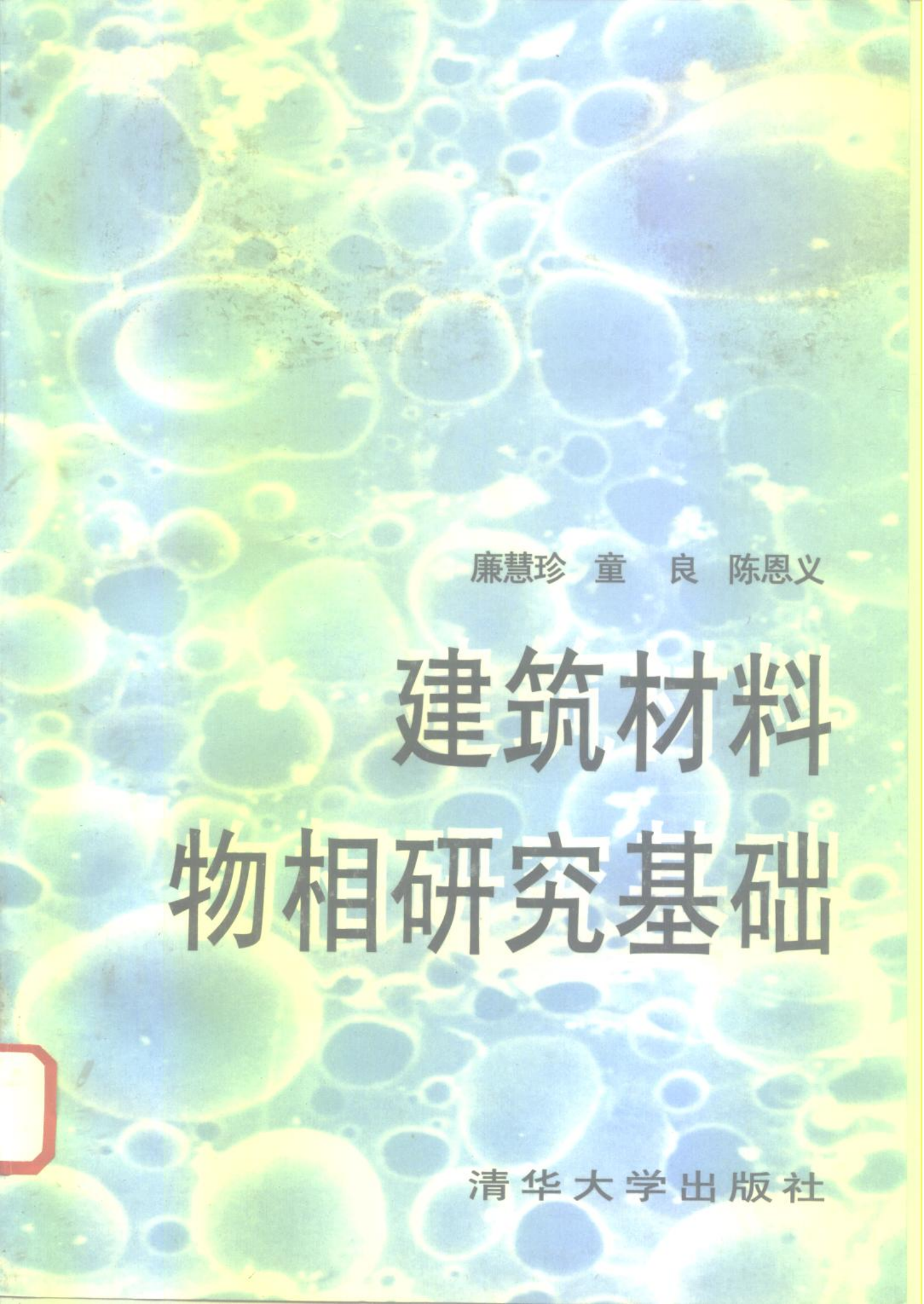




廉慧珍 童 良 陈恩义

建筑材料 物相研究基础

清华大学出版社

建筑材料物相研究基础

康慧珍 童 良 陈恩义



清华大学出版社

(京)新登字 158 号

内 容 简 介

本书是在作者多年为研究生开设此课程而编写的讲义基础上完成的。本书着重介绍建筑材料物相研究的内容和方法等基础知识,以及相关测试技术的应用和结果的分析。本书共分五章,包括:材料物相分析的 X-射线衍射方法;材料微观形貌学的研究;材料物相组成鉴定的热分析方法;材料孔隙学的研究;多相材料界面的研究。每章后面附有参考书目、复习思考题和习题。本书不仅适用于建筑材料专业研究生教学,而且对广大从事建筑材料科研的人员来说,也是一本实用的参考书。

版权所有,翻印必究。

本书封面贴有清华大学出版社激光防伪标签,无标签者不得销售。

图书在版编目(CIP)数据

建筑材料物相研究基础/廉慧珍等编著. —北京:清华大学出版社,1996
ISBN 7-302-02071-X

I. 建… II. 廉… III. 建筑材料-物质-相变-研究 IV. TU502

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 24646 号

出版者:清华大学出版社(北京清华大学校内,邮编 100084)

