



X射线 衍射分析技术

X SHEXIAN YANSHE FENXI JISHU

◎ 晋勇 孙小松 薛屹 编著



国防工业出版社

National Defense Industry Press

内容简介

X 射线衍射分析技术

晋勇 孙小松 薛屹 编著

图例 (917) 目录

第一章 绪论 1.1 X 射线衍射分析技术

1.2 X 射线衍射分析技术的应用

第二章 衍射原理 2.1 衍射的基本原理

2.2 衍射的数学描述

第三章 衍射实验 3.1 衍射实验的基本原理

3.2 衍射实验的仪器

第四章 衍射数据的处理 4.1 衍射数据的采集

4.2 衍射数据的处理

第五章 衍射技术的应用 5.1 衍射技术在材料科学中的应用

5.2 衍射技术在化学中的应用

5.3 衍射技术在生物学中的应用

参考文献

附录 A X 射线衍射分析技术的基本原理

附录 B X 射线衍射分析技术的仪器

附录 C X 射线衍射分析技术的应用

国防工业出版社

·北京·

国防书店 (010) 6841473

发行所 (010) 6841473

0.03

内 容 简 介

本书内容包括X射线物理学基础、晶体和空间点阵、X射线衍射方向、X射线衍射强度、X射线衍射方法、X射线物相分析、点阵常数的精确测定、宏观残余应力的测定、晶粒尺寸和微观应力的测定、全谱拟合与Rietveld精修原理和计算软件等共10章及附录。

本书可作为大学材料与工程科学专业本科生、研究生教学用书,也可作为相关专业科技人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

X射线衍射分析技术/晋勇,孙小松,薛屹编著. —北京:国防工业出版社,2008.7
ISBN 978-7-118-05778-2

I. X... II. ①晋...②孙...③薛... III. X射线衍射分析 IV. 0657.39

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第078952号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路23号 邮政编码100044)

腾飞印务有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 19 1/4 字数 480 千字

2008年7月第1版第1次印刷 印数 1—3500册 定价 39.00元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店: (010)68428422

发行邮购: (010)68414474

发行传真: (010)68411535

发行业务: (010)68472764

前 言

1912 年德国科学家劳厄(Laue)等人首先发现晶体对 X 射线的衍射效应,从此打开了人们认识固体物质微观世界的大门。此后,布拉格(Bragg)父子及其他人,在实验和理论方面作了许多重要的改进工作,建立了 X 射线结构分析的许多方法,使 X 射线衍射的应用在短短的几十年内迅速发展起来,遍及物理、化学、地质学、生命科学、工程及材料科学等各个领域,成为一种非常重要的近代物理分析方法。

作为材料科学专业的“X 射线衍射分析”入门教材,本书介绍了 X 射线物理学基础和 X 射线晶体学基础以及 X 射线衍射基本原理,现代衍射仪设备及实验技术,数据库及分析软件的使用,国内外厂家新近生产的衍射仪产品,以及常用 X 射线衍射方法等。编写时力求介绍国内外最新技术、方法、设备及其发展,也着眼于 X 射线衍射技术的实际应用与推广、普及。本书是编者在多年讲授该课程的基础上编写而成的,主要作为大学本科生和研究生的教学用书,可供讲授 48 学时~72 学时的班级使用。书中各章节间既相互关联,又自成体系,内容由浅入深、简捷明了、便于自学。各专业可根据具体需要灵活选用。本书可以作为材料科学与工程学科的本科生和研究生教材或教学参考书,也可供其他专业师生参考,亦可供从事材料研究及分析检测方面工作的技术人员学习参考。

本书第 1、2 章由四川大学孙小松编写;第 10 章由西南石油大学薛纪编写,第 3 章~第 9 章由四川大学晋勇编写。本书由四川大学晋勇任主编、孙小松任主审。

在本书的编写过程中,众多的同事给予热情的帮助,我们要特别感谢书中引用的专著、论文、软件的作者,感谢丹东方圆仪器有限公司提供最新产品的技术资料 and 照片。

由于编者水平有限,加之时间仓促,书中恐有不当之处,敬请读者批评指正。

编 者

2008 年 3 月

目 录

绪论	1
第1章 X射线物理学基础	6
1.1 X射线的产生及其性质	6
1.2 X射线谱	14
1.3 X射线与物质的相互作用	21
1.4 X射线的衰减规律及其应用	26
1.5 X射线的探测与防护	31
习题	32
第2章 晶体和空间点阵	34
2.1 晶体的概念	34
2.2 对称结构与点阵	38
2.3 晶胞、晶系和空间点阵形式	41
2.4 阵点坐标、晶向指数、晶面指数和晶面间距	45
2.5 倒易点阵	51
2.6 晶体的投影	59
2.7 晶带和晶体的标准极图	63
2.8 晶体的对称性	68
2.9 点群	77
2.10 空间群	84
2.11 晶体的外形	90
2.12 晶体结构符号	92
习题	93
第3章 X射线衍射方向	94
3.1 劳厄方程	95
3.2 布拉格方程	99
3.3 衍射矢量方程和厄瓦尔德图解	103
3.4 X射线衍射实验方法概述	104

