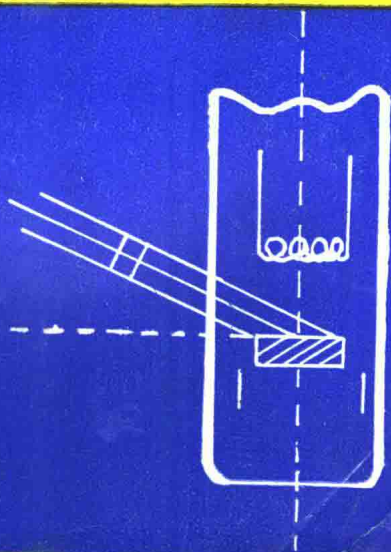


X 射线衍射仪技术

邱 道 益 编著



四川科学技术出版社

X射线衍射仪技术

邱道益 编 著



四川科学技术出版社

1994·成都

(川)新登字004号

X 射线衍射仪技术

邱道益 编著

责任编辑:李世勋

封面设计:胡 非

技术设计:李 珉

四川科学技术出版社出版发行

(成都盐道街三号)

江西省赣南印刷厂印刷

ISBN7-5364-2963-0/TH·45

1994年8月第一版 开本 787×1092 1/32

1994年8月第一次印刷 字数 160 千

印数 1~1000 册 7.75 印张 插页 2

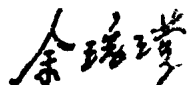
定价: 6.00元

序

随着科学技术的发展和我国四化建设的需要，X射线衍射仪作为一种大型精密现代分析测试仪器已愈益广泛应用到物理、化学、冶金、地质、材料、机械、电子、化工等领域，各高等院校有关专业也开设了X射线衍射的课程。但到目前为止，我国尚未见到出版X射线衍射仪的专著。邱道益高级工程师根据他多年从事X射线衍射研究的工作经验，并参考中外有关资料，编著了这本《X射线衍射仪技术》，正好填补了国内这种专著的空白。

本书系统全面地论述了X射线衍射仪的原理、结构、电路分析和实验技术，阐述了仪器的故障分析和检修方法等。具有理论紧密联系实际，文字叙述结合电路分析等特色。无疑本书的出版问世，对开拓我国的X射线衍射工作将起到积极作用。

中国科学院院士、一级教授 余瑞璜



1994年3月13日于吉林大学

前 言

本书主要论述X射线衍射仪的结构原理、电路分析和实验技术等。

中国科学院院士、吉林大学一级物理学教授余瑞璜博士和中国科学院物理研究所研究员吴乾章先生、张乐涛先生对本书的初稿提出了许多宝贵意见，作者在此表示衷心感谢。

中国有色金属工业总公司，江西省科学技术委员会和中国有色金属工业总公司赣州有色冶金研究所对本书的出版给予了大力支持，作者在此一并致谢。

由于作者学识浅薄，本书内容难免有偏颇或错误之处，敬希有关专家及读者多加指正。

邱遵益

1994年6月18日于赣州

内 容 提 要

本书共分十六章，论述X射线衍射仪的原理、结构、电路分析和实验技术；阐述了X射线衍射仪的调试方法，故障分析和检修方法等。

本书可供从事X射线衍射工作的专业人员和高等院校有关专业的师生参考。

目 录

第一章 X射线源

一、X射线源稳定度的检查	(1)
二、X射线管靶材料的选择	(2)
三、X射线管压的设定	(4)
四、X射线管流的设定	(5)
五、X射线管的焦点	(6)
六、X射线强度的研究	(8)
七、X射线管靶纯度的检查	(9)
八、X射线管的安装和老化	(10)
九、X射线单色化的方法	(10)

第二章 高压发生装置

一、继电器控制电路	(16)
二、低压电源电路	(18)
三、KV、mA控制电路	(19)
四、保护电路	(21)
五、高压变压器	(23)
六、高压电缆	(28)

第三章 测角仪

一、测角仪的用途和原理	(29)
二、测角仪的结构	(30)
三、测角仪几何光路的调整	(35)
四、测角仪调整的检验	(40)
五、准直系统工作参数的选择	(46)
六、连续扫描	(53)
七、阶梯扫描	(57)

第四章 计数器

一、闪烁计数器	(61)
二、盖革计数器	(70)
三、正比计数器	(72)

第五章 电子记录装置

一、脉冲幅度分析器	(82)
二、定标器、定时器	(99)
三、计数率仪	(123)
四、计数管高压	(135)

第六章 探测与记录技术

一、探测器工作条件的设定	(144)
二、定标器工作条件的设定	(149)
三、比率计条件选择	(151)

