

材料分析测试方法

# 材料分析测试方法

王成国 丁洪太 侯绪荣 编

上海交通大学出版社

上海交通大学出版社

TG 115.23

W 14

高等学校教材

381165

# 材料分析测试方法

王成国 丁洪太 侯绪荣 编



上海交通大学出版社

(沪)新登字 205 号

### 内 容 提 要

本书讲述了 X 射线衍射仪、透射电子显微镜、扫描电子显微镜、电子探针、定量金相等现代分析仪器的的工作原理、结构、分析方法及其在材料研究领域中的应用。重点对物质结构分析,电子衍射原理,衍衬成像原理,表面形貌和化学成份衬度,材料电子探针分析等内容作了介绍,并结合材料研究中常见问题的实际分析说明了如何应用材料分析测试仪器解决具体问题。

本书可作为高等院校铸造、焊接、压力加工、热处理、粉末冶金等专业的教材,也可供有关科技人员参考学习。

DW 40/2927

材料分析测试方法

出版:上海交通大学出版社

(上海市华山路 1954 号 邮政编码:200030)

发行:新华书店上海发行所

印刷:上海交通大学印刷厂

开本:787×1092(毫米) 1/16

印张:12 字数:293000

版次:1994 年 10 月 第 1 版

印次:1994 年 11 月 第 1 次

印数:1-3000

科目:337-282

ISBN 7-313-00981-X/TH·55

定 价:14.00 元

# 序 言

材料的组织结构决定了材料的宏观力学性能。X 射线衍射仪、透射电子显微镜、扫描电子显微镜、电子探针、定量金相等现代分析仪器作为揭示材料组织结构的强有力的手段,在材料科学研究的各个领域得到广泛应用。未来材料科学的发展要求与材料有关的专业学生和从事材料研究的科技工作者,必须熟悉和掌握材料分析测试技术的原理、方法及其应用。

迄今为止,简明而系统地将各种分析测试仪器的原理及其应用汇编在一起而作为教科书或参考书的尚不多,本书就是为适应这一需要而编写的。因此本书适合用作材料领域各专业(金属材料、热处理、铸造、焊接、压力加工、粉末冶金)的教科书,也适用作从事材料分析测试技术工作的科技人员的参考书。书中突出各种现象的物理本质的说明和分析测试技术的实际应用,力图做到内容循序渐进,简明扼要,避免繁琐的数学推导。在编写上力求深入浅出,通俗易懂。对重点内容,都尽量列举有关图例进行较详细地说明,使学生和读者能基本掌握材料分析测试技术的原理,并能用来解决本专业的实际问题。

本书共分十四章,第一章至第三章由丁洪太编写,第四章至第十一章由王成国编写,第十二章至第十四章由侯绪荣编写。全书由王成国主编,由彭其凤审定。山东工业大学孙东升同志在本书的编排和资料提供等方面给予大量支持和帮助,特此深表谢意。

由于编者水平有限,缺点和错误在所难免,如蒙指正,不胜感激。

编者

1994年5月

# 目 录

<b>第一章 X 射线物理学基础</b> .....	1
第一节 X 射线的本质 .....	1
第二节 X 射线谱 .....	2
第三节 X 射线与物质的相互作用 .....	7
<b>第二章 X 射线衍射的基本原理和方法</b> .....	12
第一节 衍射理论概述 .....	12
第二节 X 射线衍射方向 .....	12
第三节 简单点阵的衍射分析 .....	14
第四节 复杂点阵的衍射分析 .....	15
第五节 X 射线衍射强度 .....	18
第六节 X 射线衍射方法 .....	20
第七节 X 射线衍射仪 .....	21
<b>第三章 物相分析</b> .....	26
第一节 物相定性分析 .....	26
第二节 物相定量分析 .....	32
<b>第四章 电子光学</b> .....	37
第一节 光学显微镜的局限性 .....	37
第二节 电子波长 .....	38
第三节 电磁透镜 .....	39
第四节 电磁透镜的像差和分辨本领 .....	42
第五节 电磁透镜的景深和焦长 .....	44
<b>第五章 透射电子显微镜结构</b> .....	47
第一节 电子光学系统 .....	47
第二节 真空系统和供电系统 .....	51
<b>第六章 复型技术</b> .....	52
第一节 一级复型 .....	52
第二节 二级复型 .....	53
第三节 萃取复型 .....	53
第四节 质厚衬度成像原理 .....	54
第五节 复型技术在材料分析方面的应用 .....	55
<b>第七章 电子衍射</b> .....	58
第一节 电子衍射原理 .....	58
第二节 电子显微镜中的电子衍射 .....	63
第三节 单晶电子衍射花样 .....	66
第四节 多晶电子衍射花样 .....	72
第五节 复杂电子衍射花样 .....	75
<b>第八章 金属薄膜的电子显微分析</b> .....	82
第一节 金属薄膜样品的制备 .....	82

