت شود. نکته مهم برای نمونه های توده ای صاف بودن سطح نمونه است. برای یافتن راههای صاف کردن نمونه به استاندارد BSEN13925-2 بخش 2-4 مراجعه شود.

ضخامت مناسب برای نمونه ها چه مقدار است؟

ضخامت مناسب برای هر نمونه جداگانه از رابطه زیر قابل محاسبه می باشد:

$$T = 3.45 \sin \Theta / (\mu \rho)$$

T : ضخامت نمونه

μ : ضریب جذب جرمی نمونه

P : دانسیته نمونه

از آنجائیکه محاسبه دقیق ضریب جذب خطی در ترکیبات و خصوصاً مواد چند فازی بسیار پیچیده است، بطور کلی معمولاً ضخامت ۲ میلی متر برای نمونه های مختلف توصیه می گردد. اساساً در روش XRPD (X-Ray Powder Diffraction) ضخامت نامحدود نمونه مد نظر است. یعنی اینکه در ضریب جذب جرمی و دانسیته ظاهری مشخص و در محدوده زاویه ای داده شده، ضخامت آن قدر زیاد باشد که شدت های پراش شده از پشت نمونه بسیار ناچیز باشد.

آیا نمونه های مورد آزمون قرار گرفته، قابل برگشت به مشتری می باشند؟

بله. از آنجائیکه این آزمون غیر مخرب می باشد به نمونه هیچ آسیبی نمی رسد و مجدداً قابل استفاده می باشد. لازم به ذکر است که نمونه ها تا یکماه پس از انجام تست در آزمایشگاه نگه داشته می شوند.



آیا در این مرکز آماده سازی نمونه انجام می شود؟

خیر. در این مجموعه آماده سازی نمونه بر عهده مشتری می باشد.

انجام آنالیز XRD در شرایط غیر محیطی امکانپذیر می باشد؟

خیر. این آزمون در این مجموعه تنها در دما و رطوبت محیط ($T = 23 \pm 5^\circ\text{C}$, R.H. = 50% Max) انجام می شود.

رنج مناسب زاویه برای انجام این آزمون چگونه انتخاب می شود؟

رنج مناسب زاویه از مطالعه مقالات و کارهای تحقیقاتی مشابه قابل استخراج می باشد.

طیف XRD در این مجموعه در چه محدوده زاویه ای قابل انجام است؟

در این مجموعه امکان انجام تست در محدوده ۵ تا ۱۰۰ درجه امکانپذیر می باشد

پایین ترین رنج زاویه قابل اندازه گیری با این دستگاه چقدر است؟

در این مجموعه بطور معمول، تستها از ۵ درجه انجام می شود، ولی تنها در صورتیکه نیاز به انجام آزمون زیر ۵ درجه احساس شود به درخواست مشتری با هماهنگی و بررسی کارشناس آزمایشگاه، انجام تست از ۲ درجه انجام خواهد شد. البته لازم به ذکر است که آزمونهای زیر ۵ درجه تحت استاندارد نخواهند بود.

سرعت اسکن در طیف گیری XRD چگونه است؟

در این مجموعه بطور معمول، اسکن با سرعت ۱/۲ درجه بر دقیقه انجام می شود، بطوریکه در هر ۰/۲ درجه، ۱ ثانیه توقف وجود دارد. در صورتیکه برای مشتری سرعت اسکن بالاتر و یا پایین تری مدنظر است به کارشناس آزمایشگاه اطلاع داده شود تا در صورت امکان شرایط مد نظر مشتری اعمال گردد.

زمان انجام آزمون برای هر نمونه چقدر می باشد؟

زمان انجام آزمون کاملاً به سرعت اسکن و رنج زاویه ای انتخاب شده بستگی دارد و براحتی قابل محاسبه می باشد. مثلاً انجام آزمونی در محدوده زاویه ای ۵ تا ۷۰ درجه با سرعت اسکن ۱/۲ درجه بر دقیقه، ۵۴ دقیقه و ۱۲ ثانیه بطول خواهد انجامید. در صورتیکه انجام آزمون در همین محدوده با سرعت اسکن ۰/۶ درجه بر دقیقه، ۱ ساعت و ۴۸ دقیقه خواهد بود.



محدوده شناسایی (detection limit) دستگاه چه مقدار است؟

این پارامتر بستگی زیادی به نوع نمونه دارد. در حالت‌های خوب، این میزان به ۱٪ تا ۱٪ کاهش می‌یابد ولی در حالت‌های بد تا ۱۰٪ می‌تواند افزایش یابد.

آیا انجام آنالیز روی نمونه های لایه نازک امکانپذیر می باشد؟

برای نمونه های لایه نازک سیستم گریزینگ (Grazing) توصیه می‌گردد. اما از آنجاییکه این سیستم به تعداد کم در ایران وجود دارد، امکان انجام این تست با دستگاه‌های معمولی در صورتی وجود دارد که یا سطح زیرین از ماده ای بدون پیک انتخاب گردد و یا پیک‌های زیر لایه از پیک‌های اصلی کم گردد. لازم به ذکر است معمولاً به این روش، پیک‌های لایه های با ضخامت نانوی نشانده شده روی زیر لایه، قوی و قابل شناسایی نمی‌باشند.