第七章 样品制备技术

- 一、对样品的要求…………… (156)
- 二、样品的研磨与混合…………… (159)
- 三、样品成型的方法…………… (160)

第八章 衍射峰位置测量

- 一、测量衍射峰位置的方法…………… (163)
- 二、影响衍射线位置和峰形的因素…………… (169)

第九章 衍射峰强度的测量

- 一、测量X 射线衍射或散射强度的方法…………… (175)
- 二、影响X 射线强度测量的因素…………… (186)

第十章 衍射线宽度的测定

- 一、测量衍射线宽度的方法…………… (186)
- 二、计算纯加宽度的方法…………… (188)
- 三、宽度测量误差…………… (190)

第十一章 峰形解析及大角度散射测量要点

- 一、峰形解析测量要点…………… (193)
- 二、大角度散射测量要点…………… (195)

第十二章 X射线管的故障

- 一、X 射线管灯丝断路…………… (199)
- 二、X 射线管阳极焦点面损坏…………… (200)

三、X 射线管真空度降低·····	(201)
四、X 射线管内有荧光或辉光放电·····	(203)
五、玻璃壁损坏·····	(204)

第十三章 高压电缆的故障

一、电缆击穿·····	(205)
二、芯线短路·····	(207)
三、芯线断路·····	(208)

第十四章 高压变压器的故障及检修

一、次级线圈漏电、击穿·····	(209)
二、高压变压器的试验与检查·····	(213)
三、高压次级线圈的绕制·····	(219)
四、高压变压器干燥·····	(221)
五、绝缘油的耐压试验与过滤处理·····	(224)

第十五章 灯丝加热变压器的故障及检修

一、次级漏电或击穿·····	(228)
二、初级线圈断路、短路·····	(230)
三、次级线圈短路·····	(231)

第十六章 高压漏电、击穿故障部位的鉴别

一、X 射线管漏气的鉴别·····	(232)
二、高压电缆击穿的鉴别·····	(232)
三、高压变压器次级绕组故障的鉴别·····	(232)
四、灯丝加热变压器次级击穿的鉴别·····	(233)
五、进行高压漏电、击穿故障部位的鉴别检查试验时的注意事项·····	(233)

第一章 X射线源

一、X射线源稳定度的检查

X射线衍射仪是记录多晶衍射线的衍射角和衍射线强度数据的仪器,它是一种非同时记录各衍射线的测量方式。为了使逐条记录的各衍射线的相对强度可资比较,必须使X射线源和测量设备在整个记录期间保持稳定。在精确的定量分析中,X射线源的稳定度要求小于0.5%;在大多数衍射分析中,一般要求小于1%就够了。要使X射线源保持这样高的稳定度,除了X射线管要有稳定的发射特性以外,当外电源电压变化 $\pm 10\%$ 时,管压和管流短时间的稳定度要优于 $\pm 0.1\%$,长时间的稳定度要优于 $\pm 0.25\%$,现在多数衍射仪都能达到这个指标。使用功率越大,X射线源的稳定性越差,因此,在精确的强度测定中,使用功率不宜太大。为了避免X射线管和其它电子线路的影响,应该让整个仪器开动后半小时以上再进行测量;此外,还要注意训练X射线管以及定期校验电子线路的功能。

检查X射线源稳定度的最简单方法是对标准样品中的同一个中强衍射峰一小时之内来回扫描5~10次,每天进行3~4次,这样观察记录纸上峰高的变化,如果峰高变化大于5%就表明X射线源的稳定度已经不好了。

二、X射线管靶材料的选择

X射线管靶材料的选择应根据样品的性质和分析目的来进行, 由于靶材料的导热性、熔点和机械性能的限制, 目前常用的X射线管靶有铜(Cu)、钴(Co)、钼(Mo)、铁(Fe)、铬(Cr)、钨(W)、银(Ag)等几种。

选择X射线管靶的原则如下:

1. 根据样品的性质选靶

为使原级X射线不能激发样品产生荧光辐射, 不增加背景而降低峰背比, 选靶时最好预先知道样品的元素组成。选择的靶其特征X射线的 $K\alpha$ 波长应比组成样品中的主要元素的K吸收限波长长一些, 换句话说, 靶元素的原子序数必须大于样品中的主要元素的原子序数。通常靶元素的原子序数比样品中主要元素的原子序数大2~4。如果符合此条件的靶不易得到, 可以用比样品吸收限短得多的波长的靶, 也就是可以选择能量大的靶材料(见表1—1)。