习题	111
第4章 X射线衍射强度	112
4.1 晶胞中原子位置与衍射线束强度间的关系	112
4.2 一个电子的散射	113
4.3 一个原子的散射	115
4.4 一个晶胞对X射线的散射	119
4.5 影响衍射强度的几种因子	122
4.6 粉末晶体衍射强度计算	135
习题	138
第5章 X射线衍射方法	140
5.1 X射线源	141
5.2 测角仪	143
5.3 单色器	146
5.4 辐射探测器	148
5.5 测量系统	152
5.6 试样的制备方法	153
5.7 仪器条件的准备	158
5.8 具体实验条件的选定	158
5.9 衍射数据采集和数据处理的自动化	163
习题	172
第6章 X射线物相分析	173
6.1 物相定性分析原理	173
6.2 粉末衍射数据库	174
6.3 定性相分析的一般步骤	184
6.4 物相定量分析	192
习题	208
第7章 点阵常数的精确测定	210
7.1 X射线衍射图谱指标化	210
7.2 利用计算机和专业软件进行指标化	215
7.3 晶胞参数的精确测定	220
7.4 精确测定晶胞参数的方法	223
7.5 点阵常数精确测定的应用	227
7.6 利用专用软件计算晶格常数	232
习题	233

第 8 章 宏观残余应力的测定	235
8.1 内应力的产生与分类	235
8.2 X 射线测定应力的基本原理	238
8.3 X 射线宏观残余应力测定方法	242
8.4 残余应力计算软件的使用	245
习题	248
第 9 章 晶粒尺寸和微观应力的测定	249
9.1 X 射线谱线的宽化	249
9.2 仪器宽度的扣除	253
9.3 晶粒细化和微观应力两种物理宽化量的分离	253
9.4 利用专用软件同时测定晶粒尺寸和微观应变	254
习题	260
第 10 章 全谱拟合与 Rietveld 精修原理和计算软件	261
10.1 Rietveld 方法的基本原理	262
10.2 Rietveld 方法中衍射峰的线形分析	264
10.3 Rietveld 分析中的校正	267
10.4 Rietveld 结构精修方法与步骤	269
10.5 Rietveld 方法的相定量分析	271
10.6 全谱拟合与 Rietveld 精修计算软件	274
习题	290
附录 1 质量吸收系数	291
附录 2 原子散射因子	294
附录 3 角因子(洛伦兹-偏振因子)	298
参考文献	301

绪论

自 1895 年 X 射线被发现以来,可利用 X 射线分辨的物质系统越来越复杂。随着实验技术的发展,X 射线衍射技术的应用范围越来越广,由于它简单易行,包含的信息丰富,从简单物质系统到复杂的生物大分子,X 射线已经为我们提供了很多关于物质结构的信息。此外,在各种测量方法中,X 射线衍射方法具有不损伤试样、无污染、快捷、测量精度高、能得到有关物质相结构、晶粒尺寸与分布、晶粒取向、应力等众多信息,使得 X 射线衍射分析成为研究物质微结构最方便、最重要的手段。

一、X 射线的发现

X 射线的发现是 19 世纪末、20 世纪初物理学的三大发现(X 射线 1895 年、放射线 1896 年、电子 1897 年)之一,这一发现标志着现代物理学的诞生。

19 世纪末,阴极射线是物理学研究课题,许多物理实验室都开展了这方面的研究。1894 年 11 月 8 日,德国物理学家伦琴将阴极射线管放在一个黑纸袋中,关闭了实验室灯源,他发现当开启放电线圈电源时,一块涂有氰亚铂酸钡的荧光屏发出荧光。用一本厚书,2cm ~ 3cm 厚的木板或几厘米厚的硬橡胶插在放电管和荧光屏之间,仍能看到荧光。他又用盛有水、二硫化碳或其他液体进行实验,实验结果表明它们也是“透明的”,铜、银、金、铂、铝等金属也能让这种射线透过,只要它们不太厚。伦琴意识到这可能是某种特殊的从来没有观察到的射线,它具有特别强的穿透力。他一连许多天将自己关在实验室里,集中全部精力进行彻底研究。6 个星期后,伦琴确认这是一种新的射线。

1895 年 12 月 22 日,伦琴及其夫人拍下了第一张 X 射线照片(图 1)。1895 年 12 月 28 日,伦琴向德国维尔兹堡物理和医学学会递交了第一篇研究通讯《一种新射线——初步研究》。伦琴在他的通讯中把这一新射线称为 X 射线,因为他当时无法确定这一新射线的本质。

X 射线的发现标志着现代物理学的诞生,推动了现代化学和现代生物学的创立和发展,对物理学以至整个科学技术领域产生了极为深刻的影响,为物理学、化学、生物学和医学等相关科学造就了数十位诺贝尔奖获得者,为科学事业的发展做出了不可磨灭的贡献。为此,1901 年伦琴荣获首届诺贝尔物理奖的殊荣。



图 1 世界上第一张 X 射线照片——伦琴夫人的左手

二、X 射线衍射的发现

X 射线在 1895 年发现以后的很长时间内,许多科学家不遗余力地探讨 X 射线的本性,但始终未找到判决性的实验证据,成了当时科学界的难题之一。

要对 X 射线是波还是粒子作出判断,关键是要看 X 射线有没有衍射或干涉效应,许多科学家都在思考如何做这样的实验,有些人也试图做这样的实验,但是一直没有取得成功。

