

高等院校材料科学与工程实验系列教材

材料现代分析测试 方法实验

Experiments on Analysis and Test
of Modern Materials

● 刘强春 主编

非外借

中国科学技术大学出版社

高等院校材料科学与工程实验系列教材

材料现代分析测试 方法实验

Experiments on Analysis and Test
of Modern Materials

● 刘强春 主编

中国科学技术大学出版社

内 容 简 介

本书主要介绍了材料现代分析测试的实验方法、技术和手段,内容包括 X 射线衍射分析、电子显微分析、能谱与光谱分析以及其他材料现代分析。全书共收录了 20 个典型的实验,每个实验既阐明了实验目的、基本原理与实验内容,又介绍了实验仪器、实验步骤与要求,同时也提出了课后思考题,旨在为材料现代分析测试的实验教学提供指导。

本书可作为高等院校材料科学与工程、材料物理、材料化学等专业本科生和研究生的实验指导书,也可供从事材料分析检测的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

材料现代分析测试方法实验/刘强春主编.—合肥:中国科学技术大学出版社, 2018.10

ISBN 978-7-312-04562-2

I. 材… II. 刘… III. 工程材料—分析方法—实验—高等学校—教材
IV. TB3-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 203031 号

出版 中国科学技术大学出版社
安徽省合肥市金寨路 96 号,230026
<http://press.ustc.edu.cn>
<http://zgkxjstxcbs.tmall.com>
印刷 合肥华苑印刷包装有限公司
发行 中国科学技术大学出版社
经销 全国新华书店
开本 710 mm×1000 mm 1/16
印张 8.5
字数 176 千
版次 2018 年 10 月第 1 版
印次 2018 年 10 月第 1 次印刷
定价 28.00 元

前 言

目前,材料分析和测试技术发展迅速,有关材料分析测试方法的教材很多,为满足材料类专业对人才培养“厚基础、宽口径、强能力、高素质”的目标要求,迫切需要编写一本与课程内容紧密联系,同时又与本专业仪器设备相配套的实验教材,为此我们编写了本书。

本书主要介绍了材料现代分析测试的实验方法、技术和手段,内容包括 X 射线衍射分析、电子显微分析、能谱与光谱分析以及其他材料现代分析。全书共收录了 20 个典型的实验,每个实验既阐明了实验目的、基本原理与实验内容,又介绍了实验仪器、实验步骤与要求,同时也提出了课后思考题,旨在为材料现代分析测试的实验教学提供指导。本书可作为高等院校材料科学与工程、材料物理、材料化学等专业本科生和研究生的实验指导书,也可供从事材料分析检测的科技人员参考。

刘强春任本书主编,编写了实验一、实验二、实验九至实验十一并负责统稿工作。参加本书编写的还有张敏(实验三、实验五)、刘忠良(实验四)、李兵(实验六)、张永兴(实验七、实验八、实验十二)、耿磊(实验十三、实验二十)、朱光平(实验十四)、邵从英(实验十五)、王永秋(实验十六)、汤中亮(实验十七)、王广健(实验十八)、李明(实验十九)。本书的编写得到了淮北师范大学校领导及物理与电子信息学院领导的大力支持,刘亲壮、孔祥恺、张义成、王凯旋等在编写中提供了建设性意见和无私帮助,在此一并表示衷心的感谢。

限于编者水平,本书疏漏之处在所难免,恳望不吝赐教。

编 者

2018 年 5 月于淮北相山

目 录

前言	(i)
第一章 X 射线衍射分析	(1)
实验一 X 射线衍射仪的构造及原理	(1)
实验二 X 射线衍射技术与定性分析	(9)
实验三 点阵常数的精确测量	(17)
实验四 物相定量分析	(22)
实验五 测定晶粒大小与晶格畸变	(25)
实验六 薄膜材料的 X 射线反射率(XRR)测量	(30)
第二章 电子显微分析	(35)
实验七 扫描电子显微镜的结构、工作原理及使用	(35)
实验八 扫描电镜的二次电子像及形貌分析	(43)
实验九 透射电镜的基本结构和操作	(48)
实验十 透射电镜试样制备与操作	(57)
实验十一 选区电子衍射及相机常数的测定	(63)
第三章 能谱与光谱分析	(67)
实验十二 X 射线能谱分析方法与应用	(67)
实验十三 紫外可见分光光度计原理与使用	(72)
实验十四 瞬态/稳态荧光光谱仪原理与使用	(79)
实验十五 傅立叶变换红外光谱的测定与解析	(87)
实验十六 电感耦合等离子体原子发射光谱分析	(94)
第四章 其他材料现代分析	(98)
实验十七 原子力显微镜的原理与操作	(98)
实验十八 激光光散射测定颗粒粒度分析实验	(109)
实验十九 金属材料的硬度实验	(115)
实验二十 热分析仪的使用及应用	(120)
参考文献	(127)