表1—1 常用靶不宜分析的主要元素

靶元素	不宜分析的主要元素		
Cr 24	Ti (22)	Sc (21)	Ca (20)
Fe 26	Cr (24)	V (23)	Ti (22)
Co 27	Mn (25)	Cr (24)	V (23)
Cu 29	Co (27)	Fe (26)	Mn (25)
Ni 28	Fe (26)	Mn (25)	Cr (24)
Mo 42	Y (39)	Sr (38)	Ru (44)
Ag 47	Ru (44)	Mo (42)	Nb (41)

2. 根据样品的结构选靶

在其它实验条件相同的情况下，用能量大的短波长辐射获得的衍射图，其衍射线密集在低角度范围；而用能量小的长波长辐射时，其衍射线则向高角度范围移动，并且各衍射线之间的距离散开较大。也就是说，长波长辐射得到的衍射图，其线条不密集、重叠少，分解率高，其角度测量精确。因此对于样品结构复杂、对称性低、大晶胞物质，产生的衍射线多就要选用波长较长的靶。在大多数衍射工作中，一般采用中等波长的铜（Cu）靶，这样既照顾到射线强度又考虑到分辨率。对于分析一些金属元素和简单的无机化合物，就选用钼（Mo）、银（Ag）作短波长的靶。

3. 根据衍射分析目的选靶

在布拉格公式： $n\lambda = 2d\sin\theta$ 中， $\sin\theta \leq 1$ ，所以在需要d值范围比较宽的工作中，所选靶的波长应使 $\geq \lambda/2$ 的d值都可进行测量。例如在高角度测定晶胞参数时，所选靶的波长应使 θ 角的值在 $60^\circ \sim 80^\circ$ 之间，而且应尽可能选那些在这个角度范围有较多的衍射线的靶，必要时可去掉滤波片以增加 $K\beta$ 的衍射线。

4. 根据强度的要求选靶

高原子序数具有较强的吸收能力，加上空气吸收等因素，会使衍射线强度变得很低。为了提高对弱小峰的检测能力和强度测量精度，就需要选用穿透力强、短波长，大功率的靶。

在某些衍射工作中很难选一个好的靶能同时满足不同的要求，这时可选用几个靶进行实验。例如在强吸收样品中，可用短波长的靶来测强度，而用波长较长的靶测晶胞大小。又如可用较短波长的靶测定大的衍射角线，而用较长波长的靶测小角度线，然后把两种测定结果统一起来（见表1—2）。

表1—2 粉末衍射用靶材料选择

靶材料	原子序数	$K\alpha_1$	$K\beta$	β 滤波片	不适用分析	$K\alpha$ 激发电压 (kV)
Cu (铜)	29	1.542	1.392	Ni (镍)	Co, Fe, Mn	8.98
Cr (铬)	24	2.291	2.085	V (钒)	Ti, Sc, Ca	5.99
Mo (钼)	42	0.710	0.632	Nb (铌) Zr (锆)	Y, Sr, Rb	20.0
Fe (铁)	26	1.937	1.756	Mn (锰)	Cr, V, Ti	7.11
Co (钴)	27	1.791	1.621	Fe (铁)	Mn, Cr, V	7.71
Ag (银)	47	0.5609	0.4970	Rh (铑)	Ru, Mo, Nb	25.5
W (钨)	74	0.211	0.184	—	粉 未	60.48

不适用分析的主要元素包括有些基体的化合物，例如纯铁氮化后利用 $CuK\alpha$ 辐射，因为 $CuK\alpha$ 辐射激发氮化铁时，发生了荧光辐射，在衍射图上没有峰形；而换用钴 (Co) 靶则氮化铁衍射峰形在衍射图上清晰可见。

三、X射线管压的设定

原则上当管压 V 达到靶元素 $K\alpha$ 线的临界激发电压 V_0 时，就可以获得X射线衍射用的特征辐射。然而实际的工作管压应该设定在激发电压的3~5倍这个范围才能得到较好的衍射

图。因为只有有这样高的电压下才能获得好的特征光谱和连续光谱的度比，从而获得衍射线较好的峰背比。在检测微小峰时，必须尽可能压低连续光谱造成的背景，因此管压的设定尤为重要见表1—3。

表1—3 X射线管压工作条件

靶 材	激发K α 线电压	管压工作范围	最适宜管压
Cr (铬)	5.99kV	18~30kV	24kV
Fe (铁)	7.11kV	20~35kV	28kV
Co (钴)	7.71kV	22~38kV	31kV
Cu (铜)	8.98kV	27~45kV	35kV
Ni (钼)	20.00kV	45~50kV * ①	/ * ②

* ①一般X射线衍射管最高使用电压为55kV，为了保护X射线管通常在这个值的80%下使用，即管压一般不超过45kV，而钼的激发电压的3~4倍比这电压值高得多，因此钼靶的管压只能设定在它激发电压2~2.5倍的范围。

