

高等学校教学用书

材料X射线衍射 分析实用方法

AODENG

XUEXIAO

JIAOXUE

YONGSHU

冶金工业出版社

高等学校教学用书

材料X射线衍射分析实用方法

北京科技大学 李华瑞 主编

冶金工业出版社

(京)新登字036号

图书在版编目(CIP)数据

材料X射线衍射分析实用方法/李华瑞主编-北京:冶金工业出版社, 1994.10

高等学校教学用书

ISBN 7-5024-1467-3

I.材… I.李… II.金属材料-X射线衍射分析-高等学校-教学参考资料 IV.TG115.23

中国版本图书馆CIP数据核字(94)第02825号

出版人 卿启云(北京沙滩嵩祝院北巷39号, 邮编100009)
河北阜城县印刷厂印刷, 冶金工业出版社出版, 各地新华书店发行
1994年10月第1版, 1994年10月第1次印刷
787mm×1092mm 1/16; 7.25印张; 169千字; 110页; 1-1200册
4.70 元

前 言

X射线衍射分析方法包括两个互相关联的分支：一个是晶体结构测定，包括晶胞中原子位置的测定；另一个是实用方法，它测定各类凝聚态材料的各种结构参数（包括晶体学参数），用以解决材料研究中的各种实际问题（例如宏观和微观应力、织构、相图、非晶度等）。本书所涉及的主要是第二个分支的内容。

X射线衍射分析的实用方法，不论是在现在还是在可以预见的未来，都将在材料的研究中占有一个相当重要的地位。本书的作者们在这一学科领域中从事教学和科研工作多年，希望能够把多年来所积累的经验，加以总结整理，写出一本比较实用的、能对各个实验方法进行具体说明和指导的、理论和实践相结合的教材，以期对需要应用X射线衍射分析实用方法进行工作的各专业（包括材料物理、金属物理、金属材料及热处理、铸造、压力加工、地质、采矿等）师生能有所帮助。本书的作者们把他们毕生对这门学科的热爱和对学生的热爱都融汇进了这本书中。这样说，并不是希望读者因此而原谅本书的缺点，而是相反，作者希望读者对本书提出宝贵的意见，使本书内容能得到补充、完善。

本书的第1、4、5、11、12、13、14章由李华瑞编写，第6、7、9、10章由吕荣邦编写，第2、3、8章由刘建民编写。

全书由中国科学院空间科学与应用研究中心前所长方正知教授和清华大学王英华教授审阅。北京科技大学倪克铨、马德青、刘慕怡教授对本书的内容提出了宝贵的意见。作者谨向他们表示衷心的感谢。

编 者

一九九三年五月一日于北京科技大学

目 录

1. X射线发生装置.....	1
2. 多晶体X射线照相技术.....	6
3. 立方晶系粉末法X射线衍射图谱的解释.....	11
4. 六方及正方晶系粉末法X射线衍射图谱的解释.....	18
5. X射线衍射仪.....	27
6. 定性物相分析.....	33
7. X射线定量相分析——用直接比较法测定钢中残留奥氏体的含量.....	39
8. 点阵常数的精确测定.....	49
9. 劳埃照相法.....	57
10. 单晶体位向测定.....	60
11. 板织构极图绘制.....	70
12. 衍射线形分析——晶粒尺寸及微观畸变的测定.....	78
13. 宏观应力测定.....	88
14. 结晶度(或非晶度)的测定.....	93
附 录.....	98

1. X射线发生装置

1.1 目的

- (1) 了解X射线管的构造。
- (2) 了解X射线晶体分析仪的工作原理和开关操作。
- (3) 熟悉X射线实验室的安全防护规定。

1.2 X射线发生装置

它由X射线管和X射线仪组成。X射线仪是使X射线管能正常工作的仪器装置。按测定衍射图谱方法的不同分为X射线结构分析仪(照相方法)和X射线衍射仪(计数方法)两种。本章介绍X射线结构分析仪。对X射线衍射仪将在第5章中予以介绍。