امکان محاسبه اندیسهای میلر (hkl) در این روش وجود دارد؟

خیر. در این مجموعه امکان محاسبه اندیسهای میلر وجود ندارد. تنها در صورت شناسایی نوع ماده و از طریق مقایسه با کتابخانه نرم افزار امکان گزارش اندیسهای میلر وجود دارد.

آیا امکان محاسبه سائز کریستالیت وجود دارد؟

خیر. در این مجموعه سائز کریستالیت مستقیماً گزارش نمی‌شود. ولی اطلاعات لازم، پهنای پیک در نصف ارتفاع (FWHM)، برای محاسبه آن از طریق رابطه شرر به مشتری تحویل داده می‌شود.

آیا امکان محاسبه درصد کریستالینیتی وجود دارد؟

خیر. در این مجموعه درصد کریستالینیتی مستقیماً گزارش نمی‌شود. ولی اطلاعات لازم، مساحت زیر پیک (under peak area)، برای محاسبه آن به مشتری تحویل داده می‌شود. درصد کریستالینیتی برای ترکیبات دو یا چند فاز و یا پلیمرها که حاوی فاز کریستال و آمورف هستند از تقسیم مساحت زیر پیک‌های کریستالی بر مساحت کل قابل محاسبه می‌باشد:

$$X_c(\%) = 1 / (1 + I_a / I_c) \cdot 100$$

$$I_{(tot)} = I_a + I_c$$



$$X_c = \text{درجه کریستالیزاسیون}$$

$$I_a = \text{مساحت زیر پیکهای آمورف}$$

$$I_c = \text{مساحت زیر پیکهای کریستالی}$$

$$I(\text{tot}) = \text{مساحت کل}$$

نتایج به چه شکلی در اختیار مشتری قرار می گیرد؟

نتایج شامل فایل‌های pdf حاوی الگوی پراش و انطباق‌های نمونه با مرجع و ۲ فایل گزارش آزمون می باشند. همچنین موقعیت پیکها، اطلاعات مربوط به مساحت زیر پیک و پهنای پیک در نصف ارتفاع و کلیه داده ها جهت رسم گراف در قالب فایل‌های اکسل به مشتری تحویل داده می شود. فایل‌های ذکر شده یا به درخواست مشتری به ایشان ایمیل شده و یا به شکل CD تحویل داده می شود.

چگونه می توان تست‌هایی که قبلا انجام شده را پیگیری نمود؟

در آزمایشگاه‌های این مجموعه، هر ماهه پشتیبانی از فایل های نتایج تهیه و در چند نسخه نگهداری می گردد. بنابراین کلیه آزمون‌ها از طریق شماره درخواست آنها که نشاندهنده سال، ماه و شماره درخواست می باشد قابل ردیابی می باشند. بدین منظور به کارشناس آزمایشگاه مراجعه نمایید.

چه مراجعی برای مطالعه بیشتر در مورد دستگاه XRD توصیه می شوند؟

مراجع زیر جهت مطالعه و آشنایی بیشتر با ماهیت این آزمون و کاربردهای آن مفید می باشند:

- ۱- بلورشناسی، مطالعه بلورها و کاربرد اشعه ایکس در بلورشناسی، تألیف حسین آشوری، انتشارات جهاد دانشگاهی دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۶۵.
- ۲- حفاظت در برابر اشعه: ویژه آموزش دوره های مقدماتی: کتاب (۱)، مهدی غیائی نژاد، مهران کاتوزی، انتشارات درپید، ۱۳۸۵.
- ۳- روشهای دستگاهی در تجزیه شیمیایی، گالن دلبیو بوئینگ، ترجمه معصومی، کمالی راد، مرکز نشر دانشگاهی، ۱۳۶۴.
- ۴- شناسائی مواد به کمک اشعه ایکس، تألیف هارالد کریشنر، ترجمه دکتر عباس طائب، انتشارات دانشگاه علم و صنعت، ۱۳۷۰.

- 5-Elements of X-ray diffraction, B.D.Cullity,second edition, Addison-Wesley ,Inc, 1978.
- 6- X-ray diffraction by macromolecules, N. Kasai,M.Kakudo, Kodansha & Springer, 2005.
- 7-X-ray diffraction methods in polymer science, L.E.Alexander, John Wiley & Sons, Inc,1969.
- 8- BSEN 13925, Non destructive testing- X-ray diffraction from polycrystalline and amorphous materials, Part 1: General Principles, British Standard Institution, 2003.
- 9- BSEN 13925, Non destructive testing- X-ray diffraction from polycrystalline and amorphous materials, Part2: Procedures, British Standard Institution, 2003.
- 10- BSEN 13925, Non destructive testing- X-ray diffraction from polycrystalline and amorphous materials, Part3: Instruments, British Standard Institution, 2005.
- 11- ASTM D5380-93, Standard Test Method for Identification of Crystalline pigments and Extenders in Paint by X-Ray Diffraction Analysis, ASTM International, Reapproved 2014.