印刷者:北京宏飞印刷厂

发行者:新华书店总店北京科技发行所

开 本:787×1092 1/16 印张:13.75 字数:339 千字

版 次:1996 年 6 月 第 1 版 1996 年 6 月 第 1 次印刷

书 号:ISBN 7-302-02071-X/TU·111

印 数:0001—2500

定 价:16.00 元

前 言

在培养建筑材料科学技术研究人材的教学中,都把分析材料组成和结构的现代仪器测试技术作为必修课程,只是课程名称有所差别。但是,在我国目前条件下,作为建筑材料方面的科技人员,对所涉及的仪器和测试技术,大多数不是要自己直接操作,而是要正确选择和利用这些仪器和测试技术进行材料物相的研究,因此只需对其性能、方法、应用等一些基本概念和基本知识有所了解,以便正确地选用和有目的地设计实验方案并提出测试要求。更重要的是正确分析测试的结果。重点应当是掌握如何对材料物相进行研究,了解用什么样的手段和方法来达到研究的目的。基于这种想法,清华大学土木系在建筑材料的研究生专业开设了《建筑材料物相研究基础》的课程。本书是在作者多年为研究生开设此课程过程中所编写讲义的基础上完成的。区别于通用类的现代仪器分析,也不同于以测试技术为重点的教程,本书以物相研究为纲,结合作者和教研组同事们多年科研工作成果和经验、体会,参考国内外其它有关研究成果,着重介绍目前科技人员接触最多的研究内容和方法。其中包括材料物相组成和物相变化的鉴定、材料形貌学的研究、孔隙学的研究、多相材料界面的研究等的理论、观点和各家学说,以及如何运用现代测试技术进行上述内容的分析和研究。对测试技术,着重介绍其使用方法(如制样方法、试验条件、要求、影响结果的因素等)和对结果的分析。在每章后面列有推荐的主要参考书目,供读者自学阅读,并附有复习思考题和习题。在五章正文以外,另附录两部分内容——附录 A 说明实验的目的和要求,摘录了较有代表性的实验报告的一部分内容和一份完整的实验报告,并附有教师评语;附录 B 介绍作者对有关物相研究方法若干问题的看法和建议,并附有一份较优秀的读书报告供读者参考。

本书所附 81 张电子显微镜照片中,除注明的 15 张引自文献和 5 张由国家建材院林述明同志提供外,均为作者第一次正式发表的。参加制取这些照片工作的有王运辉、董玉瑛、刘淑文、阎允杰等同志。书中所用数据和实验结果,除作者科研工作所得外,均引自公开发表的文献。有关测试技术请教过王运辉、林子为等同志。除作者和在书中指明姓名者外,参加工作的还有李桂芝、李庆华、李竑一等。在此特向上述各位同志表示感谢。

因为书中内容主要是作者的工作经验和体会,难免为一家之见,欢迎读者提出讨论;有错误之处,望惠赐指正。

作者

1995. 1.

绪 论

建筑材料中应用最广泛的是无机材料,尤其是无机胶凝材料及其制品。最近几十年来,有机和高分子材料也开始进入建筑材料的领域。随着生产的发展,工程上对建筑材料各种性能的要求越来越高。人们已不满足于原有生产方法或制作工艺所付于材料的性能,而企图按照人们的意愿不断改进生产、制作和使用的方法,设计出具有预期性能的材料。这就需要对材料的内部结构、组织及其在生产、制造和使用时所产生的变化进行研究,于是就需要研究材料的物相结构和形成机理。物理化学中的相(Phase)指的是系统中物理和化学性质相同的均匀部分,所取系统不同,可有不同的相。这里所指的物相是指物质(材料)不同尺度(scale)下的相组成及其相互间的关系,或组成物质的相的状态。科学技术的发展为材料物相研究提供了越来越多的条件,而材料物相研究的需要又促进各种测试技术的研究和发展,例如应材料孔结构研究的需要,就出现各种测孔的技术和装置,但由于目前所能达到的测试技术水平所限,使材料孔结构的研究还受到一定的限制,如目前研究最多的是不同大小的孔的级配,而对孔在材料中分布的状况,只能了解大孔,而无法研究微孔。尤其对封闭的微孔,还缺少测试的方法。尽管如此,最近半个世纪以来,材料物相研究发展很快,人们对材料有了越来越多的了解,因此,使材料能够越来越发挥其更大的作用。例如混凝土常用的强度等级,近半个世纪以来,几乎每十年提高 5—10MPa。

人们都知道,物质的化学成分是通过其结构起作用的。不同化学成分的物质固然具有不同的性质,而相同化学成分的物质具有不同结构时,会表现出完全不同的性质,因此材料物相研究的目的主要是研究材料物相的组成及其在材料内部的相互关系、性状,以及成分、工艺改变时,材料的相组成和微结构的变化,从而研究材料的性质及其形成(制成)机理,以控制材料的宏观行为。

物相研究可选择不同的系统,从微观到宏观可以分为四个尺度:

1. 原子尺度(Atomic scale),为微观尺度。毫微米(nanometer, 10^{-9}m)或纳米(10^{-7}cm 或 $10\text{\AA}$)量级。主要研究原子、分子、离子或原子团等质点的聚集、排列、相互作用力等。如研究结晶物质的单胞、晶格特征;研究沸石铝硅酸盐中 Si-O 四面体(Silica-Oxygen Tetrahedron)所组成的格架、孔穴、阳离子配位;研究水泥水化物中 C-S-H 的 Si-O 四面体聚合度等,这些都属于这个尺度的研究范围和内容。