劳厄发现 X 射线衍射和慕尼黑大学的科学气氛有密切关系,当时师生们讨论最多的一个问题就是 X 射线的本性。劳厄认为 X 射线是电磁波。1912 年,劳厄在同一位博士研究生厄瓦耳交谈时,产生了用 X 射线照射晶体用以研究固体结构的想法。他设想 X 射线是极短的电磁波,而晶体又是原子(离子)的有规则的三维排列,就像是一块天然光栅那样,只要 X 射线的波长和晶体中原子(离子)的间距具有相同的数量级,那么当用 X 射线照射晶体时就应能观察到干涉现象。这确实是一个极其奇特而又非常有效的方法。劳厄的“光学直觉”使他产生了思想上的飞跃,晶体中原子的排列如果是有规则的,其间距与入射波的波长同数量级,就有可能产生干涉。

1912 年 4 月他们开始了这项实验。弗里德利希和尼平很快地按劳厄的设计搭起了安装有实验装置的架子,但是他们在第一轮实验中,由于 X 射线太弱,曝光时间不足而屡遭失败,幸亏他们有坚定的信念,把曝光时间延长为数小时,才在底片上显出有规则的斑点。后来,他们改进了设备,采用 ZnS、NaCl 等晶体做实验,衍射斑点具有更为明显的对称性。接着,劳厄推导出一系列衍射方程,很好地解释了这些斑点的成因。

X 射线衍射现象的发现对近代物理学的发展有重要意义,因为它不仅证明了 X 射线是一种比可见光波长短千倍的电磁波,使人们对 X 射线的认识迈出了关键的一步,而且还第一次对晶体的空间点阵作出了实验验证,使晶体物理学发生了质的飞跃。由于 X 射线衍射的发现,X 射线学在理论和实验方法上飞速发展,很快形成了一门内容极为丰富、应用极为广泛、影响极为深远的综合学科。劳厄的这项工作为在实验上证实电子的波动性奠定了基础,对此后的物理学发展作出了重要贡献。由于 X 射线晶体衍射的发现,劳厄于 1914 年荣获诺贝尔物理奖。

三、布拉格方程的创立

劳厄等的 ZnS 晶体 X 射线衍射照片发表后不到一个月就传到英国,引起布拉格父子(W. H. Bragg, W. L. Bragg)的极大关注。当时,老布拉格是里兹大学物理系教授,是一个坚信 X 射线粒子学说的物理学家。小布拉格刚毕业于剑桥大学,是卡文迪什实验室的研究生。1912 年暑假,父子俩经常讨论劳厄的实验,老布拉格试图用粒子学说解释劳厄等人的实验结果。小布拉格暑假结束回到剑桥后就开始做 X 射线透射 ZnS 晶体的实验,发现底片与晶体的距离增大时,衍射斑点变小。超凡的科学分析能力使他判定这可能是晶面反射的聚焦结果,晶体中整齐排列的相互平行的原子面可以看成是衍射光栅,劳厄等人的衍射斑点是这种光栅反射 X 射线的结果。10 月就导出著名的布拉格方程:

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

成功地对连续 X 射线谱的 ZnS 晶体衍射斑点进行标定。布拉格方程反映了 X 射线波长与晶面间距之间的关系,既可测定 X 射线波长,又可作为测定晶体结构的工具。

1913 年起的两年内,小布拉格测定了氯化钠、金刚石、硫化锌、黄铁矿、萤石和方解石的晶体结构。老布拉格承认 X 射线在晶体中衍射后,设计并制造了一台 X 射线分光计,不但开拓了 X 射线衍射学的研究,还发现了一些金属元素的 L 特征射线及吸收边。布拉格方程的创立,标志着 X 射线晶体学理论及其分析方程的确立,揭开了晶体结构分析的序幕,同时为 X 射线光谱学奠定了基础。1915 年,布拉格父子荣获诺贝尔物理奖。

布拉格父子开创了父子同获诺贝尔奖的先例,同时,小布拉格获诺贝尔奖时才 25 岁,至今还保持着诺贝尔奖获得者中获奖年龄最小的纪录。

晶体 X 射线衍射的发现对自然科学的影响是深远的,它给我们提供了原子、分子在晶体中的微观排列图像,而 X 射线光谱学的发展,使我们认识原子结构的规律性,为原子结构理论提供了直接的实验佐证,也使辨别物质的元素成为可能。这使物理学的研究从宏观进入微观,从经典过渡到现代。开拓了现代化学和现代生物学和医学,使科学技术产生划时代的进展。

四、X 射线衍射的主要应用

可以看到,随着实验技术的发展,X 射线衍射的应用面越来越宽,用它研究的物质结构的深度也越来越深。由于它简单易行,包含的信息丰富,除包含晶体结构本身的信息外,还包含晶体中各种缺陷及多晶聚集体的结构信息,如相结构、晶粒尺寸与分布、晶粒取向、应力等众多信息。现分述如下。

1. 晶体结构分析

X 射线衍射是人类用来研究物质微观结构的第一种方法。自 Debye - Sherrer 发明粉末衍射以来,已有 90 多年的历史。在这漫长的岁月中,它在研究多晶聚集体的结构(相结构、晶粒大小、择优取向和点阵畸变等)方面作出了巨大贡献。成为当今材料研究中不可缺少的工具。粉末衍射法常用于晶体结构分析,测定晶胞参数,甚至点阵类型,晶胞中的原子数和原子位置。如测定晶胞参数在研究固态相变、确定固溶体类型、测定固溶体溶解度曲线、测定热膨胀系数等方面都得到了应用。晶胞参数的测定是通过 X 射线衍射线位置(θ)的测定而获得的,通过测定衍射图谱中每一条衍射线的位置均可得出一个晶胞参数值。

