

X射线衍射实验技术

何崇智 鄢秀荣 孟庆恩 佟玉崑 吕世琴 编著



上海科学技术出版社

X射线衍射实验技术

何崇智 郑秀荣 孟庆恩 佟玉崖 吕世琴 编著

上海科学技术出版社

内 容 提 要 / /

本书包括三部分 X射线和晶体学基本知识(第一、二、三章);粉末照相和衍射仪技术(第四、五章)实验方法,包括定性、定量相分析,点阵参数的确精测定,单晶取向、金属结构和堆垛层错能的测定,有序无序转变,衍射线形分析,宏观残余应力的测定。调幅结构的X射线分析等(第六章至第十五章)。

本书力求引进新技术、新方法。在写法上力求理论叙述简明扼要,实验步骤和数据处理详尽具体,并结合作者多年工作的实践经验和体会,指出实际工作中应注意的问题。书末附有必要的数据和图表,以备查用。

本书适用于从事X射线衍射分析工作的工程技术人员,对从事金属材料研究工作的科研人员也有参考价值,并可作为高等院校理工科专业的实验指导书。

X 射线衍射实验技术

何崇智 郁秀荣 孟庆恩 佟玉崑 吕世琴 编著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店 上海发行所发行 祝桥新华印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 14 字数 370,000

1988年3月第1版 1988年3月第1次印刷

印数 1—2,500

ISBN 7-5323-0643-7/TG·80

统一书号: 15119·2544 定价: 5.20 元

序 言

X射线衍射实验技术是一门应用科学。实践表明：物质的性质与结构之间有着密切关系，因此X射线衍射知识对材料的研究产生了深远的影响，成为研究金属和其他材料的有力工具之一，并在冶金、机械、化工、地质、考古、纺织、食品等部门得到了广泛的应用。

通过X射线法所获得的衍射信息往往是其他方法难以代替的，它所得到的结果一般是试样的统计平均值，能与材料的宏观物理性质、化学性质相对应，并且具有无损检验、准确度高、试样用量少的优点。必须指出，在实际工作中应使X射线法与其他方法配合使用、互为补充，才能得出确定的结果。

迄今为止，国内外有关X射线结构分析的书籍虽然已经不少，但多数偏重于作为高等院校理工科专业的教科书或参考书，而对从事X射线衍射实验的工程技术人员，适用的参考书尚不能满足广大读者的需求。本书试图弥补这一不足。

在本书的编著过程中，我们力求做到：尽可能地引进新技术、新方法；简要地叙述X射线和晶体学基本知识；详细、具体地描述实验步骤和数据处理过程，并结合自己多年工作经验和体会指出实际工作中容易出现的问题及注意事项，使读者根据本书即能进行实验、得出结果而不感到困难。

参加本书编写工作的共五人：何崇智（第一、三、五、八、十章及书末附录），郗秀荣（第二、九、十二章及第四章§9和第六章§6），孟庆恩（第十一、十三、十五章），佟玉崑（第六章§1~5、第七和十四章），吕世琴（第四章§1~8）。在本书编写过程中赵坚给了我们许多帮助，吴伯群对本书提出了许多宝贵意见，并亲自修改了若干

序 言

章节，张自诚作了第十三章中的电子计算机数据处理工作。特此致谢。

由于编者水平有限，缺点和错误在所难免，请批评指正。

编 者

目 录

第一章 X射线物理学概要	1
§ 1 X射线的产生及其本性	1
§ 2 X射线谱	3
§ 3 X射线与物质交互作用的基本现象	7
§ 4 X射线的探测和防护.....	11
第二章 晶体学与倒易点阵	13
§ 1 点阵	13
§ 2 点阵方向及点阵平面	14
§ 3 对称	16
§ 4 点群	17
§ 5 晶系	18
§ 6 布拉菲点阵(平移群)	19
§ 7 空间群	22
§ 8 倒易点阵	24
第三章 X射线衍射原理	28
§ 1 衍射的基本方程与厄瓦尔德图解法	28
§ 2 X射线的衍射方法.....	31
§ 3 结构因子与点阵消光法则	32
§ 4 完整小晶体的衍射强度和干涉函数	37
§ 5 多晶体衍射强度	39
第四章 多晶体粉末照相	45
§ 1 德拜照相成相原理	45
§ 2 德拜相机	46
§ 3 试样制备与调整	47