第二节	衍衬成像原理 .....	84
第三节	电子衍衬像的运动学原理 .....	85
第四节	晶体缺陷分析 .....	90
第五节	薄膜衍衬技术在金属材料研究中的应用 .....	95
<b>第九章</b>	<b>扫描电子显微镜</b> .....	<b>98</b>
第一节	电子束与固体样品相互作用 .....	98
第二节	扫描电子显微镜基本原理和结构 .....	102
第三节	扫描电子显微镜的主要性能 .....	104
第四节	样品制备 .....	106
第五节	二次电子像 .....	106
第六节	背反射电子像 .....	108
第七节	扫描电子显微镜在金属材料研究中的应用 .....	110
<b>第十章</b>	<b>电子探针</b> .....	<b>117</b>
第一节	电子探针的基本原理和构造 .....	117
第二节	X 射线分析谱仪 .....	119
第三节	电子探针分析方法 .....	123
第四节	电子探针微区成分分析技术的应用 .....	126
<b>第十一章</b>	<b>俄歇电子能谱仪和离子探针</b> .....	<b>128</b>
第一节	俄歇电子能谱仪 .....	128
第二节	离子探针 .....	130
<b>第十二章</b>	<b>热分析</b> .....	<b>133</b>
第一节	定义和分类 .....	133
第二节	热重法(TG) .....	134
第三节	示差热分析与示差扫描量热法 .....	139
第四节	热机械分析 .....	144
第五节	热分析法在金属研究中的应用 .....	145
<b>第十三章</b>	<b>定量金相</b> .....	<b>151</b>
第一节	定量金相测定的特征参数 .....	151
第二节	定量金相的基本符号及公式 .....	152
第三节	定量金相的测量方法 .....	153
第四节	定量金相的实际应用 .....	154
第五节	定量金相仪 .....	160
<b>第十四章</b>	<b>显微硬度</b> .....	<b>162</b>
第一节	显微硬度的测量原理与方法 .....	163
第二节	影响显微硬度值准确性的因素 .....	166
第三节	显微硬度在材料科学和工程中的应用 .....	167
附录一	立方晶体的晶面(或晶向)夹角表 .....	169
附录二	特征 X 射线的波长和能量表 .....	177
附录三	常见晶体的标准电子衍射花样 .....	179
参考文献	.....	185

# 第一章 X 射线物理学基础

## 第一节 X 射线的本质

X 射线是 1895 年德国物理学家伦琴(Röntgen, W. C.)在研究阴极射线时发现的。由于当时对它的本质还不了解,故称之为 X 射线。以后人们把这一发现,称为伦琴射线。

X 射线是一种人类肉眼看不见的射线。但是,它的许多性质又与可见光相类似。例如:它沿直线传播,通过电场、磁场时不发生偏转;它可以使照相底片感光;它可以使荧光物质发光等等。X 射线还具有其自身的特性,例如:当 X 射线穿过物质时,可以被物质吸收和减弱,且有偏振现象;它可以使空气以及其他气体电离,并对生物细胞有杀伤作用;它还具有很高的穿透能力。

对 X 射线本质的认识是在 X 射线衍射现象被发现以后。1912 年德国物理学家劳厄(Von. Laue, M)等人在总结前人工作的基础上,利用晶体作衍射光栅成功地观察到了 X 射线的衍射现象,从而证实了 X 射线的本质是一种电磁波。它的波长很短,大约与晶体内呈周期排列的原子间距为同一数量级,在  $10^{-8}$ cm 左右。对 X 射线本质的认识为研究晶体的精细结构提供了新方法。如可以利用 X 射线在结构已知的晶体中产生的衍射现象来测定 X 射线的波长;反过来,也可以利用已知波长的 X 射线在晶体中的衍射现象对晶体结构以及与晶体结构有关的各种问题进行研究。

X 射线是电磁波的一种。就其本质而言,它和可见光、红外线、紫外线、 $\gamma$  射线以及宇宙射线等是相同的,均属电磁辐射。它们在电磁波谱(图 1-1)中各占据一定的波段范围。

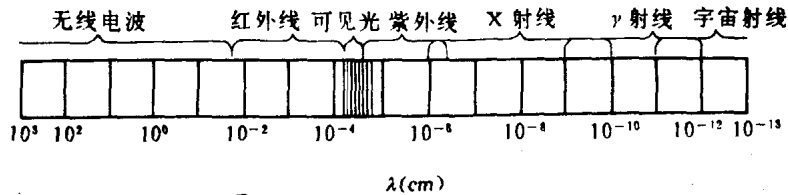


图 1-1 电磁波谱

电磁波是一种横波,它由交替变化的电场和磁场组成。设  $E$  为电场强度矢量,  $H$  为磁场强度矢量,如图 1-2 所示,这两个矢量总是以相同的周相,在两个相互垂直的平面内作周期运动。电磁波的传播方向与矢量  $E$  和  $H$  的振动方向垂直,传播速度等于光速。在 X 射线分析实验中,所记录的是电场强度矢量  $E$  起作用的物理效应及其量。

X 射线同可见光、紫外线以及与电子、中子、质子等基本粒子一样,都同时具有波动及微粒双重特性,简称为波粒二象性。它的波动性主要表现为以一定的频率和波长在空间传播,反映了物质运动的连续性;它的微粒性主要表现为以光子形式辐射和吸收时具有一定质量、能量和动量,反映了物质运动的分立性。X 射线的频率  $\nu$ 、波长  $\lambda$  以及其光子的能量  $\epsilon$ 、动量  $p$

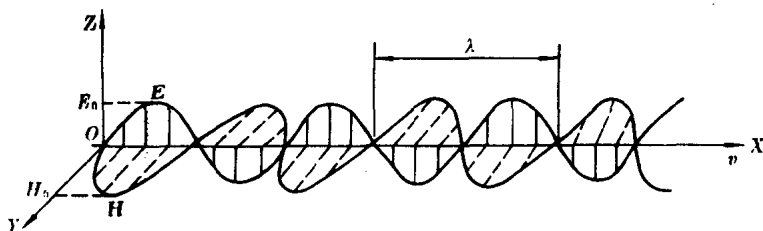


图 1-2 电磁波

之间,遵循爱因斯坦关系式:

$$\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1-1)$$

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1-2)$$

式中:  $h$  —— 普朗克常数,其值为  $6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ ;