2. 物相定性分析

多晶 X 射线衍射分析法特别适用于物相分析,是物相分析的最主要而有力的方法。不同的多晶体物质的结构和组成元素各不相同,它们的衍射花样在线条数目、角度位置、强度上就呈现出差异,衍射图谱与多晶体的结构和组成有关,一种特定的物相具有自己独特的一组衍射线条(即衍射谱),反之不同的衍射谱代表着不同的物相。若多种物相混合成一个试样,则其衍射谱就是其中各个物相衍射谱叠加而成的复合衍射谱。因而,可以通过测定试样的复合衍射谱,并对复合衍射谱进行分析分解,从而确定试样由哪几种物质构成。

3. 物相定量分析

物相定量分析的任务是用 X 射线衍射技术,准确测定混合物中各相的衍射强度,从而求出多相物质中各相的含量,其理论基础是物质参与衍射的体积或者质量与其所产生的衍射强度成正比,因而,可通过衍射强度的大小求出混合物中某相参与衍射的体积分数或者质量分数,从而确定混合物中某相的含量。

X 射线衍射物相定量分析方法有:内标法、外标法、绝热法、基体冲洗法、无标样法和全谱拟合法等常规分析方法。内标法、绝热法等都需要在待测试样中加入参考标样并绘制工作曲线,如果试样含有的物相较多、谱线复杂,再加入参考标样时会进一步增加谱线的重叠机会,从而给定量分析带来困难;外标法虽然不需要在试样中加入参考标样,但需要用纯的待测相物质制作工作曲线;基体冲洗法、无标样法和全谱拟合法等分析方法不需要配制一系列内标标准物质和绘制标准工作曲线,但需要复杂的数学计算,如联立方程法和最小二乘法等。总之,X 射线衍射方法进行物相定量分析方法很多,但是有些方法需要有纯的物质作为标样,而有时候纯的物质难以得到,从而使得定量分析难以进行,从这个意义上说,无标样定量相分析法具有较大的使用价值和推广价值。

4. 晶粒大小分析

晶粒度直接关系到相关材料的物理与化学性能,在催化材料以及其他化学化工的生产与研究工作中,应用十分广泛。因此,测定物质的平均晶粒度(一次聚集态)有重要意义。

确定晶粒大小可以通过电子显微镜和金相显微镜观察,形貌的观察有可能把孪晶和微晶团聚也视为一个小晶粒,使数据失真。X射线衍射宽化法测量的是为同一点阵所贯穿的小单晶的大小,它是一种与晶粒度含义最贴切的测试方法,也是统计性最好的方法。用X射线衍射法测量小晶粒尺寸是基于衍射线剖面宽度随晶粒尺寸减少而增宽。

$$\text{Scherrer 方程: } D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

式中: β 为衍射谱线在强度峰值一半处的宽度,即半高宽; λ 为所用X射线的波长; θ 为 λ 射线束与某一组晶面之间所成的布拉格角; D 为垂直于反射晶面方向的晶粒尺寸;常数 K 与晶粒形状及 β 、 D 的定义有关,一般约等于1。在测出衍射线宽度 β 之后,应用谢乐方程就能算出晶粒大小。

5. 结晶度分析

物质的结晶度会影响材料的物性,测定结晶度的方法有密度法、IR(红外光谱)法、NMR(核磁共振)法和差热分析法,X射线衍射分析(X-Ray Diffractometer, XRD)法优于上述各法,它是依据晶相和非晶相散射守恒原理,采用非晶散射分离法(HWM)、计算机分峰法(CPRM)或近似全导易空间积分强度法(RM)测定结晶度。

无论这些方法还存在什么问题,结晶度的测定对于高分子材料的研究都是有益的。从X射线测量来说,理想的晶体产生衍射,理想的非晶体产生相干散射,而畸变的结晶(次晶、介晶、近晶、液晶)变成程度不同的散射,所以高分子材料结晶度的精确测定是困难的。

6. 宏观应力和微观应力分析

实际构件中的残余应力对构件的疲劳强度、抗压力、耐腐蚀能力、尺寸稳定性和使用寿命等有直接影响。通过测定构件的残余应力,可以控制加工工艺的效果,解决具体的工艺问题,所以残余应力的测定具有重要的实际意义。

残余应力是一种内应力,是指物体较大范围内存在并平衡的内应力。当这种第I类内应力所产生的力和力矩的平衡受到破坏时,会产生宏观尺寸的变化,又叫宏观应力。在晶体或若干原子范围内存在并保持平衡时的内应力叫微观应力,其中宏观应力可以精确测量。

X射线衍射分析法测量构件的残余应力具有无损、快速、测量精度高、能测量小区域应力等特点,所以备受人们重视。

通过热处理及冷热变形,使多晶体中晶块细碎化和增加点阵畸变,是金属材料强韧化的重要途径之一。晶块细碎化和点阵畸变(也反映微观应力大小)的增加一般使衍射线变宽,也可能使衍射线强度减弱。据此可以测量,粉末X射线衍射仪测定应力需要配置专门的应力测试装置,亦有测定机械零件宏观残余应力的专用设备——X射线应力分析仪。