1.2.1 X射线管

目前广泛使用的X射线管属于热阴极式,即由加热灯丝提供自由电子,通常分为密封式和可拆式两种。

1.2.1.1 密封式X射线管 该X射线管的结构如图1-1所示。

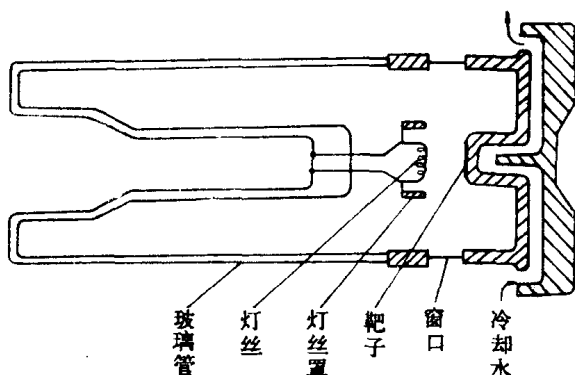


图 1-1 密封式X射线管结构示意图

(1) 阴极——灯丝:是绕成螺线形或卷线形的细钨丝,使用时加热灯丝以发射热电子。在外加高压电场作用下,热电子高速向阳极冲击。为防止灯丝氧化及保持电子流的稳定,X光管内抽成高真空(约 $10^{-5}\sim 10^{-6}$ Pa)。为防止电子流在飞向阳极途中的发散,在灯丝周围设有圆柱形或半球形的灯丝罩,使之具有与灯丝相同的电位或加上相对灯丝具有几百伏的负电位。借助于灯丝罩对电子束的静电排斥作用,使电子束聚焦。

(2) 阳极——靶子:阳极是X射线管中高速电子流撞击的目标,通常称做靶子。阳极靶面与X射线管的轴线,即电子束运动方向相垂直。阳极靶子的基座用导热系数高的铜合金制成。在铜合金基座上镀上一层阳极靶材料。常用的阳极靶材料是高纯的Cr、Fe、Co、Cu、Mo、W等。当高速运动的电子流与阳极靶子相撞击时,电子动能的99%左右转变为热能,因此靶面必须采用循环水强冷,否则靶面将熔融烧坏。为了安全起见,在使用时,阳极应当接地,使其电位为零。

(3) 焦点:焦点是阳极靶面上被高速电子流轰击的地方,X射线就从被轰击的面积上向四面八方发射。焦点的形状取决于灯丝的形状。焦点有长方形的(线焦点: $1\times 10\text{mm}^2$)、圆形的和正方形的。

(4) 窗口:窗口是X射线由阳极靶面向X射线管外射出的地方。现代X射线管采用薄金

属铍片做为窗口材料。

X射线透过铍窗口的穿透率 $I_t/I_0(\%)$ 与铍片的厚度及X射线的波长有关,如下表所示。

铍片厚度, mm	MoK α	CuK α	CrK α
0.3	98	95	82
0.5	97	92	74

X射线管的窗口数目有单窗、双窗及四窗三种。教学实验室通常使用四窗口X射线管。自窗口射出的X射线与靶面所成的角度叫取出角,通常为 $3\sim 6^\circ$,在此范围内X射线有最大的强度。某些特殊用途的X射线管(例如小角衍射),取出角可达 16° 。

当焦点为长方形时,按一定取出角得到的表观焦点(即从窗口射出的X射线束的断面)在互相垂直的两个方向分别为正方形($1\times 1\text{ mm}^2$)和细线形($0.1\times 10\text{ mm}^2$),分别称为强窗口和弱窗口(见图1-2)。在采用照相方法记录X线衍射花样时,通常使用细束X线,使用强窗口时细束X线的总强度比使用弱窗口时要大,并因而可以缩短实验时的摄影时间。在采用衍射仪方法时,由于X射线辐照样品的面积较大,因而采用弱窗口。

1.2.1.2 旋转阳极X射线管 这是一种可拆式X射线管,它的灯丝和阳极均可更换。使用时用旋转泵和涡轮分子泵抽出X射线管中的空气,使管中的真空度达到 $10^{-5}\sim 10^{-6}\text{ Pa}$ 。

现代封闭式X射线管的功率已达 $2\sim 3\text{ kW}$ 。为了进一步提高X射线管的功率,必须改善阳极的冷却条件。为此目的,可以使用具有旋转阳极的X射线管。在此管内,阳极靶面高速旋转($2500\sim 6000\text{ r/min}$),电子束轰击靶面的位置随时改变,但焦点的位置保持不变(见图1-3)。旋转阳极(靶)的内部是空心的,用水强冷,它的转动部分与外部用磁力密封。这种设计大大改善了靶子的冷却条件,可使X射线管的功率提高到 12 kW 、 60 kW ,以至 100 kW 。旋转阳极X射线管通常与X射线衍射仪联用。