2. 单个粒子尺度(Individual particle scale),为亚微观(细观)尺度。微米(micrometer, 10^{-3}mm)量级。主要研究组成物质的单个微小粒子(如晶粒、胶粒)的形貌。如水泥水化物中 C-S-H 粒子、Aft 相生长的情况、形状、大小等。又如石灰在不同温度下所生成的不同形貌与其性质的关系,材料内部微孔形状及存在形态等。

3. 微结构尺度(Micromorphological scale),亚微观形态尺度。几十微米到几百微米量级。研究单个粒子聚集方式、分布及其相互结合的状况等。

4. 宏观尺度(Macroscopic scale)。放大到 10 倍或 100 倍可见或肉眼可见的尺度。常研究材料毛细孔缝、层理、纹理、颗粒分布等。

一般,人们把只能在高倍显微镜或电子显微镜下才能分辨的尺度广义地统称为微观尺度。而将材料内部结构分为微观结构和宏观结构。现分别叙述如下:

一、微观尺度物相

材料微观尺度物相分为晶态(Crystalline state)和非晶态(Noncrystalline state)两大类。而非晶态细分时,还可分为玻璃态(Vitrescence)、无定形态(Amorphous)、凝胶(gel)。

1. 晶态

物质中的分子、原子、离子等质点在空间周期性规则排列的结构形态称为晶态。晶体结构具有固定的几何外形,表现为各向异性(导电性、折光率等),在一定的压力下具有固定的熔点,受到外力作用时可产生弹性变形,破坏时可有解理。

具有晶体结构的材料的性质,主要取决于晶体中质点排列的形状、密集程度和质点间相互作用的力。比如钢的晶格中质点密集程度高,质点间由金属键结合,因而有较高的强度和塑性变形的能力,以及良好的导电性和导热性。质点间相互的作用力与化学键有关,一般是共价键的结合力最大,离子键的作用次之。在金属键中,电子数目越多,结合力越大。由范德华力结合时,结合力最弱。具有晶体结构的材料有时不是由固定方向排列的单晶^{*}(monocrystal)组成,而是由许多单晶无序排列而成,因而在宏观上不表现为各向异性。晶粒越小,在材料中分布得越均匀,材料强度越高。晶格的缺陷也影响晶体材料的性质。

2. 非晶态固体^{**} (Noncrystalline state solid)

非晶态固体近程有序、远程无序(Short range order but long range disorder)。其有序的范围只有有序单位(如配位多面体^{***})尺寸的几倍距离。例如 Si-O 四面体大小为 3 Å,一个方石英的晶胞尺寸约为 8 Å,而石英玻璃有序的范围只有 10—20 Å,超过这个距离后有序性逐渐消失成为无序。

(1) 玻璃态

材料中的质点呈不规则形状的排列,没有固定的熔点,没有固定的几何形状,破坏时无解理,具有较大的硬度。玻璃体的形成,主要是由于熔融物质急剧冷却达到凝固点时具有很大的粘度,来不及形成晶体结构就凝成固体。玻璃体是化学不稳定的结构,具有较大的内能,在一定的条件下可以具有一定的化学活性。例如玻璃状火山灰、粒化高炉矿渣、粉煤灰等。

(2) 无定形态(Amorphous),完全无序(Chaotic)

例如铝硅酸盐的粘土质矿物在分解温度(如高岭石在 600℃)下分解成无定形的 SiO₂和 Al₂O₃。这时并未熔融,故生成物为密度较小的固体。不同于熔融态骤冷所形成的致密的玻璃体。

(3) 凝胶

由粒径为 0.1—1 μm 大小的固体粒子组成的分散体系称为胶体。液态胶体称为溶胶,固

* 内部结构基本上由同一空间格子贯穿所构成的晶体,由边长约 10⁻⁵ cm (100 Å) 的小晶块以平行取向结合而成。

** 粘度 > 10¹⁴ P · s 为固体。

*** 配位多面体指离子化合物的晶体中,由包围阳离子周围最近邻的阴离子以一定方式形成的多面体。其形状取决于配位数(即所包围的质点数)。如 NaCl 配位数为 6,形成两个面心立方;CsCl 配位数为 8,形成包围中央 Cs 的简单立方。

态的胶体称为凝胶。凝胶中含有数量不定的凝胶水,属于凝胶的一部分。因此凝胶既具有刚性,而在长期应力的作用下又有类似粘性流动的性质而产生较大的塑性变形。胶体粒子可能是无定形结构,也可能是具有胶体粒子大小而发育不完全的微晶。微晶组成的凝胶可以在高倍电子显微镜下看见其形貌,并在X-射线衍射时出现宽而低的峰。但它不是晶体,不具备典型的晶体的特性。

因此,固体的晶态和非晶态并没有严格的界限。非晶体结构的材料可以由一些微晶或隐晶粒子组成近程有序远程无序的结构。

二、宏观结构

宏观结构是建筑材料物相研究最常用到的结构尺度,对材料的性质影响很大。可用肉眼观察,或在10—100倍的放大镜或显微镜下观察到。宏观尺度和微观尺度有时并没有什么严格的界限。