$c$  —— 光速,其值约为  $3 \times 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

波粒二象性是 X 射线的客观属性。但是,在一定条件下,可能只有某一方面的属性表现得比较明显,而当条件改变时,可能使另一方面的属性表现得比较明显。例如, 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性;而在和物质相互作用交换能量时,就突出表现出它的微粒性。从原则上讲,对同一个辐射过程所具有的特性,既可以用时间和空间展开的数学形式来描述,也可以用在统计上确定的时间和位置出现的粒子来描述。因此,必须同时接受波动和微粒两种模型。欲需强调其中的一种模型来描述所发生的现象,则应视具体的情况而定。

X 射线是载有能量的,在单位时间内,通过垂直于其传播方向的单位截面的能量大小称强度,常用的单位是  $\text{J} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。以波动形式描述,强度与波的振幅平方成正比。按微粒形式表达,强度是通过单位截面的光子流率。空间任意一点处,波的强度和粒子在该处出现的几率成正比,因而波粒二象性在强度这一点上也是统一的。

X 射线的波长单位常用的是埃,以符号  $\text{\AA}$  表示,  $1 \text{\AA} = 10^{-8} \text{cm}$ 。国际单位制(即 SI)长度单位为  $\text{m}$ ,波长单位改用  $\text{nm}$ ,  $1 \text{nm} = 10^{-7} \text{cm}$ 。X 射线的波长范围为  $100 \sim 0.01 \text{\AA}$ ,不同波长的 X 射线有不同的用途。一般称波长短的为硬 X 射线,反之,称软 X 射线。用于 X 射线晶体结构分析的波长一般为  $2.5 \sim 0.5 \text{\AA}$ 。波长愈短穿透能力愈强,用于金属探伤的 X 射线波长约为  $1 \sim 0.05 \text{\AA}$  或更短。

## 第二节 X 射线谱

### 一、X 射线的产生

实验证明,高速运动着的电子突然被阻止时,伴随着电子动能的消失或转化,会产生 X 射线。因此,一般的 X 射线发生装置(见图 1-3)都将具有以下几部分:

- (1) 一个产生并发射自由电子的装置,称阴极,通常是用加热钨灯丝发射热电子;



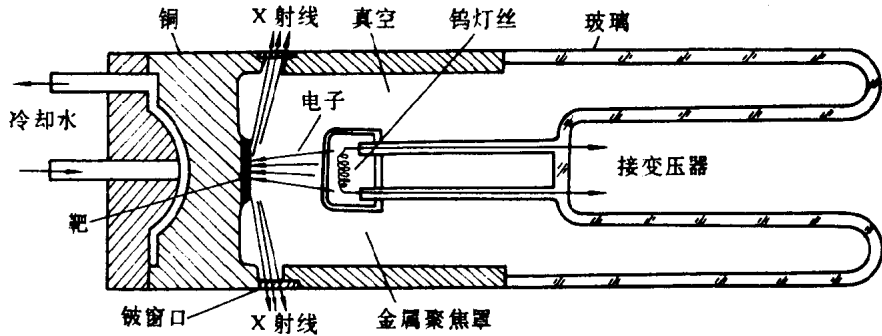


图 1-3 X 射线管剖面示意图

(2) 一个阳极, 又称阳极靶, 用以接受电子的撞击而发射 X 射线, 通常它是由 Cr、Fe、Co、Ni、Cu 等纯金属制成的;

(3) 阴极与阳极需置于真空中, 并加以一定电压, 迫使自由电子由阴极向阳极加速运动。通常, 给阳极加以零电位, 而阴极上加以几十千伏的负电位。

这样就构成了产生 X 射线的基本条件。

## 二、X 射线谱

由 X 射线管发射出来的 X 射线可以分为两种类型。一种是具有连续波长的 X 射线, 构成连续 X 射线谱, 它和可见光的白光相似, 故也称白色 X 射线。另一种是在连续谱的基础上叠加若干条具有一定波长的谱线, 构成特征(标识)X 射线谱, 它和可见光中的单色光相似, 所以也称单色 X 射线。

### 1. 连续 X 射线谱

如果使一个钨靶 X 射线管的管电流保持不变, 将管电压由 20kV 逐渐增加到 50kV, 同时测量各种波长的对应强度, 便可以得到如图 1-4 所示的连续 X 射线谱。连续 X 射线谱的强度是随波长的变化而连续变化的。每条曲线都有一个强度最大值, 并在短波长方向有一个波长极限, 称短波限  $\lambda_0$ 。随着管电压的升高, 各种波长的强度均相应地增加, 同时, 各曲线所对应的强度最大值和短波限均向短波方向移动。

下面运用近代量子理论的观点对连续 X 射线谱作简要的解释。量子理论认为, 当能量为  $eV$  的电子与阳极靶的原子碰撞时, 电子失去自己的能量, 其中一部分以光子的形式辐射, 这样的光子流即为 X 射线。阴极电子束发射出的电子数目极大, 1mA 管电流每秒钟射到阳极上的电子数目可达  $6.24 \times 10^{15}$  个。可以想象, 电子到