第一章 X 射线衍射分析

实验一 X 射线衍射仪的构造及原理

【实验目的】

- (1) 了解 X 射线衍射仪的构造。
- (2) 掌握 X 射线衍射仪的工作原理。
- (3) 掌握 X 射线衍射仪分析样品的制备方法。
- (4) 了解 X 射线的安全防护规定和措施。

【实验仪器】

DX-2000 型 X 射线衍射仪。

【实验原理】

X 射线衍射仪适用于物质微观结构的各种测试、分析和研究,广泛应用于材料、化学、化工、机械、地质、矿物、冶金、建材、陶瓷、石化、药物及高科技材料研究等领域。X 射线衍射仪也可对单晶、多晶和非晶样品进行结构分析,如物相定性分析与定量分析、衍射谱图指标化及点阵参数测定、晶粒尺寸及点阵畸变测定、衍射图谱拟合修正晶体结构和残余应力测定、结晶度及薄膜测定等。

一、X 射线衍射仪的构造与原理

X 射线衍射仪的形式多种多样,但其基本构成相似。图 1.1 为 X 射线衍射仪的基本构造原理图,主要部件包括 4 个部分:

- (1) 高稳定度 X 射线源。提供测量所需的 X 射线,改变 X 射线管阳极靶材质可改变 X 射线的波长,调节阳极电压可控制 X 射线的强度。
- (2) 样品台及样品位置取向的调整机构系统。
- (3) X 射线探测器。检测衍射强度或同时检测衍射方向,通过仪器测量记录

系统或计算机处理系统可以得到多晶衍射图谱数据。

(4) 衍射图的处理分析系统。现代 X 射线衍射仪都附带安装有专用衍射图处理分析软件的计算机系统,它们的特点是自动化和智能化。

除此之外,X 射线衍射仪的构造还包含循环水冷却装置、各种电气系统、保护系统等。

X 光管是 X 光机的核心部件,按其特点可分为普通封闭式 X 光管、旋转阳极 X 光管、细聚焦 X 光管。X 光管常用的靶材料有 Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Ag 和 W 等,其中 Cu 靶用得最多。日本理学推出了双阳极靶(Cu-Mo)。图 1.2 是本实验使用的丹东方圆仪器有限公司生产的 DX-2000 型 X 射线衍射仪的外观图(图左)及测角仪(图右)。