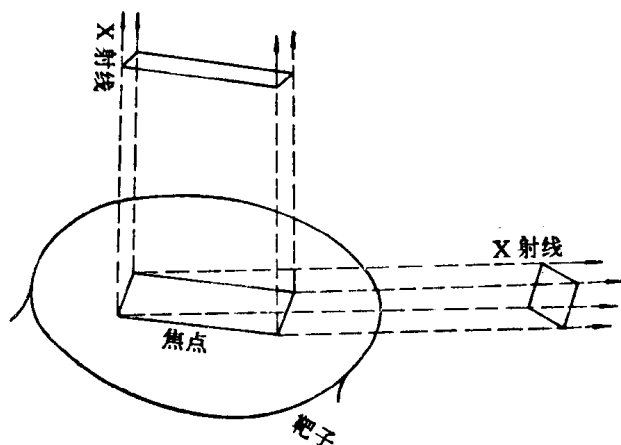


图 1-2 表观焦点

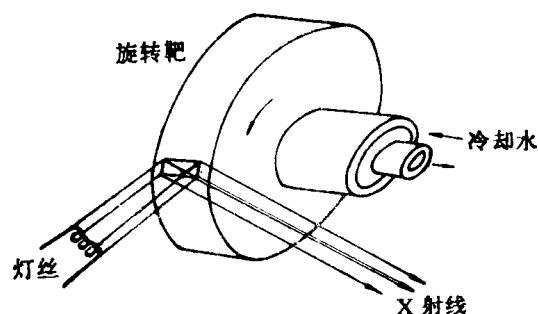


图 1-3 旋转阳极

1.2.1.3 X射线管的寿命 X射线管的使用寿命通常为 1000 h ,非正常损坏是应当避免的。X射线管的寿命取决于靶子的污染(主要是钨灯丝的蒸气污染靶面)和灯丝的断裂。在实际使用中因灯丝断裂而报废的情况也是少见的。许多X射线工作者在低于X射线管额定功率较多的情况下使用X射线管,这可使X射线管的使用寿命增加。但从获得优质X射线衍射花样(图谱)的角度来看,这种作法是不可取的。

1.2.2 X射线晶体分析仪

它的主体是一个电器柜。在电器柜前方的面板上装有操作旋钮、按键及指示电表。在电器柜顶部方形平台的中心部分放置有X射线管的管罩。在管罩四周处可放置各种类型的相机。在平台上配装有导轨架可使相机调至适当的工作位置。在X射线晶体分析仪上通常用照相方法记录衍射花样。

1.2.2.1 X射线仪原理线路 X射线仪的电路应包括：

- (1) 灯丝线路：用于加热X射线管的灯丝。
- (2) 高压线路：提供使电子流加速冲向阳极靶面的高压。由于阳极是水冷的，为了使用上的安全，阳极接地。
- (3) 保护线路：它的作用是在非正常操作时，X射线仪不能启动或电源自动切断。它由一组继电器组成：

水位继电器：冷却水流量不足或水压异常时，自动切断电源。

过载继电器：当管电流超过额定值时，自动切断电源。

高压过载继电器：当管电压超过限定值时，自动切断电源。

灯丝电流继电器：当灯丝电流超过额定值时，自动切断电源。

管电压闭端继电器：只有当管电压调至给定最小值时，仪器才能启动。

管电流闭端继电器：只有当管电流调至给定最小值时，仪器才能启动。

对不同的仪器，上述继电器的数目可多可少，但水位继电器是必需要有的。X射线晶体分析仪的电路原理示意图如图1-4所示。

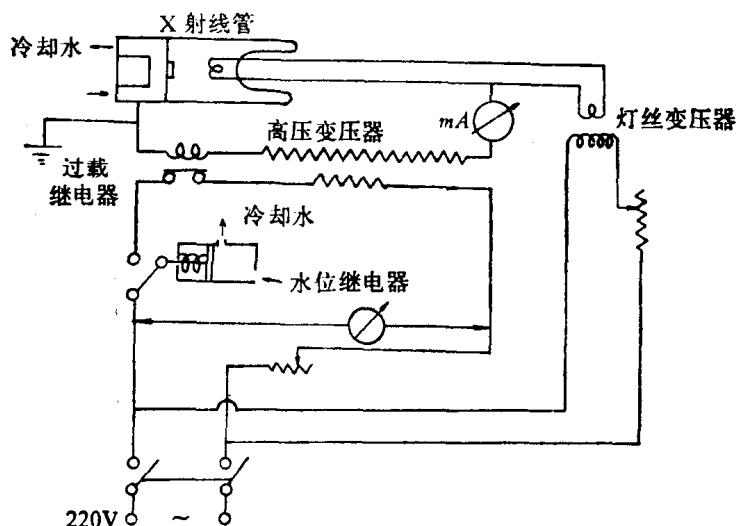


图 1-4 X射线晶体分析仪电路原理图

1.2.2.2 管罩 它处于电器柜工作平台的中央，X射线管就放在管罩内，并用螺丝固定。图1-5是管罩的示意图。管罩四面的上部各有一个可转动的带孔圆盘。圆盘上的一个孔是空的，其它各孔配有不同物质的滤波片。当孔洞对准X射线管的窗口时，X射线就可由孔中射出，此时所对应的红色指示灯亮。管罩四面的下部各有一个导轨，供放置X射线相机的支架用。在工作时，相机光阑与管罩圆盘孔洞间的间隙，应用铅片或其它金属片遮挡，以减少X射线对工作人员的散射。