1. 致密结构

密度和表观密度极其相近的材料,可看成无孔隙或极少孔隙,如金属、陶瓷、玻璃等,表观密度大,孔隙率很小,强度高,导热性强。其物理力学性质与其成分及微观结构有关,内部的缺陷、层理、杂质等也影响其性质。

2. 纤维结构

所谓纤维,一般指其长度和直径相比大得多而直径很细小的材料。一般其直径为 $1\mu\text{m}$ 到几个 μm ,而长度为1mm到1km。纤维的粗细叫纤度,量测单位叫D(登尼尔),长9km而重一克的纤维叫1D或称1支。根据纤维的组成,可分为无机纤维和有机纤维;根据成因,可分为天然纤维和人造纤维。单纤维的抗拉强度比同一物质的其它形状材料的要大得多。如金属和陶瓷的晶须为针状结晶,可具有超高抗拉强度。玻璃是脆性材料,抗弯强度很小,但玻璃纤维却具有很大的柔性,可以产生很大的弯曲变形。纤维的伸长率、弹性模量、吸湿性等,依不同组成的材料有很大的不同,如无机纤维比有机纤维的弹性模量小,有细胞组织的动植物纤维和尼龙纤维的吸湿性大等等。

组合纤维结构如岩棉、矿棉、玻璃棉等,由于含大量空气,在干燥状态下质轻,隔热性和吸音性强。

3. 多孔结构

材料中含有几乎均匀分布的几微米到几毫米的独立孔或连续孔的结构称为多孔结构。广义地讲,具有较密实结构的砂浆、混凝土、粘土砖也是多孔结构,但此处特指天然或由人工发泡方法制成的含多量气泡的结构和木材。可以按孔的形态、成因、孔壁性质来分类,常用的是按气孔形态分类(图绪1):

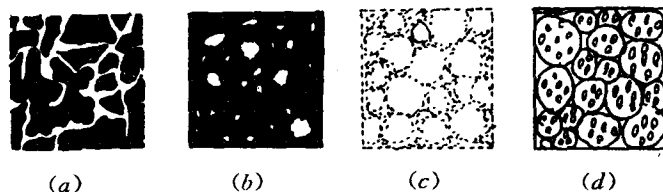
(a) 连续开放气孔的多孔结构,如木材;

(b) 独立封闭气孔的多孔结构。这一类的结构极少,有的焙烧质量较好的陶粒内部可有此类孔;

(c) 不完全封闭的独立气孔结构,如加气混凝土、泡沫混凝土,实际上是由大孔(气孔)

和微孔(毛细孔以下)组成;

(d) 独立气孔块的组合多孔结构,如陶粒混凝土中的陶粒为独立气孔块,而由陶粒组成的陶粒混凝土就成为此类结构。



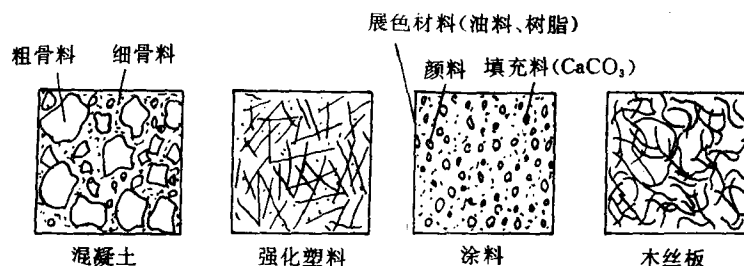
图绪 1 多孔结构的不同类型

4. 复合结构

由两种或两种以上不同结构的材料或不同组成的材料机械地组合在一起,发挥各自的优点而共同工作的材料即具有复合的结构。例如混凝土材料具有较高抗压强度,但抗拉强度很低,与钢筋组成钢筋混凝土构件后就可以使混凝土受压、钢筋承受拉力而共同工作,这就是一种复合材料;又如用聚乙烯等高分子材料和硫酸钙或碳酸钙等无机钙盐混练后成为人造木材,也是一种复合结构。复合结构的特点是,复合后各组分仍具有各自的化学性质和结构,但由于互相取长补短共同工作而组成整体,就具有新的物理力学特性。复合结构依复合方法的不同主要分为分散复合结构和层压复合结构。

(1) 分散复合结构

粒状、块状、纤维状等分散材料均匀分布在具有胶结能力的基材中的结构,为分散复合结构。如砂、石分散在水泥浆体中组成混凝土;纤维增强塑料由纤维均匀分布在树脂中。图绪 2 所示为几种典型的分散复合材料。



图绪 2 几种典型的分散复合结构

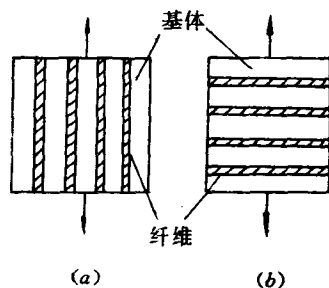
(2) 层压复合结构

用粘接或其它的方法把层状结构的材料积压在一起成为整体。可以有同种材料层压,如胶合板;异种材料交替层压如玻璃钢。还可以将一种材料埋入另一种材料内,称为埋入层压,如珐琅、钢筋混凝土、镀膜材料等。层压结构可以得到均质的材料,并对材料进行改性。如用玻璃纤维制成玻璃纤维布,和环氧树脂交替层压后制成玻璃钢,就具有很好的耐热性和很高