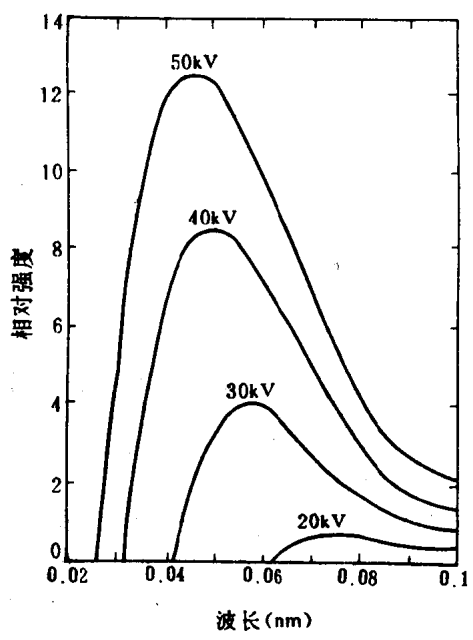


图 1-4 钨靶连续 X 射线谱

达阳极时的碰撞过程和条件肯定是千变万化的,比如可以碰撞一次,也可以碰撞多次,而每次碰撞损失的动能也可以不相等。因此,大量电子击靶所辐射出的 X 射线光量子的波长必然是按统计规律连续分布,覆盖着一个很大的波长范围,因此出现一个连续 X 射线谱。但是,在这些光子中,光子能量的最大极限值也不可能大于电子的能量,而只能小于或等于电子的能量。它的极限情况,即当一个电子的能量完全转变为一个 X 射线光子能量时,有

$$eV = h \cdot \nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_0} \quad (1-3)$$

式中:  $e$  —— 电子电荷,等于  $4.803 \times 10^{-10}$  静电单位;

$V$  —— 管电压,静电单位;

$h$  —— 普朗克常数,等于  $6.625 \times 10^{-27}$  erg · s;

$\nu$  —— x 射线频率,  $s^{-1}$ ;

$c$  —— 光速,等于  $2.998 \times 10^{10}$  cm · s $^{-1}$ ;

$\lambda_0$  —— 短波限, cm。

将所有常数的数值代入式(1-3),并将波长用埃(Å),管电压用 kV 表示,即得

$$\lambda_0 = \frac{12.4}{V} \quad (1-4)$$

式(1-4)清楚地表明,每个管电压值对应一定的短波限。并且,短波限只与管电压有关,不受其他因素的影响。

X 射线强度  $I$  是由光子的能量  $h\nu$  和它的数目  $n$  两个因素决定的,即  $I = nh\nu$ 。正因为如此,所以连续 X 射线谱中的强度最大值并不在光子能量最大的  $\lambda_0$  处,而是在大约  $1.5\lambda_0$  的地方。

连续 X 射线谱中每条曲线下的面积表示连续 X 射线的总强度  $I_s$  ( $J \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ )。也就是阳极靶发射出的 X 射线的总能量。

$$I_s = \int_{\lambda_0}^{\infty} I(\lambda) d\lambda \quad (1-5)$$

实验证明,它与管电流  $i$ 、管电压  $V$ 、阳极靶原子序数  $Z$  存在如下关系:

$$I_s = KiZV^m \quad (1-6)$$

式中:  $m$  —— 常数,约等于 2;

$K$  —— 常数,约等于  $1.1 \sim 1.4 \times 10^{-9}$ 。

X 射线管的效率为

$$\eta = \frac{KiZV^2}{iV} = KVZ \quad (1-7)$$

这是一个极小的数。对于 W 靶,管电压加到 100kV 时,它也只有 1% 左右。也就是说,约有 99% 的能量在靶面上转化为热能。

## 2. 特征(标识)X 射线谱

特征 X 射线谱是在连续谱的基础上产生的。如果在钨靶 X 射线管中保持管电流一定,管电压将逐渐增加,在管电压低于 20kV 时,只产生连续 X 射线谱。当管电压超过 20kV 时,则在连续谱的基础上产生波长一定的谱线,构成特征 X 射线谱。通常将开始产生标识谱线的临界电压称激发电压。当电压继续增加时,特征谱线的波长不变,只是强度相应地增加。图 1-5 所示的是钨靶 K 系特征 X 射线谱。它有两个强度高峰,分别位于波长为 0.63 Å 和 0.71 Å 处。前者称  $K_\alpha$  辐射,后称为  $K_\beta$  辐射。 $K_\alpha$  辐射实际上是由波长很接近的(波长差为 0.004

Å) 的两条谱线组成。当两条线能分辨时, 将双重线分别称为  $K_{\alpha 1}$  和  $K_{\alpha 2}$ , 它们的强度比为  $K_{\alpha 1} : K_{\alpha 2} = 2 : 1$ 。如果双重线不能分辨, 则简称  $K_{\alpha}$ , 它的波长计算方法是按其强度比例取平均值, 即  $K_{\alpha} = (2K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2})/3$ 。

特征 X 射线谱的产生机理与阳极物质的原子内部结构是紧密相关的。从原子物理学知道, 原子系统内的电子按泡利不相容原理和能量最低原理分布于各个能级。原子系统内的能级是不连续的, 按其能量大小分为数层, 分别用 K、L、M、N……字母代表它们的名称。K 层最靠近原子核, 它的能量最低, 按 L、M、N……依次增加。不同层上主量子数  $n$  的数值不同, 对于 K 层  $n=1$ ; L 层  $n=2$ , 余类推。相邻两层的能量差随主量子数  $n$  的增加而逐渐缩小。

在电子轰击阳极的过程中, 当某个具有足够能量的电子将阳极靶原子的内层电子击出时, 于是在低能级上出现空位, 原子的系统能量因此而升高, 处于激发状态。这种激发状态是不稳定的, 随后便有较高能级上的电子向低能级上的空位跃迁, 使原子的系统能量重新降低而趋于稳定。在原子系统中, 电子从高能级向低能级的这种跃迁将以光子的形式辐射出特征 X 射线谱。其辐射频率及波长由下列公式决定:

$$h\nu_{n_2 \rightarrow n_1} = E_{n_2} - E_{n_1} \quad (1-8)$$

$$\lambda_{n_2 \rightarrow n_1} = \frac{c}{\nu_{n_2 \rightarrow n_1}} = \frac{hc}{E_{n_2} - E_{n_1}} \quad (1-9)$$