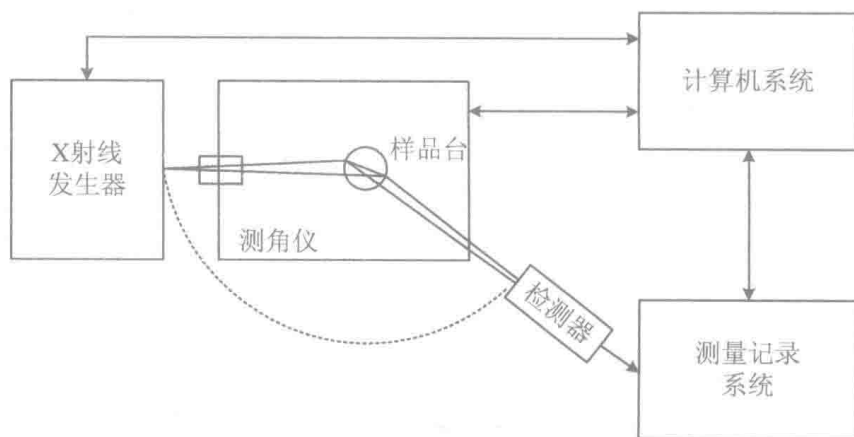


图 1.1 X 射线衍射仪的基本构造原理图

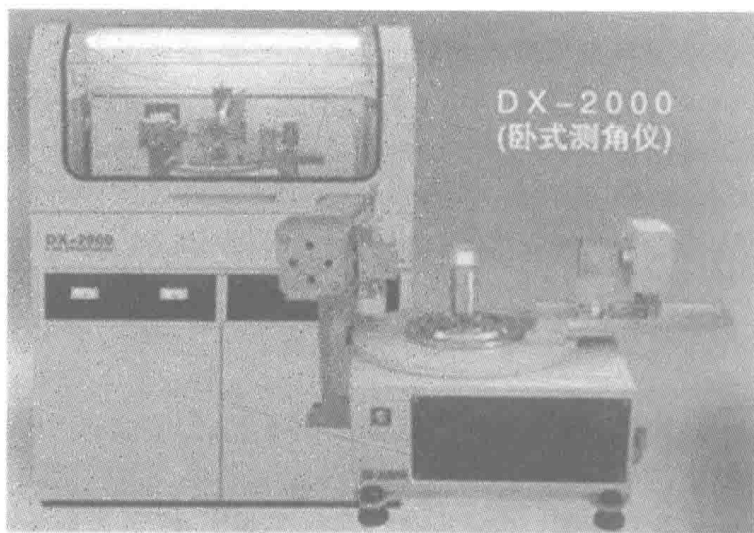


图 1.2 DX-2000 型 X 射线衍射仪

二、测角仪的构造及光路系统

测角仪是衍射仪的心脏部件,它是用来实现衍射,测量和记录各衍射线的布拉格角、强度、线形等的一种衍射测量装置。图 1.3 是本实验使用的丹东方圆仪器有限公司生产的广角测角仪的外观图。测角仪的结构及工作原理如图 1.4 所示。



图 1.3 广角测角仪

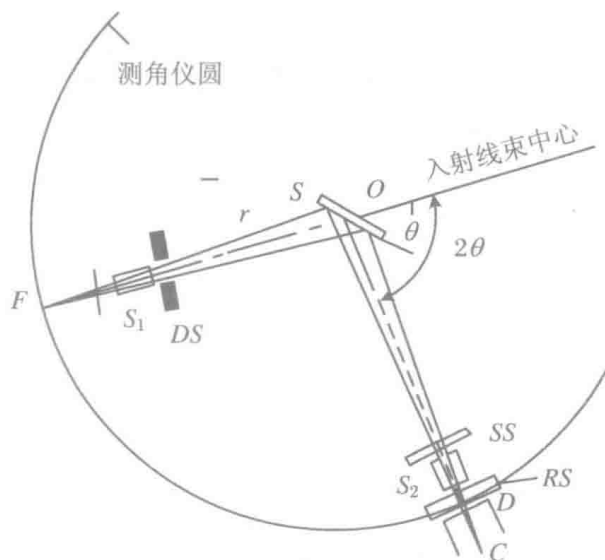


图 1.4 测角仪结构示意图

测角仪有 2 个严格同心的圆,轴心为 O 。外边的大圆,称为测角仪圆,其上有

X 射线管的焦点 F ，多数是固定不动的。 RS 为接收狭缝，其后是辐射探测器 D ，它们能沿圆周转动。 S_1 和 S_2 叫梭拉光阑，由一叠间隔很小的平行重金属片组成，用以限制 X 射线在垂直方向的发散。 DS 称为发散光阑，用以限制 X 射线在水平方向的发散，控制其照射到试样上的面积，发散宽度越大，通过的 X 射线量越多，照射的试样面积越大。 SS 为防散射光阑，用于遮挡掉其他散射线。选择 RS 和 SS 狭缝宽度时，应该使用相等的度数，以保持发散宽度一致。狭缝宽度的大小将影响探测结果。当狭缝宽度增大时，X 射线的接受量增大，X 射线强度高；但衍射花样的峰背底也同时增大，分辨率下降。 SS 、 S_2 、 RS 和 D 均位于同一运载器 C 上，试样转动时， C 随之朝同一方向转动，转速比为 $1 : 2$ 。

为说明衍射仪实测的衍射花样，可先将试样看成极小，此时入射线就成了一细束，因而衍射花样整体上应与德拜-谢乐法相同。但是板状试样毕竟有一定大小，入射线又是从 F 发出的发散线束，为使花样的各衍射线均敏锐，则在测量并记录每一衍射线时皆需满足聚焦条件。鉴于试样为平表面并与测角仪轴心 O 贴合，而衍射线又要聚焦在测角仪圆周上，为满足聚焦条件，过 F 、 O 、 D 三点需成一聚焦圆且试样表面应在 O 处与此圆相切，如图 1.5 所示。该图表明，当探测器 D 转过 2θ 以探测布拉格角为 θ 的衍射线时，试样必须转过角 θ 。这种 $1 : 2$ 的转动关系保证了整个衍射花样的聚焦。