§ 4 底片安装方式	48
§ 5 辐射及滤波片的选择	49
§ 6 曝光时间	51
§ 7 衍射线位置的测量	52
§ 8 衍射花样的晶面指数标定	52
§ 9 聚焦相机	58
参考文献	69
第五章 X射线衍射仪	71
§ 1 引言	71
§ 2 X射线光源	78
§ 3 X射线测角仪	78
§ 4 探测与记录系统	94
§ 5 微型电子计算机对衍射仪的运控、测量和 数据处理	101
§ 6 衍射仪主要技术指标与验收	104
§ 7 实验与测量方法	108
参考文献	116
第六章 多晶体X射线相分析	118
§ 1 引言	118
§ 2 JCPDS 粉末衍射卡片及索引	119
§ 3 X射线衍射相分析方法	123
§ 4 电子计算机自动检索方法	128
§ 5 多晶体相分析中存在的一些问题	132
§ 6 单颗粒微粒的X射线相分析	135
参考文献	139
第七章 X射线衍射定量相分析	140
§ 1 引言	140
§ 2 定量相分析的基本原理	141
§ 3 外标法	142
§ 4 内标法	148

目 录

[3]

§ 5 基体冲洗法及绝热法	145
§ 6 联立方程法	150
§ 7 直接比较法	152
§ 8 应注意的几个问题	158
参考文献	159
第八章 点阵参数的精确测定	161
§ 1 一般考虑	162
§ 2 德拜-谢乐照相法	164
§ 3 用衍射仪法测定点阵参数	171
§ 4 点阵参数测定的实际应用	176
参考文献	179
第九章 单晶取向的测定	181
§ 1 极射赤面投影和心射切面投影	181
§ 2 晶体坐标网	184
§ 3 劳厄照相法	195
§ 4 衍射仪法	212
参考文献	213
第十章 金属材料织构的测定	214
§ 1 引言	214
§ 2 织构的类型及其描述方法	216
§ 3 轴向对称织构的测定	221
§ 4 板材织构(极图)的测定	226
§ 5 反极图的测定	241
§ 6 织构分析的取向分布函数法	245
§ 7 结束语	257
参考文献	258
第十一章 面心立方金属与合金的堆垛层错能测定	259
§ 1 引言	259
§ 2 层错能测量的X射线线形分析方法	260
§ 3 两个重要的经验关系式	262

§ 4 面心立方金属和合金堆垛层错能的测定	
——X射线织构法	264
参考文献	272
第十二章 有序无序转变	274
§ 1 长程有序度的定义	274
§ 2 有序化的X射线衍射效应	275
§ 3 形成超点阵线的物理原因	276
§ 4 实验及计算	278
§ 5 近程有序度的测定	279
参考文献	282
第十三章 显微畸变和嵌锻碎化尺寸的X射线分析	283
§ 1 近似函数图解法	284
§ 2 瓦伦-艾弗巴赫傅氏分析法	329
§ 3 方差分析法	348
附录	350
参考文献	361
第十四章 宏观残余应力的测定	363
§ 1 引言	363
§ 2 宏观残余应力的测量原理和方法	364
§ 3 应力常数的确定及定峰方法	370
§ 4 X射线应力分析仪器	376
§ 5 样品状态对应力测定的影响	389
§ 6 侧倾法	382
§ 7 应力测定中的一些问题	388
参考文献	390
第十五章 调幅结构的X射线分析	392
§ 1 不完整晶体X射线衍射强度的普遍公式	393
§ 2 调幅结构的衍射图象及形成原理	399
§ 3 实验技术	405
§ 4 应用实例	406

目 录

[5]