的机械强度,并有较高的抗冲击韧性。胶合板是将木材的边材和心材按木纹相垂直的方向交替层压制成,大大减少了因不同部位变形性质不同而造成的材料体积变化的方向性。将强度很低的纸做成蜂窝夹层板,就具有相当大的刚度和抗压强度,珐琅制品使金属变成耐腐蚀的材料,等等。

建筑材料多为不同层次(尺度)上的复杂的多相体,所以对材料物相的研究也有不同的尺度差别。比如混凝土,从宏观尺度来看,属于分散复合结构,水泥石是基相,骨料是分散相;从亚微观尺度来看,水泥石由水化产物相和未水化的残渣以及以各种形态存在的水和孔所组成的;在微观尺度上,水泥石的水化产物相中各结晶相和凝胶相是由 Al、Si、Ca、Fe、O、H 等元素和水以不同方式结合成不同的化合物。不同尺度的物相对材料的宏观物理力学行为有不同的影响。

同样组成的材料其结构不同时,可具有不同的物理力学性质。从宏观结构来看,如玻璃和玻璃纤维,碳和碳纤维,都在强度和韧性上有显著的差别;从微观结构来看,同样由 C 元素组成而具有不同晶体结构的金刚石和石墨就具有截然不同的性质;从亚微观尺度来看,孔结构不同的混凝土材料会具有不同的强度和渗透性、抗冻性等物理性质。同类型结构而组成相同的材料,其内部各相之间的分布及关系不同时,也会使其性质不同。例如,在宏观结构上同样是分散复合材料的纤维增强塑料,纤维配制的方向不同时,也会有不同的性质。如图绪 3 所示为单向纤维增强材料,假定纤维的强度和弹性模量比基材的大,当受力时,对于(a)的结构,纤维和基材一致变形,应力超过基材的强度时,应力重新分配,由纤维承受外力,变形不一致,直到断裂;对于(b)结构,则受力时,纤维和基体不一致变形,在纤维和基材界面处产生应力集中。所以(a)结构的强度比(b)结构的强度高。从亚微观尺度来看,不同温度下煅烧的石灰,有不同的消解速度,在电子显微镜下可见到其内部组成的晶粒大小不同。



图绪 3 纤维方向不同时的力学性质变化

主要参考书目

[日] 笠井芳夫等. 建筑材料科学. 第一章

目 录

绪论	VI
一、微观尺度物相	VII
二、宏观结构	IX
主要参考书目	XI
第一章 材料物相分析的 X-射线衍射(XRD)方法	1
第一节 X-射线物理基础	1
一、X-射线的发生	1
二、连续 X-射线和特征 X-射线	2
三、X-射线和物质的作用	4
第二节 几何晶体学概念	6
一、点阵、晶胞、晶格常数	7
二、点阵的几何元素	8
第三节 晶体对 X-射线的衍射	11
一、晶体对 X-射线衍射的几何原理	11
二、布拉格方程的讨论	12
三、倒易点阵的概念	13
四、X-射线衍射和晶体构造的关系	16
第四节 衍射仪法	18
一、原理及构造	18
二、衍射线形状和强度	19
三、试样的制备	22
四、试验条件	22
第五节 JCPDS(国际粉末衍射标准联合会)卡片及其检索	22
第六节 X-射线衍射相分析	25
一、用 X-射线衍射进行定性相分析	25
二、X-射线衍射定量相分析	27
三、X-射线衍射定量相分析举例	31
主要参考书目	32
思考题及习题	32
附录 建筑材料常见矿物及含水化合物对 X-射线衍射的数据	34
第二章 材料微观形貌学的研究	41
第一节 材料微观形貌学研究的意义和方法	41
第二节 透射式电子显微镜技术	41
一、电子光学基础	42

二、透射电子显微镜构造原理	44
三、透射电子显微镜的主要性能指标	45
四、透射电子显微镜应用技术	45
第三节 扫描电子显微镜	47
一、基本原理	47
二、扫描电子显微镜的图象	50
三、扫描电镜试样的制备	56
四、放大倍数	57
第四节 扫描电镜和透射电镜图象比较以及进行观察分析时应注意的问题	58
第五节 用扫描电镜进行形貌学研究举例	63
一、对水泥水化物的观察	63
二、孔缝的分析	71
三、水泥浆体中水化物的能量色散 X-射线分析(EDXA)	73
四、用电子探针微区分析(EPMA)测定 C-S-H 的钙硅比	74
主要参考书目	75
复习思考题及习题	75
第三章 材料物相组成鉴定的热分析方法	77
第一节 概述	77
一、重量变化的分析	77
二、能量变化的分析	77
三、尺寸变化的测定	77
四、其它热分析方法	78
第二节 物质的热效应	79
一、脱水	79
二、分解	80
三、结晶	81
四、同质多相转化	81
五、氧化和还原	82
六、熔化与升华	82
七、化合、水化和溶解	82
第三节 差热分析	82
一、差热分析原理	82
二、差热分析仪构造原理	83
三、差热曲线的定量	84
四、影响差热分析结果的因素	84
五、用差热分析进行建筑材料物相研究举例	87
第四节 差示扫描量热分析	96
一、DSC 原理	96
二、影响 DSC 试验结果的因素	97