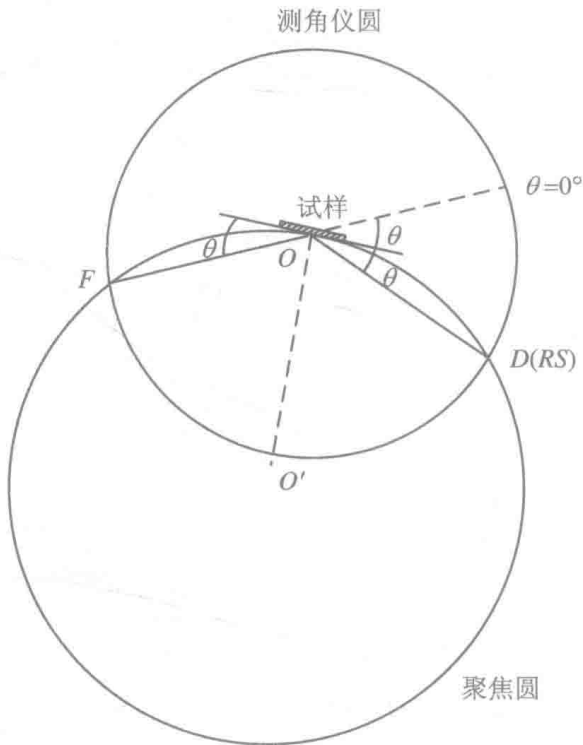


图 1.5 测角仪聚焦原理

三、探测与记录系统

目前,在衍射仪上广为使用的辐射探测器(又称计数管)有 3 种,即正比计数器、闪烁计数器和 Si(Li)探测器。其他的探测器还包括盖革管、位敏探测器等。

从辐射探测器出来的脉冲电压,幅值很小,一般为 mV 量级或更小,因而其需预先经过前置放大器和线性放大后再输入数据处理系统。探测与记录系统包括脉冲高度分析器、定标器、脉冲速率计和记录输出设备。

四、X 射线的防护

X 射线对人体组织能造成伤害。衍射分析用的 X 射线比医用 X 射线波长长、穿透力弱、吸收强,故对人体的危害更大,所以每个实验人员都需要注意 X 射线防护。测量时,样品台上的铅质盖要盖好,仪器门要关紧。

【实验步骤与要求】

一、样品制备

- (1) 将被测样品在玛瑙研钵中研磨成粒径 10 μm 左右的细粉。
- (2) 将适量细粉填入试样架凹槽中,用平整的玻璃板将其压紧,使粉末表面平整并与框架平面一致。
- (3) 刮去槽外或高出样品板面的多余粉末,重新将样品压平。
- (4) 将测试样品放入样品台,盖好盖子,关好仪器门。

二、测量方式和实验参数的选择

1. 狭缝的选择

发散光阑决定照射面积,选择的原理是不让 X 射线照射区超出试样外,尽可能用大的发散光阑。这样照射体积大,X 射线照射衍射强度高。由于低角时照射区域大,所以选择狭缝宽度应以低角照射区为基准。防散射光阑与接收光阑应同步选择。选择宽的狭缝可以获得高的 X 射线衍射强度,但分辨率降低,若希望提高分辨率,则应选择小的狭缝宽度。

2. 采样时间的选择

馈入 RC 电路的输出电压相对于脉冲有一个时间滞后,滞后时间由 R 和 C 的乘积值决定,RC 称为时间常数。RC 值选择过大,衍射花样曲线平滑,灵敏度下

降; RC 值选择过小, 虽然灵敏度提高了, 但衍射花样曲线抖动过大, 会给分析带来不便。通常选择的时间常数 RC 值小于或等于接收狭缝的时间宽度的 $1/2$, 时间宽度是指狭缝转过自身宽度所需的时间, 这样可以获得高分辨率的衍射线峰形。

3. 扫描速度的选择

扫描速度是指探测器在测角仪圆周上均匀转动的角速度。扫描速度对衍射结果的影响与时间常数类似。扫描速度越快, 衍射线强度下降越快, 衍射峰向扫描方向偏移, 分辨率下降, 一些弱峰会被掩盖而丢失。但过低的扫描速度也是不实际的。