式中:  $n_1, n_2$  —— 电子跃迁前后所在的能级;

$E_{n_1}, E_{n_2}$  —— 电子跃迁前后的能量状态。

如上所述, 原子内层电子造成空位是产生特征辐射的前提, 而欲击出靶材原子内层电子, 比如 K 层电子, 由阴极射来的电子的动能必须大于(至少等于)K 层电子与原子核的结合能, 或 K 电子逸出原子所做的功  $W_K$ , 即  $eV_K = W_K$ , 这个  $V_K$  便是阴极电子击出靶材原子的 K 电子所需的临界激发电压。这就说明了为什么某种靶材的 X 射线管必须当管电压增高到一定值后, 才能产生特征 X 射线的原因。由于原子不同层上的电子与原子核的结合能不同, 所以击出同一靶材原子的 K、L、M 等不同内层上的电子, 就需要不同的  $V_K, V_L, V_M$  等临界激发电压值。

特征 X 射线的激发和辐射过程可以用图 1-6 所示的原子能级图来描述。现定义由不同外层上的电子跃迁至同一内层上来而辐射出的特征谱线属于同一线系, 并按电子跃迁所跨越的电子能级数目多少的顺序, 将这同一线系的谱线分别标以  $\alpha, \beta, \gamma$  等符号。例如, 电子由  $L \rightarrow K, M \rightarrow K, N \rightarrow K$  跃迁, 辐射出的是 K 系特征谱线, 分别记为  $K_{\alpha}, K_{\beta}$  和  $K_{\gamma}$  线;  $M \rightarrow L, N \rightarrow L$  电子跃迁辐射出 L 系的  $L_{\alpha}, L_{\beta}$  谱线, 以此类推还有 M 线系等。

从原子能级图可以明显地看出, 电子能级间的能量差并不是均等分布的, 靠近原子核的相邻能级间能量差最大。所以, 同一靶材的 K、L、M 系谱线中, 以 K 系谱线的波长最短, 能量

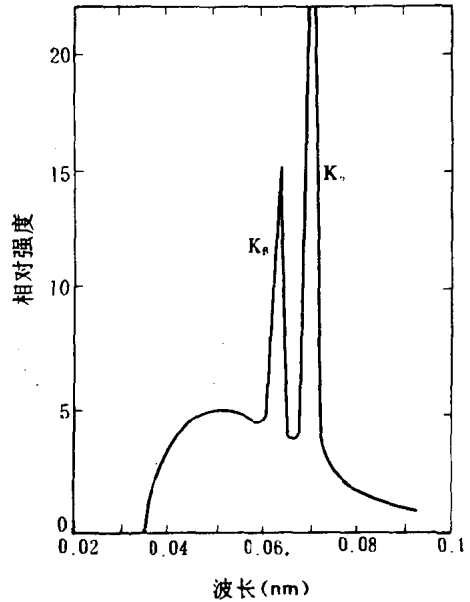


图 1-5 钨靶特征 X 射线

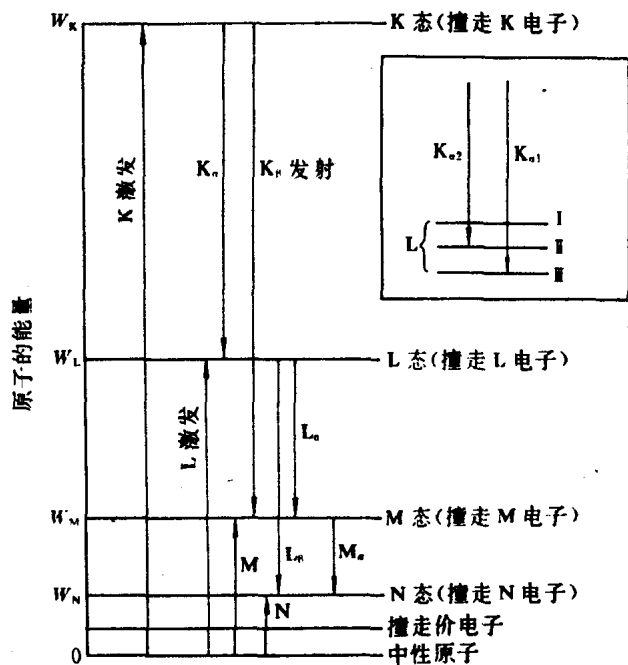


图 1-6 原子的能级示意图

最高。同一线系中,如 K 系, \$K\_{\beta}\$ 辐射的光子能量大于 \$K\_{\alpha}\$ 的能量,由于光子的能量与波长成反比,因此, \$K\_{\beta}\$ 的波长小于 \$K\_{\alpha}\$。但是 \$K\_{\alpha}\$ 的强度却比 \$K\_{\beta}\$ 大得多(见图 1-5),这是因为 K 层与 L 层是相邻的能级, K 层空位被 L 层电子填充的几率大大超过被 M 层电子填充的几率。因此,尽管 \$K\_{\beta}\$ 光子本身的能量比 \$K\_{\alpha}\$ 高,而产生这样光子的数目却很少,所以,就光子的能量与其数目的乘积而言(正是这个乘积决定强度), \$K\_{\beta}\$ 要比 \$K\_{\alpha}\$ 小得多。\$K\_{\alpha}\$ 的强度约为 \$K\_{\beta}\$ 的 5 倍。

\$K\_{\alpha 1}\$ 和 \$K\_{\alpha 2}\$ 双重线现象是和原子能级的精细结构有关的。由于在 L 层上有 8 个电子,它们的能量并不相同,而分别位于三个副层上(如图 1-6 所示)。当 K 层空位被两个不同的 L 副层上的电子填充时,便产生具有微小能量差别的 \$K\_{\alpha 1}\$ 和 \$K\_{\alpha 2}\$ 双重线辐射。