7. 择优取向分析

多晶X射线衍射分析法是织构分析的主要方法,织构分析在材料科学技术中有着重要的应用。当材料存在择优取向(织构)时,材料变呈现各向异性。例如,高分子聚集态总是存在某种择优取向,蛋白质有 α -螺旋链的取向盘绕、 β -锯齿链的取向叠合、DNA双螺旋链互相取向盘绕,合成高分子材料诸如薄膜、纤维、滚碾的片材、注塑、吹塑和挤塑的高分子产品都是具有各向异性的高分子聚集态。金属材料经拉丝、冲压、冷轧、退火、液相凝固、电解沉积等都

能形成织构,影响材料的机械性能、物理性能和化学性能。织构测定有三种方法:极图法、反极图法和三维取向分布函数法。X 射线衍射仪需要专门的织构测定装置附件。

五、多晶 X 射线衍射分析法的优点

(1) 用少量的晶态粉末或多晶块状试样便能得到其 X 射线衍射图。因为大多数试样是固态的,而大多数固态物质又都是晶态的或是非晶态的,而且常常本来就是粉末状的,或容易制成粉末状的,或具有部分平整表面的多晶块状试样,所以,多晶 X 射线衍射分析法所需的试样,制备容易,用量很少,因而适用的范围很广。

(2) 多晶 X 射线衍射分析法是一种非破坏性分析方法,分析过程一般不会使试样受到化学破坏,实验后的试样还能用于继后的其他的测试研究工作中。

(3) 随着仪器技术的改进,自动化程度的提高,实验操作日益简化,多晶 X 射线衍射分析法容易掌握。对于一般的应用,不要求操作者必须具备专门的高深的理论知识。

X 射线衍射分析技术是基于 X 射线与材料的相互作用,特别是衍射作用,是材料科学的重要现代物理研究方法之一。本课程是材料物理和材料化学专业本科生的专业必修课程。通过本课程学习,要求学生基本掌握有关晶体学知识、X 射线的基本性质和衍射理论、衍射实验技术。学生通过学习该课程后,应当了解 X 射线衍射分析技术的应用范围,掌握其基本的表达方式与分析方法,学会正确分析基本的 X 射线衍射分析衍射图,获得准确的材料结构信息。为材料科学研究提供理论基础和研究方法。X 射线衍射分析又是实验性很强的课程,学生对实验课和分析计算必须予以充分的重视。

面状织构的 X 射线衍射分析

面状织构的 X 射线衍射分析

在单晶 X 射线衍射分析中,我们曾看到,当一束 X 射线入射到单晶上时,由于晶面间距的周期性,会产生衍射。在粉末 X 射线衍射分析中,由于粉末是由许多小晶粒组成的,每个小晶粒的取向是随机的,因此,当一束 X 射线入射到粉末上时,会产生许多不同方向的衍射。在面状织构 X 射线衍射分析中,我们假设织构是由许多小晶粒组成的,每个小晶粒的取向是随机的,因此,当一束 X 射线入射到粉末上时,会产生许多不同方向的衍射。在面状织构 X 射线衍射分析中,我们假设织构是由许多小晶粒组成的,每个小晶粒的取向是随机的,因此,当一束 X 射线入射到粉末上时,会产生许多不同方向的衍射。

(1-1)
$$\left(1 - \frac{1}{k}\right) \pi \sin^2 \theta = \frac{1}{2}$$

第1章 X射线物理学基础

1895年,德国物理学家伦琴(W. C. Röntgen)在研究阴极射线时,发现了一种新的射线。它不能被肉眼观察到,但却可以使荧光屏发光;它是沿直线传播的,传播方向不受电场或磁场的影响;并且具有很高的穿透能力;当穿透物质时它可以被偏振极化;并被物质吸收而使强度衰减;它能使空气或其他气体电离;并能杀伤生物细胞,等等。由于当时对这种射线的本质不甚了解,所以称之为X射线。后人为了纪念它的发现者,也称之为伦琴射线。

X射线一经发现以后,鉴于它具有强的穿透能力,在医学上和技术上就广泛地被采用。当它透过致密度不同的物质时,由于物质吸收而造成透射强度的差异,因此,利用X射线透射法可以定出骨折或金属铸、锻件中裂缝的位置,形成了放射医学和X射线探伤学。直到X射线衍射现象发现以后,人们对它的本质才有了较深刻的认识,它的应用也得到了更大的发展。

1912年,劳厄(Von M. Laue)等根据理论预见到,并用实验证实了X射线与晶体相遇时能发生干涉(即衍射)现象,证明了X射线具有波的性质,成为X射线衍射学的第一个里程碑。

X射线和可见光以及其他基本粒子(如电子、中子、质子等)一样。同时具有微粒及波动二重性。由于X射线的波长较短,X射线光子能量相对来说很高。因此它的微粒特性很容易显示出来。

在X射线衍射分析中,常用的X射线波长约在 $0.5\text{\AA} \sim 2.5\text{\AA}$ 之间,用于金属材料探伤的X射线波长则要短得多,约为 $0.05\text{\AA} \sim 1\text{\AA}$ 或更短。因为当X射线波长愈短时,X射线光子能量愈大,它的穿透能力也愈强,可以检验更厚、更重的材料。一般称波长短的X射线为硬X射线,反之则称软X射线。