三、衍射仪操作

(1) 打开总电源, 启动计算机。

(2) 双击桌面“X 射线衍射仪控制系统 6.22”图标, 启动 X 射线衍射仪控制系统, 界面如图 1.6 所示。

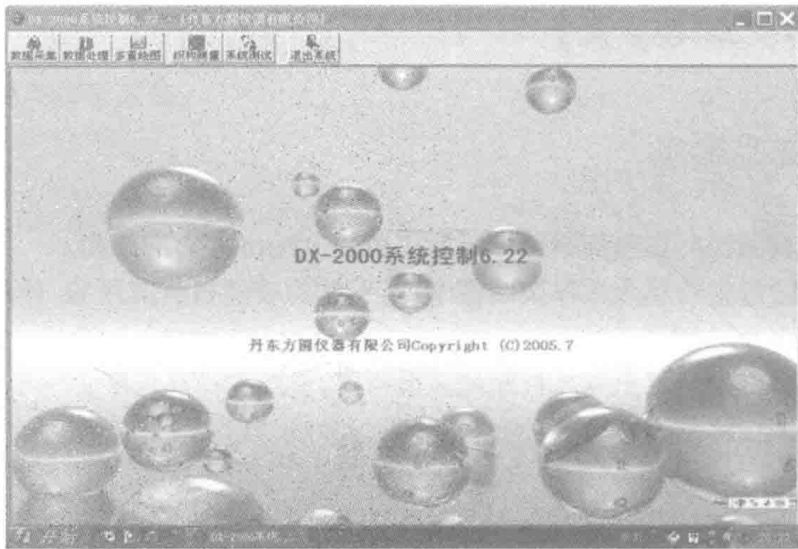


图 1.6 X 射线衍射仪控制系统界面

(3) 单击界面菜单栏“数据处理”, 进入图 1.7 所示的 X 射线衍射仪数据采集界面。

(4) 设置参数。在图 1.7 所示的界面左侧有仪器的相关参数设置, 单击下拉菜单, 可选择或设置实验参数。具体包括: 扫描方式(连续扫描或步进扫描)、驱动方式(θ 单动、 2θ 单动、 $\theta \sim 2\theta$ 联动)、靶材(Cu、Cr、Fe、Co、Mo)、波长值(设定 $0.154\ 184\ \text{nm}$)、起始角度(设定, 一般从 10° 开始)、停止角度(设定, 一般到 70° 停止)、扫描速度($0.001 \sim 1.27^\circ/\text{s}$ 可选, 一般选 $0.05^\circ/\text{s}$)、采样时间($0.05 \sim 1\ 000\ \text{s}$ 可选, 一般选 $0.5\ \text{s}$ 或 $1\ \text{s}$ 即可满足要求)、量程(根据样品的实际结晶情况决定, 一般

可设为 5 000 CPS)、管电压(对于粉末样品设为 40 kV)、管电流(对于粉末样品设为 30 mA)、石墨单色器(ON/OFF 可选)、发散狭缝(一般选 1°)、散射狭缝(一般选 1°)、接受狭缝(一般选 0.2 mm)。