参考文献	409
附录	411
1. 元素的特征谱及吸收限波长 $\times 10$ (nm)	411
2. 质量吸收系数 μ_i/ρ 及密度 ρ	413
3. 原子散射因子 f	415
4. $4f'_K$ 数值	418
5. $4f''_K$ 数值	420
6. 元素原子的散射参数 δ_K	420
7. 德拜函数 $\Phi(x)$ 数值	421
8. 德拜函数 $\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4}$ 数值	421
9. 德拜-瓦伦温度因子 $e^{-B \sin^2 \theta / \lambda^2} = e^{-M}$	422
10. 立方晶系晶面(或晶向)间夹角	424
11. 六角晶系晶面间夹角($^\circ$)	431
12. 透射法在不同 α° 、 $2\theta^\circ$ 和 $e^{-\mu t}$ 条件下的强度 校正因子 $\frac{I_0}{I_{\text{abs}}} \times 100$	432

第一章 X 射线物理学概要

1895 年德国物理学家伦琴 (Röntgen, W. K.) 发现 X 射线之后，人们就致力于寻找 X 射线的实际应用及其物理本质的探索。现在已经知道，X 射线具有波动性与粒子性，在工业和科学技术上已获得广泛应用。具体应用可以概括为三个方面：第一，X 射线透视学，即利用 X 射线具有能量高、穿透能力强的特性进行人体透视和材料探伤；第二，X 射线光谱学，即利用 X 射线激发物质的特征 X 射线进行物质化学成分分析，并通过 X 射线光谱进行原子结构研究，如电子能级分布，电子云状态等；第三，X 射线晶体学，即利用 X 射线照射晶体后产生的衍射现象进行物质微观结构的研究，金属 X 射线学是其中的一个分支。本章重点概述进行 X 射线衍射实验所涉及的 X 射线物理学问题。

§ 1 X 射线的产生及其本性

1.1. X 射线的产生条件

实验表明，高速运动的带电粒子（如电子）和物质（如阳极靶）碰撞时，伴随着带电粒子的动能消失与转化即可产生 X 射线。可见，要想获得 X 射线必须具备如下条件：第一，产生自由电子的电子源，如加热钨丝发射热电子；第二，设置自由电子撞击靶子，如阳极靶，用以产生 X 射线；第三，施加在阴极和阳极间的高压，用以加速自由电子朝阳极靶方向加速运动，如高压发生器；第四，将阴阳极封闭在 $>10^{-6}$ 毫米汞柱的高真空中，保持两极纯洁，促使加速电子无阻地撞击到阳极靶上。X 射线管是产生 X 射线的源泉，高压发生器及其附加设备给 X 射线提供稳定光源，并可根据需要灵活

调整管压和管流。

实验室中使用最多的是封闭式X射线管。它的阴极用钨丝绕成螺线形灯丝，外加灯丝罩并和灯丝相连，和灯丝等电位；电子流在灯丝罩的静电场作用下而聚焦成束。它的阳极由高熔点纯金属如 Cr、Fe、Co、Cu、Mo、Ag、W 制成，用以获得不同波长的特征X射线和连续X射线。阳极靶嵌镶在热良导体金属铜上。灯丝发射的热电子以高速与阳极靶撞击时，一部分能量转变成X射线，另一部分占电子动能 99% 的能量转变成热。因此，靶需要用水冷却。阳极靶位于阳极罩的中央，阳极罩的作用是收集四面溅射的电子，并通过阳极带走。管子的窗口采用对X射线吸收很小的金属铍箔或硼酸铍锂轻质玻璃制成。管子有四个窗口，发射X射线束的方向与靶面成 $3^\circ \sim 8^\circ$ 角。除封闭式X射线管外，还有可拆式X射线管。前者是抽空后封闭；后者是使用时用真空泵不断抽气。可拆式管可以随意更换阳极，具有一管多用的优点。为了提高靶的功率，已经生产出旋转阳极靶，它的靶面受电子撞击的部位随时在改变，克服了封闭管因受散热能力限制而不能提高管子功率的困难，从而几十倍地提高管子功率。为了提高分辨率采用细聚焦X射线管，它的比功率大，从而提高辐射强度；其焦斑小，从而可作微区分析。