* ②特征谱线强度为：

$$I_{\text{特}} = C (V - V_0)^{n_i} \begin{cases} n = 2 & 2V_0 \leq V \leq 3V_0 \\ n = 1 & V > 3V_0 \end{cases}$$

式中：C为常数；i为管流；V为管压； V_0 为激发电压。

因此若保持kV $\times$ mA不变，在3倍激发电压以下（钼靶就是如此），增加管压比增加管流能更有效的提高强度，这是值得注意的。

四、X射线管流的设定

为了延长X射线管的寿命，管流的设定以不超过最大允许管流的80%为宜，

$$\text{最大允许管流} \rightarrow \frac{\text{X射线管额定功率}}{5 \text{ 倍激发电压}}$$

管流越大，光源稳定性越差。平时工作中所用管流要根据强度选择合适的值，通常当管压在3倍激发电压以下时，用调节管压来考虑原级X射线强度，而在3倍激发电压以上时，则用调整管流或与管压同时调节来改变原级X射线强度。

当管压计数率满度和其它条件设定以后，改变管流使最强峰在满标附近。如果混合物相样品中主要的相已知，那么可以使最小成分的最强峰或中强峰在满标上，而让主要物相的主峰超过满度。

五、X射线管的焦点

在X射线衍射仪中通常是用线焦斑，这是X射线管靶面上的真焦斑在窗口方向的投影焦斑或有效焦斑。现在的衍射管多采用直角靶面，真焦点是一个长方形焦斑(1×10mm)，当窗口与长方形焦斑的长方向平行时，那么从窗口看到的就是近似正方形的点焦斑；而窗口位于长方向的垂直方向时，则表现出很细的线状焦斑，如图1—1所示。在X射线衍射仪中常用线焦斑，因为在X射线衍射仪中使用线焦斑比使用点焦斑具有表1—4中所示的优点。

表1—4

焦斑类型	分辨率	强度	水平发散度	垂直发散度
线	高	小	小	大，(可用索拉狭缝变小)
点	低	大	大	小，(不适合用索拉狭缝)

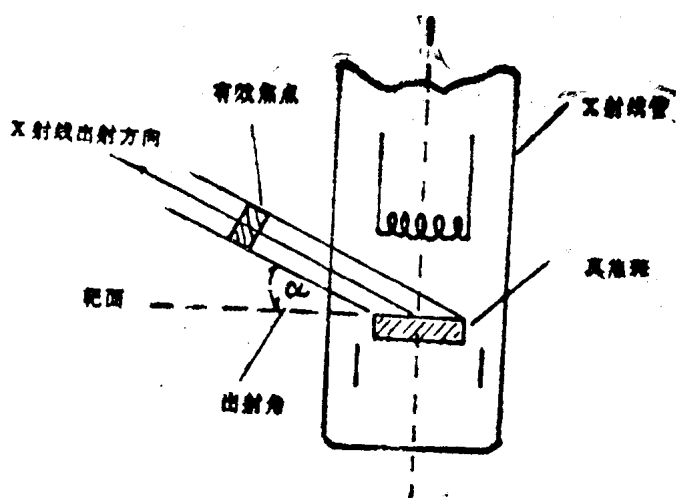


图 1-1

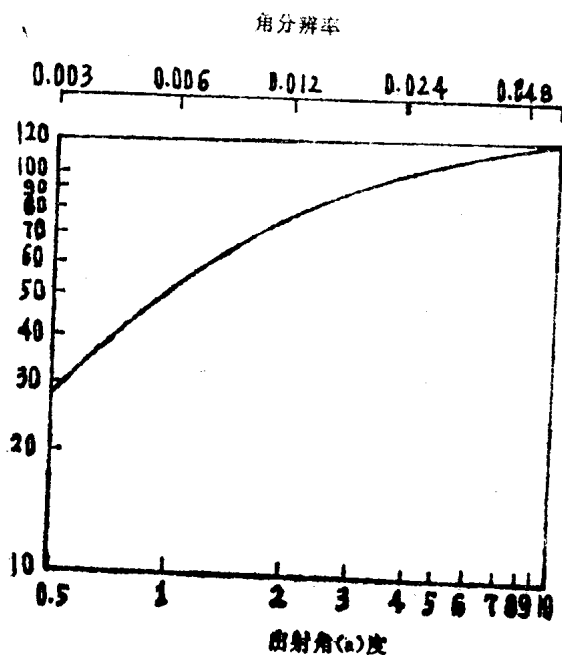


图 1-2