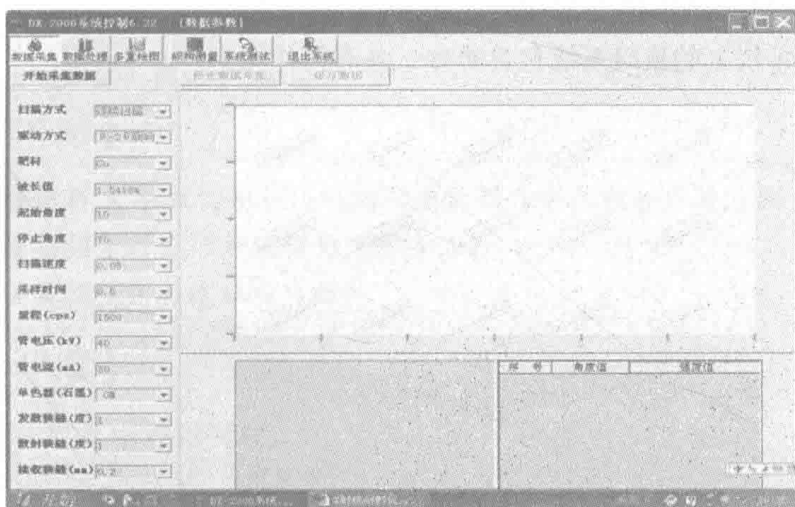


图 1.7 参数设置界面

(5) 点击如图 1.8 所示界面上的“开始采集数据”按钮,系统自动采集数据。

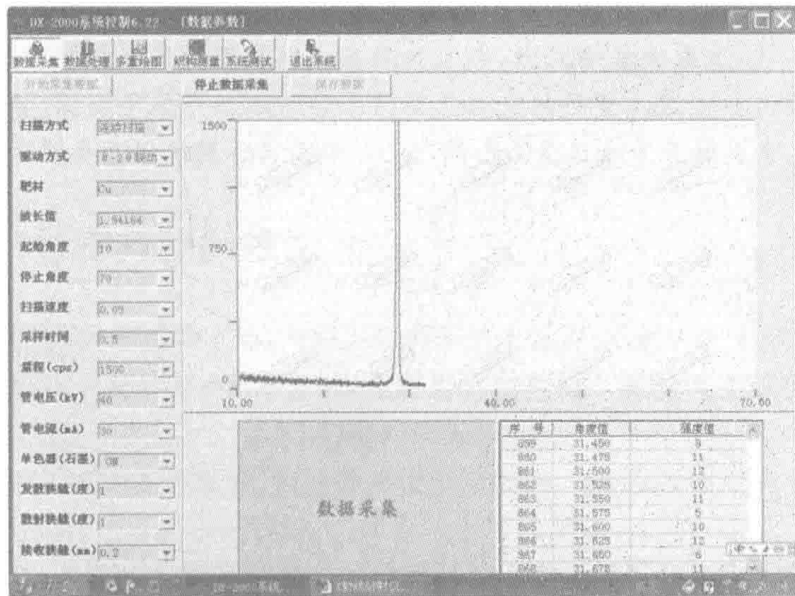


图 1.8 数据采集界面

(6) 数据采集结束后,界面上“保存数据”按钮字体由灰色变成黑色,单击“保存数据”按钮,把数据保存到计算机硬盘或其他存储设备。

(7) 测试结束后,可单击菜单栏中的“退出系统”或界面右上角“×”按钮,关闭系统,系统会自动提示“退出系统之前,关闭高压?”,点击“是”,退出系统。

【思考题】

- (1) 粉末样品的制备要注意什么？
- (2) 采样时间如何正确设置？
- (3) 测角仪上的狭缝系统包含哪些？各有何作用？

实验二 X 射线衍射技术与定性分析

【实验目的】

- (1) 掌握使用 X 射线衍射仪进行物相分析的基本原理和实验方法。
- (2) 掌握物相分析中衍射数据的处理方法。
- (3) 掌握物相分析的过程与步骤。

【实验仪器】

DX-2000 型 X 射线衍射仪。

【实验原理】

利用 X 射线研究晶体结构中的各类问题,主要是通过分析 X 射线在晶体中产生的衍射现象。晶体所产生的衍射花样反映出晶体内部的原子分布规律。概括地讲,一个衍射花样的特征,可以认为由两个方面的内容组成:一方面是衍射线在空间的分布规律(称之为衍射几何),由晶胞的大小、形状和位向决定;另一方面是衍射线束的强度,取决于原子的品种和它们在晶胞中的位置。X 射线衍射理论所要解决的中心问题是在衍射现象与晶体结构之间建立定性和定量的关系。

一、布拉格方程的推证

当 X 射线照射到晶体上时,考虑一层原子面上散射 X 射线的干涉,当 X 射线以 θ 角入射到原子面并以 θ 角散射时,相距为 a 的两原子散射 X 射线的光程差为

$$\delta = a(\cos\theta - \cos\theta) = 0$$

这表明相邻原子之间无光程差,可以同相位干涉加强。但是 X 射线有较强的穿透能力,在 X 射线作用下,晶体的散射线来自若干层原子面,除同一层原子面的散射线互相干涉外,各原子面的散射线之间还要互相干涉。如图 2.1 表示两相邻原子面的散射波的干涉,它们的光程差为

$$\delta = CB + BD = d\sin\theta + d\sin\theta = 2d\sin\theta$$

当光程差等于波长的整数倍时,相邻原子面散射波干涉加强,即干涉加强条件为

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

其中, n 为整数。这就是布拉格方程。 θ 角只有满足布拉格方程,才能产生衍射。

X 射线在晶体中的衍射,实质上是晶体中各原子相干散射波之间互相干涉的

结果。因衍射线的方向恰好相当于原子面对入射线的反射,故可用布拉格定律代表反射规律来描述衍射线束的方向。但应强调指出的是:X射线在原子面的反射和可见光的镜面反射不同,前者是有选择地反射,其选择条件为布拉格定律;而一束可见光以任意角度投射到镜面上时都可以产生反射,即反射不受条件限制。