1.2 X射线的性质

X射线的波动性与粒子性是X射线具有的客观属性。1912年德国物理学家劳厄(Laue, M. Von)等发现X射线衍射现象，从而证实了X射线本质上是一种电磁波。它与可见光一样，X射线以光速沿直线传播，其电场强度矢量 E 和磁场强度矢量 H 相互垂直，并位于垂直于X射线传播方向的平面上。通常，X射线波长范围为 $10 \sim 0.001\text{nm}$ ，衍射分析中常用波长在 $0.05 \sim 0.25$ 范围内。也有用 kx 单位(称晶体单位)的，它们的换算关系是： $1\text{kx} = 0.100202\text{ nm}$ 。波动性是X射线本性的一个方面。实验表明，X射线在空间传播具有粒子性，或者说X射线是由大量以光速运动的粒子组成的不连续的粒子流。这些粒子叫光量子，每个光量子具有能量：

$$s = h\nu \quad (1-1, a)$$

或

$$s = h \frac{c}{\lambda} \quad (1-1, b)$$

式中, h 是普朗克常数, 且 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{S}$; ν 和 λ 分别为光量子的频率和波长。每个光量子的能量 $h\nu$ 是 X 射线的最小能量单位。当它和其他元素的原子或电子交换能量时只能一份一份地以最小能量单位被原子或电子吸收。由式(1-1)可见, 对不同频率 ν 或波长 λ 的 X 射线, 光量子的能量是不同的; 频率愈高或波长愈短, 光量子的能量愈大。

§ 2 X 射线谱

X 射线谱指的是 X 射线的强度 I 随波长 λ 变化的关系曲线。X 射线强度大小决定于单位时间内通过与 X 射线传播方向垂直的单位面积上的光量子数。实验证明, X 射线管阳极靶发射出的 X 射线谱分为两类: 连续 X 射线谱和特征 X 射线谱。

2.1 连续 X 射线谱

它由某一短波限 λ_0 开始直到波长等于无穷大 λ_∞ 的一系列波长组成。它具有如下实验规律和特点:

- 1) 当增加 X 射线管压时, 各种波长射线的相对强度一致增高, 最大强度 X 射线的波长 λ_m 和短波限 λ_0 变小;
- 2) 当管压保持恒定、增加管流时, 各种波长 X 射线的相对强度一致增高, 但 λ_m 和 λ_0 数值大小不变;
- 3) 当改变阳极靶元素时, 各种波长的相对强度随靶元素的原子序数增加。

上述实验规律可以根据经典物理学和量子理论来解释。按照经典电动力学理论, 当 X 射线管中高速电子和阳极靶碰撞时, 产生极大的速度变化, 就要辐射出电磁波。由于大量电子轰击阳极靶的时间和条件不完全相同, 辐射出的电磁波具有各种不同波长, 因而形成了连续 X 射线谱, 但该理论不能说明短波极限为何存在。根据量子理论观点, 能量为 eV 的电子和阳极靶碰撞时产生光子, 从

数值上看光子的能量应该小于或最多等于电子的能量。因此，光子能量有一频率上限 ν_m 或短波极限 λ_0 和它相对应，且可以表示为：

$$eV = h\nu_m = h \frac{c}{\lambda_0} \quad (1-2)$$

式中， e 为电子电荷，且 $e=1.60 \times 10^{-19}$ C; V 为加在管子两极上的电压(以千伏特为单位); c 为光子在真空中的传播速度，且 $c=3 \times 10^8$ m/s。将此值代入上式得：

$$\lambda_0 = \frac{1.24}{V} \quad (\text{nm}) \quad (1-3)$$

这说明，连续X射线谱有短波极限 λ_0 存在，且与电压成反比。但是，在被加速的电子中的大多数高速电子与阳极靶撞击时，其部分能量 s' 要消耗在电子对阳极靶的各种激发作用上，所以转化为X射线光量子的能量要小于加速电子的全部能量，即 $s=eV-s'$ 。此外，一个电子有时要经过几次碰撞才能转换成光量子，或者一个电子转换为几个光量子，这说明大多数辐射的波长均应大于短波极限 λ_0 ，因而组成了连续X射线谱。