1.1 X射线的产生及其性质

1.1.1 X射线的性质

X射线发现后,引起了一场X射线的研究热潮。对它本质存在争议。争论的焦点集中在X射线是电磁波还是粒子流。

1. X射线的波动性

X射线是一种电场波,它与无线电波、可见光和 γ 射线等无本质上的区别,只是波长不同而已。作为电磁波的一种,X射线具有它的一般属性。假如有一单色(即单一波长)的X射线沿X轴方向传播,在垂直于波传播方向的平面内存在着互相垂直的电场强度 E 和磁场强度 H ,二者在空间和时间上作周期变化(图1-1),如果研究的是一平面偏振的波,即 E 只沿 yOz 平面传播,那么, E 随距离 y 和时间 t 的周期变化可表示为

$$E = E_0 \sin 2\pi \left(\frac{y}{\lambda} - \nu t \right) \quad (1-1)$$

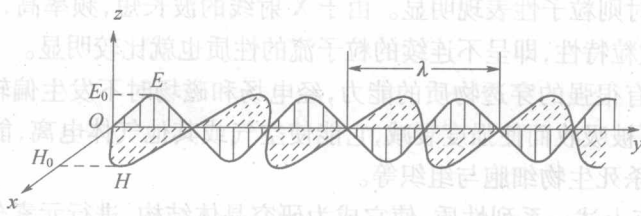


图 1-1 电磁波

式中: E_0 为电场强度的振幅; λ 为电磁波的波长; ν 为电磁波的频率, $\nu = c/\lambda$ (c 为光速); t 为时间。

由各种波长的电磁波构成电磁波谱。其中有电子管发出波长达几千米的无线电波, 以及由原子核反应所产生波长为 10^{-12}m 以下的 γ 射线及波长更短的宇宙射线。在这两极端之间则顺次分布着红外线、可见光、紫外线和 X 射线, 其邻近部分的波长往往互相重叠。电磁波谱的组成部分及其波长见图 1-2。

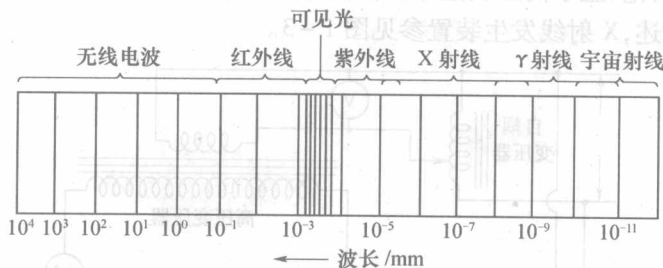


图 1-2 电磁波谱

实验表明, 在光波中能引起各种光学作用的是电场强度 E , 故 E 也称为光矢量, 而与磁场无关。以后我们不再讨论磁场强度 H 的问题。X 射线在传播过程中发生的干涉、衍射现象就突出地表现出它的波动特性。即 X 射线具有一定的波长 λ 和频率 ν 。

2. X 射线的粒子性

人们根据 X 射线的干涉和衍射现象, 确定了 X 射线具有波动性。然而, 波动理论对 X 射线的短波极限 λ_0 、光电效应、荧光辐射和康普顿散射等现象则无法解释。由此表明, 波动性仅仅反映了 X 射线本性的一个方面。在大量科学实验的基础上, 人们又认识到 X 射线本性的另一个方面——粒子性或微粒性, 即 X 射线在空间传递时, 也具有粒子性。换言之, X 射线是由大量以光速运动的粒子(微粒)组成的不连续的粒子流, 这些粒子叫做光子或光量子, 每个光子具有能量为

$$\epsilon = h\nu \quad (1-2)$$

式中: ν 为 X 射线的频率; h 为普朗克常数。

在 X 射线与物质相互作用交换能量时, 就突出地表现出它的粒子特性, 而用 X 射线的这一特性就能很好地解释波动理论无法解释的那些现象。

综上所述, X 射线和一切微观粒子(电子、中子、质子等)一样。都同时具有波动及微粒双重特性, 简称波粒二象性。它的波动性主要表现为以一定的频率和波长在空间传递, 反映了物质运动的连续性; 它的粒子性主要表现为以光子形式辐射和吸收时具有一定的质量, 能量和动量, 反映了物质运动的分立性。

波粒二象性是 X 射线的客观属性, 二者是相互补充的。在不同的实验条件下, 它们有时

波动性表现明显,有时则粒子性表现明显。由于 X 射线的波长短,频率高,光子能量相对来说比较大。因此它的微粒特性,即呈不连续的粒子流的性质也就比较明显。

此外,X 射线具有很强的穿透物质的能力,经电场和磁场时不发生偏转,当穿过物质时 X 射线可被偏振化。可被吸收而使强度衰减,它能使空气或其他气体电离,能激发荧光效应,使照相底片感光,并能杀死生物细胞与组织等。

由于 X 射线具有上述一系列性质,使它成为研究晶体结构,进行元素分析,工业探伤和医疗透视等方面的有力工具。

1.1.2 X 射线的产生

大量实际所用 X 射线是由 X 射线管产生的,不论是探伤用 X 射线机还是照相法的 X 射线机和 X 射线衍射仪,都包括:高压发生器(包括整流部分),控制线路,X 射线管及探测记录系统。其中,X 射线管和探测记录系统是 X 射线仪特有的,本节主要介绍 X 射线管。而探测系统将在后面的章节讨论,至于高压发生器和控制部分属于一般电气装置,可查阅有关电工书籍或说明,此处不再赘述,X 射线发生装置参见图 1-3。