第五节 热重分析	98
一、原理	98
二、仪器及影响 TG 结果的因素	98
三、热重分析应用举例	101
第六节 综合热分析	102
主要参考书目	103
复习思考题及习题	103
第四章 材料孔隙学的研究	105
第一节 孔隙学基本概念	105
一、孔结构和材料性质的关系	105
二、孔的分类和作用	106
三、孔级配的研究	110
四、多孔材料中孔的形成	111
第二节 测孔方法简介	113
一、光学法(或电子光学法)	113
二、汞压力法	114
三、等温吸附法	114
四、小角度 X-射线散射法	115
第三节 汞压力测孔法	118
一、汞压力测孔原理	118
二、汞压力测孔的方法	119
三、汞压力测孔对试样的要求和处理	123
四、汞压力测孔数据处理	124
五、二次压汞法测球形孔体积	125
第四节 改变孔结构的途径及孔结构研究举例	125
主要参考书目	130
复习思考题及习题	130
第五章 多相材料界面的研究	131
第一节 复合材料的分类	131
一、按基材分类	131
二、按复合方式分类	132
第二节 界面的相互作用	132
一、化学作用	132
二、范德华力	132
三、机械作用	133
第三节 水泥基复合材料的界面	133
一、对水泥基复合材料中界面问题的认识	134
二、过渡层	135
三、关于过渡层形成机理的假说	138

四、中心质假说及大中心质效应	138
五、界面效应的叠加	140
六、影响过渡层各效应圈厚度的因素	142
第四节 有机-无机复合材料界面粘接的问题	143
一、几种传统理论的介绍	143
二、表面能理论	145
三、化学键理论	150
四、配位键理论	153
第五节 界面研究的内容和方法	155
一、用扫描电子显微镜分析界面形貌和微结构	155
二、用 X-射线衍射方法测定骨料-水泥浆体界面 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 取向和界面效应	160
三、用电子能谱分析界面成分和结构	161
四、用显微硬度分析界面结合和效应	167
主要参考书目	169
复习思考题及习题	170
附录 A 实验	171
附录 B 有关物相研究方法的若干问题	180

第一章 材料物相分析的 X-射线衍射(XRD)方法

1895 年德国物理学家伦琴在研究阴极射线时发现了一种新的射线,能量高,可以直线传播,经电场不发生偏转。当穿过物质时,它可以被偏振化,并被吸收而衰减。由于当时对这种射线的本质不了解,而称其为 X-射线(俗称 X-光)。1912 年德国劳厄证实了 X-射线为一种波长为 10^{-8}cm ($1\text{\AA}$) 数量级的电磁波,可以发生衍射。晶体内部相邻结点间距离为 10^{-8}cm 数量级时,有可能作为发生 X-射线衍射的光栅。用 X-射线在已知结构的晶体中衍射,可以测定各种 X-射线的波长;而已知波长的 X-射线又可以根据其在晶体中的衍射,来研究晶体的结构。在材料科学的研究工作中,X-射线衍射方法已成为必不可少的测试手段。

第一节 X-射线物理基础

任何具有一定能量而具有高速的带电粒子与物质相撞时,都可以与物质内层电子作用,产生 X-射线,因此 X-射线的能量大,波长短;而可见光与红外线、紫外线都是由于分子、原子或外层电子转换位置,以及分子转动或振动时发射出来的,因此能量较低,波长较长。

一、X-射线的发生

图 1-1 为 X-射线发生装置示意图。受到加热的灯丝发射出电子,在高压电场下被加速产生能量 eV 而射向阳极,碰到阳极被拦截,一部分动能转变为光子($h\nu$),即 X-射线。在一定的电压下,可以从“窗口”量测出 X-射线的波长和强度。但电子大部分动能都转变为热能而损失。因 X-射线在各个方位的强度不相等,故 X-光管需设计检测窗口的位置。

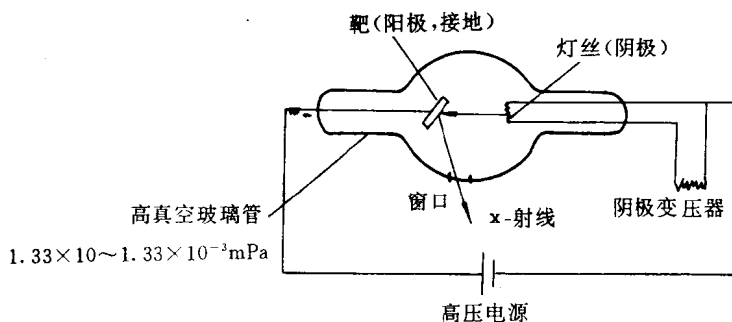


图 1-1 X-光管示意图

X-射线的强度以单位时间内在与波进行方向相垂直的面上单位面积通过的量子数表示。X-射线的波长为 $10^{-10} - 10^{-6}\text{cm}$,在电磁波谱上,两边分别与紫外线和 γ 射线相重叠(图 1-2)。