库伦坎普弗(Kulenkampff)综合各种连续X射线强度分布的实验结果，得出一个经验公式：

$$I_\lambda d\lambda = A_i Z \frac{1}{\lambda^3} \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right) d\lambda \quad (1-4)$$

$I_\lambda d\lambda$ 表示波长在 λ 和 $\lambda+d\lambda$ 之间X射线谱线的强度 (I_λ 称为对于波长 λ 的X射线谱的强度密度)。式中， Z 是阳极靶元素的原子序数； i 是X射线管的电流强度； A 为常数。对式(1-4)，从 λ_0 到 λ_∞ 进行积分就得到在某一实验条件下发出的连续X射线的总强度：

$$I_{\text{总}} = \int_{\lambda_0}^{\lambda_\infty} I_\lambda d\lambda = \frac{A_i Z}{2 \lambda_0^2} = K i Z V^2 \quad (1-5)$$

式中， $K = \frac{A}{2} \left(\frac{e}{hc} \right)^2$ 为常数。此式说明，连续谱的总强度与管电流强度 i 、靶的原子序数 Z 以及管电压 V 的平方成正比。

最大强度X射线的波长 λ_m 由式(1-4)的极大值对应，由 I_λ 对

λ求导数可以得到:

$$\lambda_m = 1.5 \lambda_0 - 1.5 \frac{1.24}{V} = \frac{1.86}{V} \text{ (nm)} \quad (1-6)$$

可见,当管压增高时,电子的能量增大而 λ_m (以及短波极限 λ) 变小 (移向短波方向);同时,单位时间内产生的光子数以及每个光量子的平均能量都在增加,故各种波长 X 射线的相对强度也都增加。管流的增加使单位时间到达靶上的电子数也增加,故各种波长的相对强度也增加了。

X射线管的效率 η 定义为X射线强度与 X 光管功率的比值,即:

$$\eta = \frac{K i Z V^2}{i V} = K Z V \quad (1-7)$$

式中, $K \approx 1.1 \sim 1.4 \times 10^{-9}$ 。一般, $\eta < 1\%$, 可见 X 射线管的效率是极低的。X 射线管中电子的能量绝大部分在和阳极物质碰撞时产生热能而损失,只有极少部分能量转化为 X 射线能。所以 X 射线管工作时必须以 $\sim 4 l/min$ 的冷却水冲刷阳极,达到冷却阳极的目的。

2.2 特征(标识)X射线谱

它具有特定的波长,且波长取决于阳极靶的元素的原子序数。只有当管压超过某一特定值时才能产生特征 X 射线。特征 X 射线谱是叠加在连续 X 射线谱上的。它满足下列实验规律:

1) 阳极靶元素的特征谱按照波长增加的次序分为 K 、 L 、 M … 等若干谱系,每个谱线系又分若干亚系。例如, K 系内每一条谱线按波长减小的次序分别称之为 K_{α} 、 K_{β} 、 K_{γ} … 等谱线。每一个谱线对应一定的激发电压,只有当管电压超过激发电压时才能产生该靶元素的特征谱线,且靶元素的原子序数愈大其激发电压愈高。

2) 每个特征谱线都对应一个确定的波长,不同阳极靶元素的特征谱波长不同。这是物质的固有特性,与外界因素无关。例如,管流 i 与管压 V 的增加只能增强特征 X 射线的强度,而不改变波长。实验表明,特征 X 射线的强度为:

$$I_{\text{特}} = ci(V - V_{\text{临}})^m \quad (1-8)$$

式中, c 为比例常数; V_K 为阳极靶元素特征 X 射线激发电压; m 值对 K 系谱线取 1.5, 对 L 系取 2。

3) 不同阳极靶元素的原子序数与特征谱波长之间的关系由莫塞莱(Mosley)定律确定:

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = K(Z - \sigma) \quad (1-9)$$