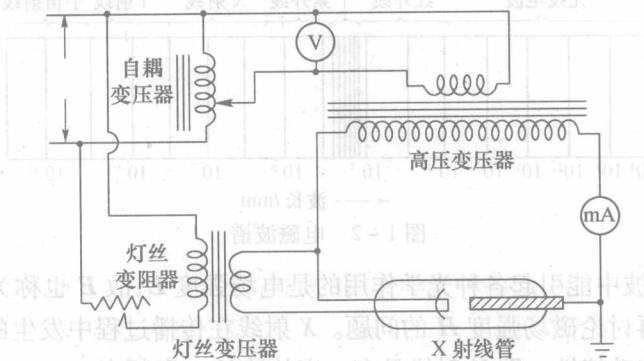


图 1-3 X 射线发生装置

1. X 射线管的种类

X 射线管实际上就是一只特殊的高压真空二极管。其中有阴极和阳极,外有玻璃壳。按发生电子的方式来分,有热阴极 X 射线管和冷阴极 X 射线管两种。

热阴极 X 射线管又名电子式 X 射线管(图 1-4)。它的阴极是由钨丝绕成的。使用时通电加热至白炽,放出热电子,电子流受管内高压电场作用以高速撞击靶面,产生 X 射线,管内需要很高的真空度。约为 10^{-7} mmHg ~ 10^{-5} mmHg 的压力,这类管子阳极需要冷却。

按保持真空度的方式不同,热阴极 X 射线管又可分为密封式及可拆式两种,前者为制造时就抽好真空,后者系使用时抽真空。密封式管最显著的优点在于它使用方便。但其功率较低,造价较高,不易修理。可拆式管可随意调换阳极,并且灯丝烧断后,也容易调换。所以它的功率较高,但使用不便,一般使用密封管较多。

冷阴极 X 射线管又名离子式 X 射线管。管内保持 10^{-3} mmHg 压力。当 X 射线管两端加上高压后,稀薄的气体开始电离,这些正负离子在强电场中得到加速,且各自飞向阳极和阴极。在运动的中途,这些离子又会撞击中性气体分子,再使它们电离,产生更多的离子,其中正离子向阴极表面撞击时,又能使阴极放出电子,这些电子再向阳极撞击,于是发生射线,这种 X 射

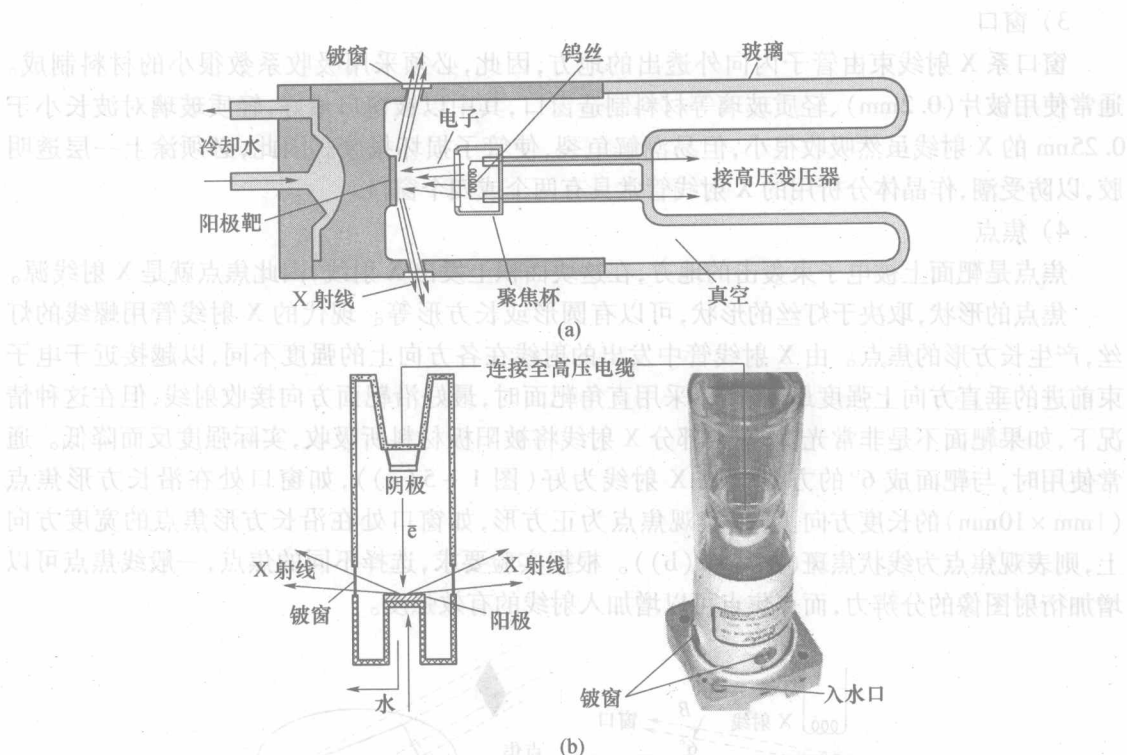


图 1-4 热阴极 X 射线管的构造示意图

线管因受电离作用,管流不易控制,并且管内的真空度是逐渐变化的。故射线的强度难于控制,它唯一的优点是阳极面上没有钨的沉淀,射线比较纯,这种管子现已基本不用。

2. X 射线管的构造

1) 阴极

热阴极 X 射线管的阴极通常是用细钨丝所绕成的灯丝,一般绕成卷丝形或螺线形,现代 X 射线管灯丝大多为螺线形。在灯丝外面套以灯丝罩。由于灯丝罩和灯丝相连,具有相同的电位,电子流受到罩子的静电排斥作用,会产生聚焦效果,使电子束集中,所以灯丝罩也称作聚焦杯。更好的聚焦可以通过将灯丝与罩子间造成 $100\text{V} \sim 400\text{V}$ 的负电位来实现。灯丝罩常用钼或钽等高熔点金属制造。