特征 X 射线谱的频率和波长只取决于阳极靶物质,而于其他的外界因素无关,它是物质的固有特征。莫塞莱 (Moseley, H. G. J.) 早在 1914 年便发现了这一规律,并给出如下关系式(莫塞莱定律):

$$(1/\lambda)^{1/2} = C(Z - \sigma) \quad (1-10)$$

式中, \$C\$ —— 常数;

\$\sigma\$ —— 常数。

莫塞莱定律已成为现代 X 射线光谱分析学的基础。

特征 X 射线的强度与管电压、管电流的关系为:

$$I_s = Ci(V - V_0)^n \quad (1-11)$$

式中, \$I\_s\$ —— X 射线强度, \$\text{J} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}\$;

\$C\$ —— 常数;

\$i\$ —— 管电流, mA;

\$V\$ —— 工作电压, kV;

\$V\_0\$ —— 激发电压, kV;

$n$  —— 常数,约等于 1.5~1.7。

在 X 射线多晶体衍射工作中,主要是利用 K 系辐射源。但是,当管电压增高时,随特征谱线强度增加的同时,连续谱强度也增加,这对 X 射线衍射分析来说是不利的。因此,实际工作中总是希望特征谱线强度与连续谱背景强度的比越大越好。经验表明,欲得到两者间最大的强度比,X 射线管工作电压选在 3~5V.时为最佳。

### 第三节 X 射线与物质的相互作用

X 射线与物质相互作用时,会产生各种不同的复杂过程。但就其能量转换而言,一束 X 射线通过物质时,它的能量可分为三部分:其中一部分被散射,一部分被吸收,一部分透过物质连续沿原来的方向传播。

#### 一、X 射线的散射

X 射线被物质散射时,产生两种散射现象,即相干散射和非相干散射。

##### 1. 相干散射

物质对 X 射线的散射主要是物质中的电子与 X 射线的相互作用。电子在 X 射线电场的作用下,产生强迫振动。每个受迫振动的电子便成为新的电磁波源向空间各个方向辐射电磁波。如果散射波的波长和频率与入射波相同,这些新的散射波之间可以发生干涉作用,故把这种散射称为相干散射。相干散射是 X 射线在晶体中产生衍射现象的基础。

##### 2. 非相干散射

当 X 射线光子与原子中受束缚力弱的电子(如原子中的外层电子)发生碰撞时,电子被撞离原子并带走光子的一部分能量而成为反冲电子。因损失能量而波长变长的光子也被撞偏了一个角度  $2\theta$ (图 1-7)。根据能量和动量守恒定律,可以求得波长的改变与传播方向之间的关系:

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = 0.00243(1 - \cos 2\theta) \quad (1-12)$$

式中,  $\lambda'$  —— 散射线波长, nm;

$\lambda$  —— 入射线波长, nm。

非相干散射是康普顿(Compton, A. H.)和我国物理学家吴有训首先发现的,所以又称康—吴效应。非相干散射突出地表现出 X 射线的微粒特性,只能用量子理论来描述。散射线之间由于波长、相位等不同而不能产生干涉作用,在衍射图像上它只能增加连续背景,其强度随  $\sin\theta/\lambda$  的增加而增强,给衍射分析工作带来不利影响,入射束波长愈短,被照射物质元素愈轻,康—吴效应愈显著。

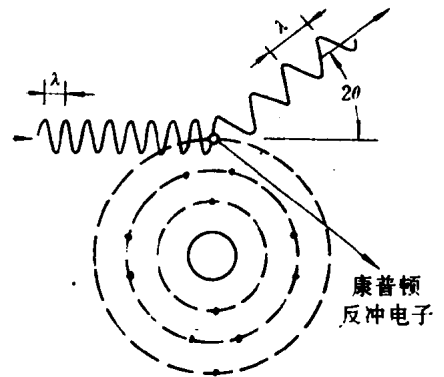


图 1-7 X 射线非相干散射示意图

#### 二、X 射线的吸收

物质对 X 射线的吸收指的是 X 射线能量在通过物质时转变为其他形式的能量。对 X 射线而言,即发生了能量损耗。有时把 X 射线的这种能量损耗称真吸收。物质对 X 射线的真吸收主要是由原子内部的电子跃迁而引起的。在这个过程中发生 X 射线的光电效应和俄歇效

应,使 X 射线的部分能量转变为光电子、荧光 X 射线及俄歇电子的能量,因此,X 射线的强度被衰减。

### 1. 光电效应与荧光(二次特征)辐射

当入射 X 射线光量子的能量足够大时,同样可以将原子内层电子击出。光子击出电子产生光电效应,被击出的电子称光电子。被打掉了内层电子的受激原子,将随之发生如前所述的外层电子向内层跃迁的过程,同时辐射出波长严格一定的特征 X 射线。为区别于电子击靶时产生的特征辐射,称由 X 射线激发产生的特征辐射为二次特征辐射。二次特征辐射本质上属于光致发光的荧光现象,故也称荧光辐射。

激发 K 系光电效应时,X 射线光子的能量必须大于(或至少要等于)为击出一个 K 层电子所作的功  $W_K$ 。

$$W_K = h\nu_K = \frac{hc}{\lambda_K} \quad (1-13)$$

而

$$W_K = eV_K \quad (1-14)$$

故有:

$$\lambda_K = \frac{hc}{eV_K} = \frac{12.4}{V_K} \quad (1-15)$$

式中: $\nu_K$ ——K 系的激发频率;