式中, λ 为特征谱波长, K 和 σ 均为常数。

上述实验规律可以用电子与原子的相互作用时原子内部能态的变化来解释。

在 X 射线晶体衍射分析中, 所用靶元素的特征谱是 K 系谱。除了劳厄单晶照相用钨靶的连续谱之外, 其余大都选用靶元素 Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Ag 中的某一种元素的 K 系特征谱。X 射线靶子发射出的特征 X 射线仅有 K 系的 K_{α} 和 K_{β} 两条谱线的强度较强, 其强度比为 5:1, 其余均较弱。为了得到纯净的波长, 将 K_{β} 过滤掉, 仅用 K_{α} 谱线进行衍射分析。 K_{α} 由 K_{α_1} 和 K_{α_2} 双线组成, 其强度比为 2:1, 波长相差约为 0.0004 nm, 一般不易分开。各元素特征谱波长见附录 1。表 1-1 给出了常用靶的 K 系特征 X 射线波长、激发电压和工作电压。

为提高峰背比, 通常, X 射线管的工作电压应为激发电压的 3 ~ 5 倍。当使用单色器时, 则可不遵守此原则。

表 1-1 衍射分析中常用阳极靶的数据

元 素	原 子 序 数	波 长 $\times 10^{-2}$ (nm)				K 吸收边 $\lambda_K \times 10^{-3}$ (nm)	激发电压 V_K (kV)	适 用 电 压 (kV)
		K_{α_1}	K_{α_2}	K_{α}	K_{β_1}			
Ag	47	5.5941	5.6380	5.6084	4.9709	4.859	25.52	55~60
Mo	42	7.0930	7.1359	7.1073	6.3229	6.198	20.00	50~55
Cu	29	15.4056	15.4439	15.4184	13.9222	13.806	8.98	35~40
Ni	28	16.5791	16.6175	15.6919	15.0014	14.881	8.33	30~35
Co	27	17.8897	17.9285	17.9026	16.2079	16.082	7.71	30
Fe	26	19.3604	19.3998	19.3735	17.5661	17.435	7.11	25~30
Cr	24	22.8971	22.9361	22.9100	20.8487	20.702	5.99	20~25

§3 X射线与物质交互作用的基本现象

3.1 经典散射与经典散射强度

经典电动力学理论指出, X射线是一种电磁波, 当它通过物质时, 在入射束电场的作用下, 物质原子中的电子将被迫围绕其平衡位置振动, 同时向四周辐射出与入射X射线波长相同的散射X射线, 称之为经典散射。由于散射波与入射波的频率或波长相同, 位相差恒定, 在同一方向上各散射波符合相干条件, 故又称为相干散射。

根据电动力学理论可以证明, 当一束非偏振的X射线束照射到质量为 m 、电荷为 e 的电子上时, 与入射线成 2θ 方向上距离为 R 处的某点, 由电子引起的散射X射线的强度为:

$$I_e = I_0 \frac{e^4}{R^2 m^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (1-10)$$

即汤姆逊(Thomson)公式, 它表示一个电子散射X射线的强度。式中, $f_e = \frac{e^2}{mc^2}$ 称为电子散射因子; $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$ 称为极化因子或偏振因子, 它是由入射波非偏振化引起的。如将电子的电荷 e 、电子的质量 m 和光速 c 的数值代入式(1-10), 可得:

$$I_e = I_0 \frac{7.9 \times 10^{-26}}{R^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (1-11)$$

由此可见:

- 1) 在各个方向上散射波的强度不同, 在 $\theta = 0^\circ$ 处即入射方向上强度最强, 而在入射线垂直方向 $2\theta = 90^\circ$ 处强度最弱。
- 2) 散射波的强度与入射波频率无关。
- 3) 衍射强度与 R^2 成反比, 如 $R = 1\text{cm}$, 散射波的强度仅为原强度的 10^{-26} 倍, 这表明实测衍射强度只能是大量电子散射波干涉的结果。
- 4) 散射强度与电子的质量平方的倒数成正比, 可见, 重粒子如原子核散射的强度与电子散射强度相比是小得可以忽略不计。