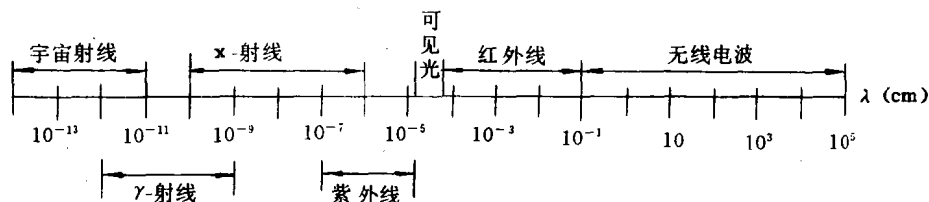


图 1-2 电磁波谱

二、连续 X-射线和特征 X-射线

X-光管所发生的 X-射线,一组是连续 X-射线,具有连续的各种波长的 X-射线;另一组是在一定波长范围内叠加在连续 X-射线谱上的突变的 X-射线峰(图 1-3),为特征 X-射线。

由于射到阳极上的各个电子所处的条件和时间不同,就产生了波长连续的 X-射线谱。在一定的管电压下,管电流一定时,对于一定的原子序数的阳极,有一定的连续 X-射线谱;原子序数增大,则每个波长的强度增大,强度最大的波长($\lambda_{\max}$)是一定的,强度最小的波长($\lambda_{\min}$)也不变(图 1-4a);当阳极一定时,在管电流一定的情况下,则随管电压的增高,每个波长的强度也增加,而 $\lambda_{\max}$ 和 $\lambda_{\min}$ 都下降(图 1-4b)。

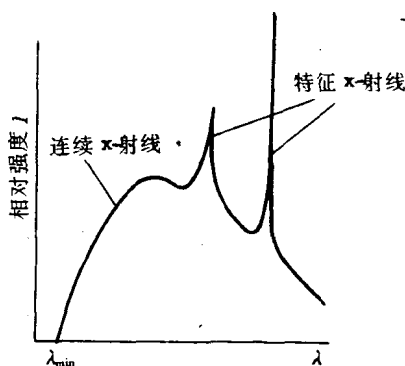


图 1-3 连续 X-射线和特征 X-射线

连续 X-射线谱有一个短波极限值,即强度为 0 的波长 $\lambda_{\min}$ 。 $\lambda_{\min}$ 的存在可以解释如下:

如果能量为 eV 的电子与阳极相撞后,全部转换成光量子的能量 $h\nu$,则

$$eV = h\nu = \frac{hc}{\lambda_{\min}}$$

$$\lambda_{\min} = \frac{12.40}{V(\text{kV})} (\text{\AA})$$

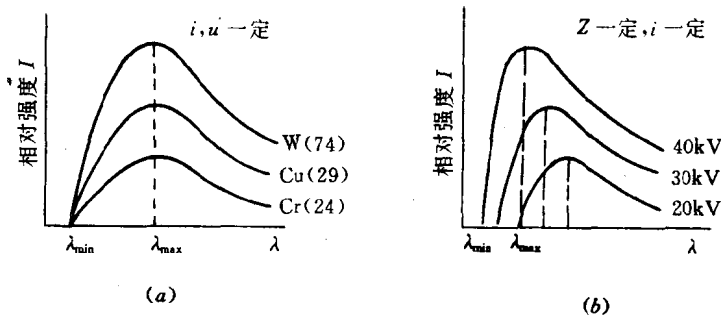


图 1-4 连续 X-射线谱与阳极原子序数,管电压,电流的关系

其中 h ——普朗克常数 $6.625 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}^{-1}$

ν ——X-射线频率 s^{-1}

c ——光速 $2.998 \times 10^8 (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$

e ——电子的电荷等于 4.803×10^{-10} 静电单位

V ——电子通过两极时的电压降(静电单位)

$\lambda_{\min}$ ——X-射线短波极限值(m)。

可见,管电压越高, $\lambda_{\min}$ 越短。

根据试验,连续 X-射线谱的总强度,即 X-射线总能量,为:

$$I = \int_{\lambda_0}^{\infty} I(\lambda) d\lambda = KiZV^2$$

其中 K 为常数

i 为管电流

V 为工作电压

Z 为阳极原子序数 $\left(\frac{dI}{d\lambda}\right)_{\lambda_{\max}} = 0$ 时, I 最大。

$\lambda_{\max}$ 为强度最大时的波长。

$$\lambda_{\max} = 1.5\lambda_{\min}$$

所以管电压越高, $\lambda_{\max}$ 也越短; Z 越大,制止外来电子越有效,激发内层电子越困难,则电子转换成光量子就越多,X-射线强度越大。

当高速的阴极电子流冲击阳极时,和原子内层电子相碰撞,可能将内层电子驱逐,在该层轨道上形成电子空位。为了降低总的能量以稳定系统,电子需重新排布。外层电子向内层跃迁,填补空位,以光子的形式放出能量,其波长