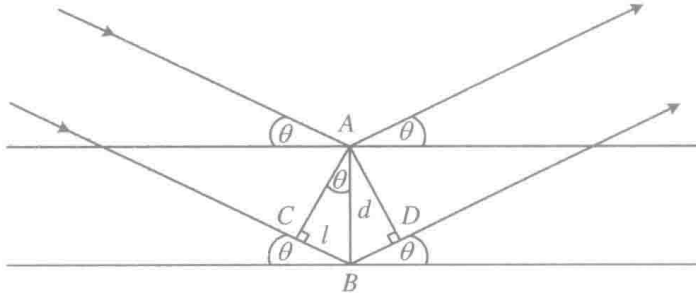


图 2.1 布拉格衍射示意图

二、X射线的强度

我们可以从一个电子、一个原子、一个晶胞、一个晶体、粉末多晶等循序渐进地推导它们对 X 射线的散射,讨论散射波的合成振幅与强度。

对于一个晶体对 X 射线的衍射,合成振幅可表示为

$$A_M = A_e F \sum_{mnp} e^{i\varphi_{mnp}} = A_e F \sum_{m=0}^{N_1-1} e^{i2\pi m\xi} \sum_{n=0}^{N_2-1} e^{i2\pi n\eta} \sum_{p=0}^{N_3-1} e^{i2\pi p\xi} = A_e FG$$

强度与振幅的平方成正比,故

$$I_M = I_e |F|^2 |G|^2$$

粉末多晶的衍射强度与以下几个因素有关:

1. 结构因子 $I_M = I_e |F|^2 |G|^2$
2. 角因子(包括极化因子和罗仑兹因子)

因为实际晶体不一定是完整的,存在大小、厚薄、形状等的不同;另外 X 射线的波长也不是绝对单一,入射束之间也不是绝对平行,而是有一定的发散角,所以 X 射线的衍射强度将受到 X 射线入射角、参与衍射的晶粒数、衍射角的大小等因素的影响。

3. 多重性因子

通常将同一晶面族中的等同晶面组数 P 称为衍射强度的多重性因数。显然,在其他条件相同的情况下,多重性因数越大,则参与衍射的晶粒数越多,或者说,每一晶粒参与衍射的几率越大。

4. 吸收因子

X 射线在试样中穿越,必然有一些被试样所吸收。试样的形状各异,X 射线在试样中穿越的路径不同,被吸收的程度也就各异。

5. 温度因子

原子本身是在振动的,当温度升高,原子振动加剧,必然给衍射带来影响。其影响主要有:① 晶胞膨胀;② 衍射线强度减小;③ 产生非相干散射。综合考虑,温度因子为 e^{-2M} 。

综合所有因素,X射线的衍射积分强度为

$$I = I_0 \frac{\lambda^3}{32\pi R} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right) \frac{V}{V_c^2} P |F|^2 \varphi(\theta) A(\theta) e^{-2M}$$

三、定性相分析的原理与方法

X射线物相分析是以晶体结构为基础,通过比较晶体衍射花样来进行分析的。对于晶体物质来说,各种物相都有自己特定的结构参数(点阵类型,晶胞大小,晶胞中原子或分子的数目、位置等),结构参数不同则 X 射线衍射花样也就不同,所以通过比较 X 射线衍射花样可以区分出不同的物相。当多种物相同时衍射时,其衍射花样也是各种物相自身衍射花样的机械叠加。它们互不干扰,相互独立,逐一比较就可以在重叠的衍射花样中剥离出各自的衍射花样,分析标定后即可鉴别出各自物相。目前已知的晶体物质有成千上万种。事先在一定的规范条件下对所有已知的晶体物质进行 X 射线衍射,获得一套包含所有晶体物质的标准 X 射线衍射花样图谱,建立成数据库。当对某种材料进行物相分析时,只要将实验结果与数据库中的标准衍射花样图谱进行比对,就可以确定材料的物相。X 射线衍射物相分析工作就变成了简单的图谱对照工作。这项工作首先由 Hanawalt 于 1938 年提出,同时他还公布了上千种物质的 X 射线衍射花样,并将其分类,给出每种物质 3 条最强线的面间距索引。1941 年美国材料实验协会(the American Society for Testing Materials,简称 ASTM)对这一工作予以推广,将每种物质的面间距 d 、相对强度 I/I_1 及其他一些数据以卡片形式出版(称 ASTM 卡),公布了 1 300 种物质的衍射数据。此后,ASTM 卡片数量逐年增加。1969 年起,转由 ASTM 和英国、法国、加拿大等国家的有关协会组成的国际机构“粉末衍射标准联合委员会”负责卡片的搜集、校订和编辑工作,之后的卡片被称为粉末衍射卡(the Powder Diffraction File,简称 PDF 卡)或 JCPDS 卡(the Joint Committee on Powder Diffraction Standards)。目前,PDF 卡共搜集化合物 20 多万种。在检索方面,自 20 世纪 60 年代开始采用第一代计算机检索算法,到 20 世纪 90 年代已经发展到第四代算法,此时粉末衍射卡全数值化版本及其 CD-ROM 产品显著提高了物相识别与表征的能力。PDF-2 版本给出了物相的单胞、晶面指数、实验条件等全部数据,该版本包含了 60 多万张粉末衍射卡。现在,粉末衍射卡集已经发展到 PDF-4 版本,许多 X 射线衍射仪已经将这些分析数据嵌入仪器设计中。图 2.2 所示的是丹东方圆仪器发展有限公司的 DX-2000 型 X 射线衍射仪中的 PDF 卡。