$\lambda_K$ ——K 系的激发限;

$V_K$ ——K 系的激发电压;

$e$ ——电子的电荷。

从激发电效应的角度讲,将  $\lambda_K$  称为激发限。然而,从 X 射线吸收的角度讲,又可将  $\lambda_K$  称为吸收限,因为只有当 X 射线的波长达到或小于  $\lambda_K$  时才能产生光电效应,使 X 射线的能量被吸收。

由激发电效应的能量条件可得知,荧光辐射光量子的能量一定小于激发它产生的入射 X 射线的能量,或说荧光 X 射线的波长一定大于入射 X 射线的波长。

在 X 射线衍射分析中,X 射线荧光辐射是有害的,它增加衍射图像的背底,但在元素分析中,它又是 X 射线荧光光谱分析的基础。

### 2. 俄歇效应

如果原子 K 层电子被击出,L 层电子向 K 层跃迁,其能量差  $\Delta E = E_K - E_L$  可能不是以产生一个 K 系 X 射线光量子的形式(光电效应)释放,而被包括空位层在内的邻近电子或外层电子所吸收,使这个电子受激发而逸出原子成为自由电子,这就是俄歇效应,这个自由电子称为俄歇电子。

俄歇电子的能量与入射 X 射线波长无关,仅与物质的元素种类有关,每种元素都有自己的特征俄歇电子能谱,它是元素的固有特性,所以,可以利用俄歇电子能谱作元素的成分分析。但是俄歇电子的能量低,一般只有几百电子伏,因此只有表面几层原子所产生的俄歇电子才能逸出物质表面被探测到,所以俄歇电子仅能带来物质表层的化学成分信息。

此外,X 射线穿透物质时还有热效应,其一部分能量将转变为热能。将由于光电效应、俄歇效应和热效应而消耗的那部分入射 X 射线能量称物质对 X 射线的真吸收。

综上所述,由于 X 射线透过物质时,与物质相互作用产生了散射和真吸收过程,强度将

被衰减。在大多数情况下(除很轻元素外),X射线的衰减主要是由真吸收造成的,散射只占很小一部分,因此在研究衰减规律时可忽略散射部分的影响。

### 三、X射线的衰减

#### 1. 衰减规律与线吸收系数

实验表明,当一束单色X射线透一层均匀物质时,其强度将随穿透深度的增加按指数规律减弱,即

$$I = I_0 e^{-\mu_1 t} \quad (1-16)$$

$$I/I_0 = e^{-\mu_1 t} \quad (1-17)$$

式中:  $I$  —— 透射束的强度,  $J \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ ;

$I_0$  —— 入射束的强度,  $J \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ ;

$\mu_1$  —— 线吸收系数,  $cm^{-1}$ ;

$t$  —— 物质的厚度,  $cm$ 。

$\mu_1$  表征沿穿越方向单位长度上, X射线强度衰减的程度。它不仅与X射线波长及吸收物质有关,而且由于强度是指单位时间内通过单位截面的能量,因此  $\mu_1$  表示单位时间内单位体积物质对X射线的吸收,所以还与吸收物质的物理状态有关。

#### 2. 质量吸收系数

为了避免吸收系数随吸收体物理状态不同而改变的问题,令

$$\mu_m = \mu_1 / \rho \quad (1-18)$$

式中:  $\rho$  —— 吸收体物质的密度,  $g \cdot cm^{-3}$ ;

$\mu_m$  —— 质量吸收系数 ( $cm^2 \cdot g^{-1}$ ), 表示单位重量物质对X射线的吸收程度。对于波长一定的X射线和一定的物质来说,  $\mu_m$  为一定值。

对于非单质元素组成的复杂物质,如固溶体、金属间化合物、正常化合物或混合物的质量吸收系数  $\mu_m$ ,可以在这样的基础上加以计算,即复杂物质的吸收等于组成该物质的各元素的吸收之和。因为物质对X射线的吸收是通过单个原子进行的,  $\mu_m$  与原子间的化学结合方式或物理堆积状态无关。

如果一个复杂物质由  $n$  种元素组成,  $W_1, W_2, \dots, W_n$  为所含各元素的重量百分数,而  $(\mu_1/\rho)_1, (\mu_1/\rho)_2, \dots, (\mu_1/\rho)_n$  为相应元素的质量吸收系数,则这个复杂物质的质量吸收系数为