约为 $0.01-100 \text{ \AA}$, 为 X-光(图 1-5)。不同的原子,结构不同,电子跃迁释放的能量也不同;不同元素具有特定波长的激发 X-光,所以称为特征 X-射线。特征 X-射线的波长不随工作电压的变化而变化,而是物质的固有特性。工作电压改变时,只是其强度不同(图 1-6)。

$$I_{\text{特}} = K_2 i (V - V_k)^n$$

其中 K_2 ——常数

i ——管电流

V ——工作电压

V_k —— k 系激发电压

n ——常数 $1.5-1.7$

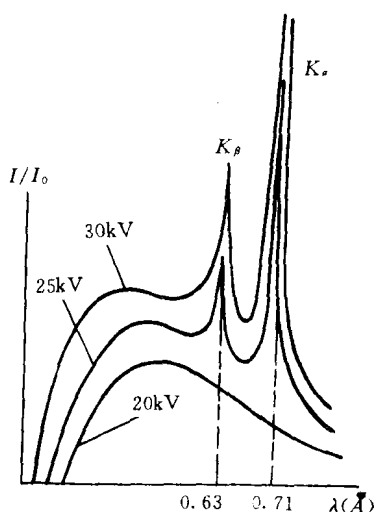


图 1-6 钨靶特征 X-射线强度与电压的关系

的临界值称为**激发电压**。显然,内层的激发电压比外层的高。

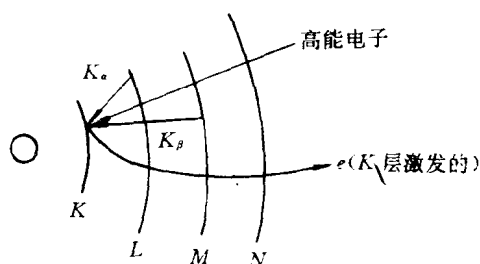


图 1-5 特征 X-射线产生的示意图

阳极元素特征谱按波长增加的次序为 $K, L, M, N \cdots$ 谱系, 每个谱系及按波长减小的次序分为 $\alpha, \beta, \gamma \cdots$ 。每一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阳极元素的特征谱线, 元素的原子序数愈大, 其激发电压愈高。电子跃迁时, 从最近的一层开始。如 L 层向 K 层跃迁为 K_α , M 层向 K 层跃迁为 K_β 。最靠近的一层跃迁的能量小, 几率大, 故 K_α 比 K_β 强度高。

L 层还有 L_1, L_2, L_3 , 所以还有 $K_{\alpha_1}, K_{\alpha_2}$ (没有 K_{α_3})。如果空位在 L 层, 则产生 $\lambda_{L\alpha}, \lambda_{L\beta}$ 。 K 层被激发后, 其它各系射线同时发生, 但由于射线强度取决于电子向该轨道跃迁的几率, 故 K 系最强。在晶体 X-射线衍射分析中, 都使用 K 系射线。而 K_α 又最强, K_α 与 K_β 强度比约为 $5:1$ 。 K_α 又由 K_{α_1} 和 K_{α_2} 组成, 其强度比为 $2:1$, 波长相差很小 (约 0.0004nm) 不易分开。

阳极材料的原子序数 Z 增加时, 相应同一系的特征 X-射线波长减小, 这也说明特征 X-射线的产生与原子内层电子位置的转换有关。这种特征 X-射线波长随 Z 的变化是连续的, 因此可以根据实验未知元素的 X-射线波长, 推断该元素在元素周期表上的位置。

三、X-射线和物质的作用

X-射线可以穿透物质, 其折射率几乎等于 1。但是其强度逐渐衰减, 衰减的程度与经过物质中的距离 (即物质的厚度) 成正比, 还与物质密度有关, 与 X-射线的能量有关。

1. X-射线的吸收

设入射 X-射线强度为 I_0 穿过厚度为 Δx 的物质, 强度衰减后为 I (图 1-7), 则有:

$$\frac{I_0 - I}{I_0} = \frac{\Delta I}{I_0} = -\mu_i \Delta x$$

此式只有当 Δx 极小时才成立, 故应写成:

$$\frac{dI}{I} = -\mu_i dx$$

式中 μ_i 为线吸收系数或称衰减系数 (cm^{-1})。对于一定波长的 X-射线和一定的元素, μ_i 为常数。实际上 Δx 不可能极小, 而有一定的厚度, 故上式需积分:

$$\int \frac{dI}{I} = - \int \mu_i dx$$

$$\ln I = -\mu_i x + c$$

$x=0$ 时, $I=I_0$

$\therefore c = \ln I_0$, 代入原式, 得:

$$\ln I - \ln I_0 = -\mu_i x$$

$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu_i x}$ 称为穿透系数或透过率。

对于同一物质, 线吸收系数与该物质密度成正比, 若物质密度为 ρ , 则上式可写成:

$$I = I_0 e^{(-\mu_i/\rho)\rho x} = I_0 e^{-\mu_m \rho x}$$

式中 $\mu_m = \frac{\mu_i}{\rho}$ 称为物质的质量吸收系数, 单位为 cm^2/g , 即单位质量的物质吸收 X-射线的能力。对于一定波长的 X-射线和一定的元素, μ_m 一定, 为波长和物质密度的函数。

$$\mu_m = K\lambda^3 Z^3$$

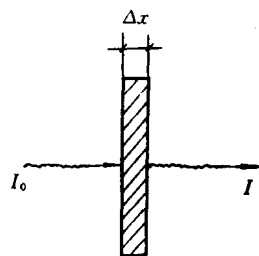


图 1-7 X-射线的衰减