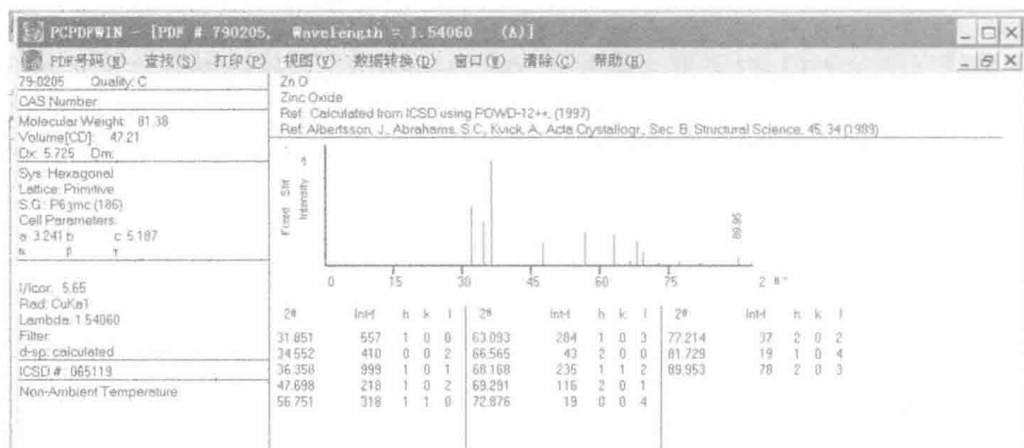


图 2.2 DX-2000 型 X 射线衍射仪中的 PDF 卡

四、PDF 卡片检索方法

由于结晶物质很多,卡片数量也多达几十万张,为了便于查找,需用索引来检索。常用索引及实例例举如下。

1. 常用索引

(1) Hanawalt 索引(数值索引)。

Hanawalt 索引是一种按 d 值编排的数字索引。每一个标准衍射花样以 8 条最强线的 d 值和相对强度来表征。8 条线的 d 值按强度递减的顺序排列。前 3 条在 $2\theta < 90^\circ$ 范围内。每条线的相对强度标在 d 值的右下角,用“x”代表强度为 10,“g”代表强度大于 10,其余数字都表示相对值。如 2.47_x 表示 d 值为 2.47 的面网的衍射强度为 100%; 2.14_4 表示 d 值为 2.14 的面网的衍射强度为 40%; 1.51_3 表示 d 值为 1.51 的面网的衍射强度为 30%。标准衍射花样的编排次序,由 8 条线中第一、第二个 d 值决定。整个索引按适当的间隔分成 51 个 Hanawalt 组,第一条线的 d 值落在哪个组,就编排在哪个组,同一组编排的顺序则按第二个 d 值的大小依次排列。

对未知物进行卡片检索时,首先在未知物的衍射花样中选出 8 条最强线,并按其相对强度递减的顺序排列,其中前 3 条应是 $2\theta < 90^\circ$ 的最强线。然后以所列第一个 d 值为准,在索引中找到 Hanawalt 组,再在该组内第二纵列找出与第二个 d 值相等的数值,并对比其余 6 个 d 值是否相符。若 8 个 d 值都相等,强度也基本吻合,则该行所列卡片号即为所查未知物卡片号。若查找不到所需卡片号,可将前 3 条强线的 d 值轮番排列,再用同样的方法查找,必可在某一处查到卡片号。

(2) Fink 索引。

Fink 索引也是一种按 d 值编排的数字索引,每一衍射花样均以 8 条强线的 d 值来表征,8 条线按 d 值递减的顺序排列。Fink 索引中有 101 个 Fink 组,标准花