$$\mu_m = \mu_1 / \rho = \sum_{i=1}^n (\mu_1/\rho)_i \cdot W_i \quad (1-19)$$

一般地说,当吸收物质一定时,X射线的波长愈长愈容易被吸收;当波长一定时,吸收体

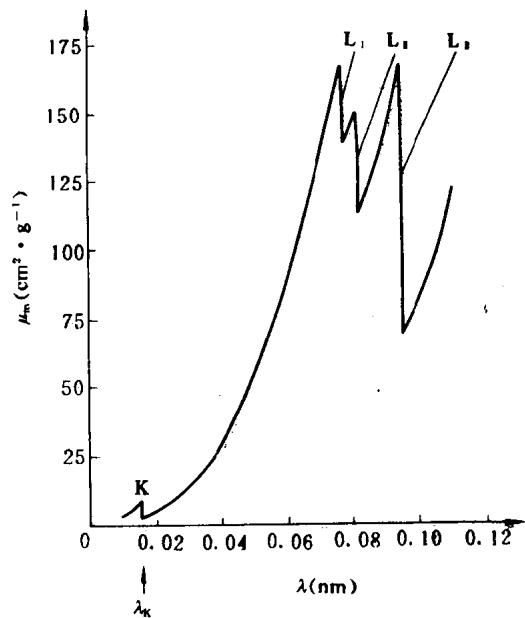


图 1-8 铅的  $\mu_m$  与  $\lambda$  关系曲线

的原子序数愈高，X 射线被吸收的愈多。实验表明，质量吸收系数  $\mu_m$  与波长  $\lambda$  和原子序数存在如下关系：

$$\mu_m \approx K\lambda^3 Z^3 \quad (1-20)$$

式中  $K$  为常数。

图 1-8 给出了金属铅的  $\mu_m - \lambda$  关系曲线。由图可见，整个曲线并非像式(1-20)的关系那样随  $\lambda$  值减小而单调下降。当波长减小到某几个值处， $\mu_m$  值突增，于是若干个跳跃台阶将曲线分为若干段，每段曲线连续变化满足式(1-20)。 $\mu_m$  值突增是由于在这几个波长处产生了光电效应，使 X 射线大量被吸收，于是  $\mu_m$  突然增大若干倍。这几个对应的波长恰是大量吸收入射 X 射线的吸收限。

#### 四、吸收限的应用

在 X 射线衍射实验中，可以利用物质对 X 射线吸收过程存在吸收限这一特性，来合理地选用滤波片材料和辐射源的波长，以便获得优质的衍射花样。

##### 1. 滤波片的选择

多晶体 X 射线衍射实验是利用 K 系特征 X 射线作辐射源的。K 系特征谱线包括  $K_\alpha$ 、 $K_\beta$  两条线，它们将在晶体衍射中产生两套花样，使分析工作复杂化，为此希望能从 K 系谱线中滤去  $K_\beta$  线。可选择一种合适的材料，使其吸收限  $\lambda_K$  刚好位于  $K_\alpha$ 、 $K_\beta$  波长之间，且尽可能靠近  $K_\alpha$  线波长。当将这种材料制成的薄片—滤波片，置于入射线束或衍射线束光路中，滤片将强烈吸收  $K_\beta$  线，而对  $K_\alpha$  线吸收很少，这样就可得到基本上是单色的  $K_\alpha$  辐射，如图 1-9 所示。一般滤波片的选择规律是，滤片的原子序数  $Z_f$  应比阳极靶材原子序数  $Z_0$  小 1 或 2，即

当  $Z_0 < 40$  时， $Z_f = Z_0 - 1$ ；

当  $Z_0 > 40$  时， $Z_f = Z_0 - 2$ 。

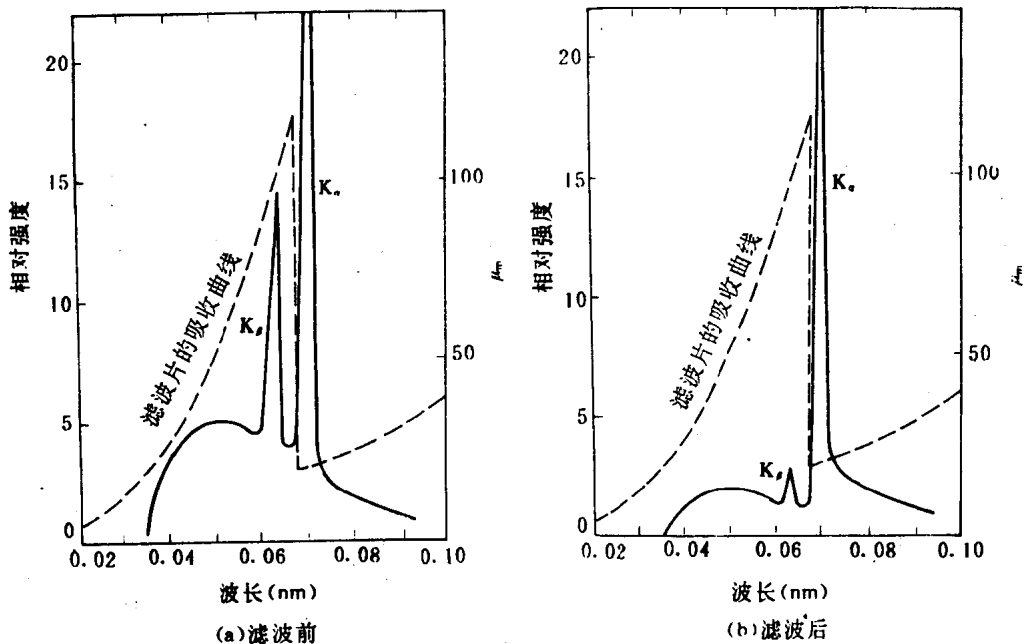


图 1-9 滤波片的作用



## 2. 阳极靶的选择

在 X 射线衍射实验中, 荧光 X 射线只能增加衍射花样的背影, 是一种不利的影响因素, 可以通过选用适当的阳极靶来避免这种现象的产生。从吸收限产生的机理知道, 如果选用的阳极靶 K<sub>α</sub> 波长稍大于试样的 K 吸收限, 这样就不能产生 K 系荧光 X 射线。同时还应注意, 也不要将阳极靶的波长选得过长, 因为, 假如阳极靶 K<sub>α</sub> 波长比试样的  $\lambda_K$  大得很多, 这时虽然不会产生 K 系荧光辐射, 但试样对 X 射线的吸收程度增加了, 这也是衍射实验所不希望的。最合理的选择是阳极靶 K<sub>α</sub> 波长稍大于试样的 K 吸收限, 而且又要尽量靠近  $\lambda_K$ 。这样既不产生 K 系荧光辐射, 而试样对 X 射线的吸收也最小。按照这样的原则可总结出如下的规律:  $Z_0 \leq Z_s + 1$  ( $Z_s$  为试样的原子序数)。