2) 阳极

阳极是发生 X 射线的部件,它的构造可分为三个部分:阳极靶;阳极体;阳极罩。

阳极靶一般与管轴垂直,是高速电子袭击的目标,阳极用各种纯金属制成(如 Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、W 等),以便获得不同波长的标识 X 射线。

当高速电子与靶面相互作用时,其动能中约有 99% 转变为热能,所以阳极靶必须强力冷却,以防熔化,一般将阳极靶紧密地嵌入阳极体内,阳极体的另一端再用流量为 $3\text{L}/\text{min} \sim 6\text{L}/\text{min}$ 的纯净水进行冷却。

高速电子被靶面骤然制止时,除发出 X 射线和使阳极受热外,还产生二次电子发射。它们由靶面向各个方向飞出去,往往吸附在玻璃壁上,使管壁带负电荷。这种负电荷可能很大,以致阻碍、甚至完全阻止电子由阴极移向阳极,因此,阳极靶应装于阳极罩的中央,以使二次电子受阻于罩壁,并通过阳极导走。

3) 窗口

窗口系 X 射线束由管子内向外透出的地方,因此,必须采用吸收系数很小的材料制成。通常使用铍片(0.2mm)、轻质玻璃等材料制造窗口,其中以铍窗口最好,轻质玻璃对波长小于 0.25nm 的 X 射线虽然吸收很小,但易潮解龟裂,使管子损坏报废。因此,必须涂上一层透明胶,以防受潮,作晶体分析用的 X 射线管常具有两个或四个窗口。

4) 焦点

焦点是靶面上被电子束轰击的地方,在这块面积上发出 X 射线,因此焦点就是 X 射线源。

焦点的形状,取决于灯丝的形状,可以有圆形或长方形等。现代的 X 射线管用螺线的灯丝,产生长方形的焦点。由 X 射线管中发出的射线在各方向上的强度不同,以越接近于电子束前进的垂直方向上强度最高,所以采用直角靶面时,最好沿靶面方向接收射线,但在这种情况下,如果靶面不是非常光滑,则大部分 X 射线将被阳极材料所吸收,实际强度反而降低。通常使用时,与靶面成 6° 的方向接收 X 射线为好(图 1-5(a)),如窗口处在沿长方形焦点(1mm×10mm)的长度方向上,则表观焦点为正方形,如窗口处在沿长方形焦点的宽度方向上,则表观焦点为线状焦斑(图 1-5(b))。根据实验要求,选择不同的焦点,一般线焦点可以增加衍射图像的分辨力,而点焦点可以增加入射线的有效强度。

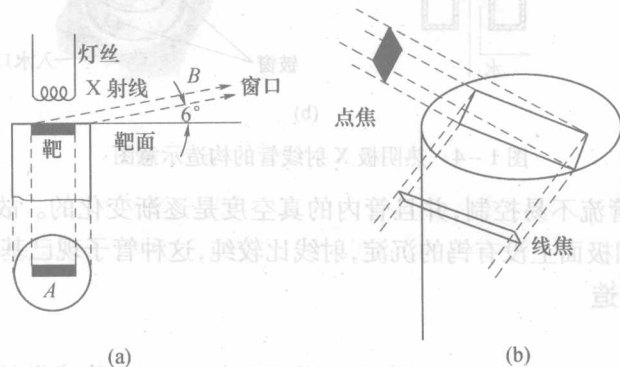


图 1-5 X 射线束的焦点形状

3. X 射线光源的新发展

X 射线管发展方向之一是提高它的发射功率,近年来已研制出旋转阳极、同步辐射、闪光 X 射线管及等离子体 X 射线管;另一个发展方向是提高分辨力,这就导致细聚焦 X 射线管的出现;第三个发展方向是提高 X 射线管发射谱的纯度,目前,已有用离子轰击产生较纯净的标识 X 射线的方法,下面我们分别对这些新光源作一简单介绍。

1) 旋转阳极

一般的 X 射线管,往往因受散热的限制,管功率不大,主要是因为阳极靶过热而烧熔,所以发展了一种旋转阳极的 X 射线管,其旋转阳极靶为选用的金属所做成的圆盘,利用电动机使阳极以每分钟数千转的速度旋转,这样使得靶面受电子束轰击的位置随时间改变,因此可以达到散热快的效果,其制造困难之处在于转动部分的真空密封问题。图 1-6 是旋转阳极靶的示意图。旋转阳极 X 射线管的功率可以比固定阳极管的功率大数十倍。目前,国外已生产管流 1000mA,功率为 100kW 的旋转阳极靶。

2) 同步辐射

光是由光源产生的,如太阳、蜡烛和电灯。其中太阳是天然光源,蜡烛和电灯是人工光源。