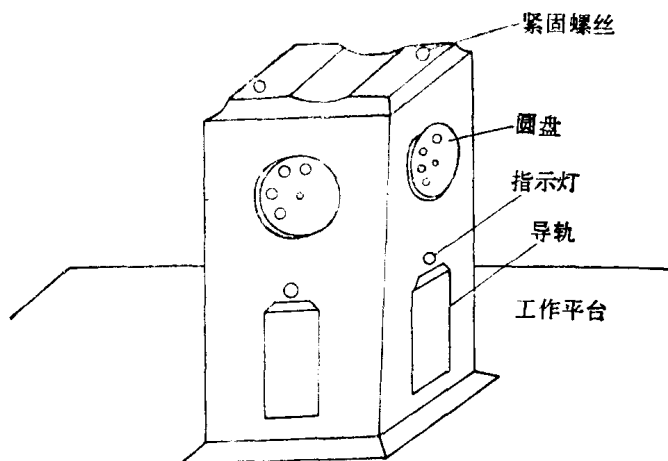


图 1-5 管罩

1.2.3 X射线晶体分析仪的开关操作

X射线晶体分析仪的操作面板示意图如图1-6所示。该分析仪的开动操作顺序是：

- (1) 给水：将冷却水开到足够大。
- (2) 给电：逐级接通电源。包括实验室的电源、外接稳压器的电源（有些实验室加装了外接稳压器）和X射线仪的电源（低压开关）。
- (3) 预热：接通电源后，使X射线管的灯丝预热30s到1 min。
- (4) 接通高压开关并调节高压至给定值。
- (5) 调节管电流至给定值。

在进行第(4)项和第(5)项操作前，应将高压或管电流调至最小值。

(6) 转动管罩上的圆盘，当圆盘上的小孔对正X射线管的窗口时，将有X射线自小孔中射出，可用带手柄的荧光屏指出X射线的存在（荧光屏显示黄绿色光斑）。此时切勿使人体（特别是手）置于X射线的直接照射之下，以防辐射伤害。

在关闭X射线晶体分析仪时，操作顺序与开动时相反。

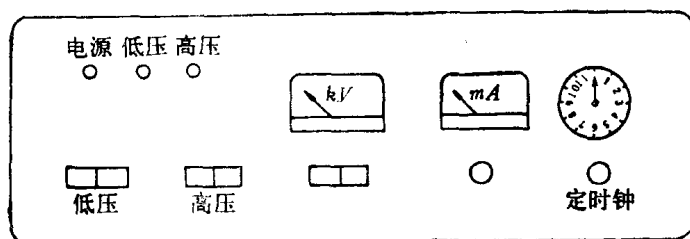


图 1-6 操作面板示意图

1.3 安全防护

X射线实验室中可能危害安全的因素有三个，即X射线对人体的辐射，仪器线路中高压的存在及有害气体的产生。

(1) X射线对人体的危害：X射线对人体组织，特别是血液及生殖细胞会产生有害的影响。

当1g被辐照物质所吸收的能量为100J时定义吸收剂量为1拉德(rad)。但当吸收剂量相同时,不同波长的放射线对生物体作用所产生的效果很不相同。因此在安全防护中所使用的是经生物学效应修正后的生物学等效剂量,它的单位是雷姆(rem)。在X射线衍射分析所使用的X射线波长范围以内,1rad约与1rem相当。

X射线实验操作人员每年可允许被辐照的剂量应低于5rem,若按每年工作50周计算,则每周可允许接受的辐射剂量应低于0.1rem。如果这些工作人员每周有48h处于X射线实验室工作间的散射X射线的辐照之中,则每周所接受的辐照剂量约为0.1rem。

直射X射线的强度是很高的。如将手指放在直射X射线中半分钟,所接受的剂量就超过5rem。第二天被照射处将发生红肿,情况与烧伤十分相似,过后可以恢复。要绝对避免X射线的直接照射。在操作之前,要先确认管罩上的圆孔窗口是关着还是开着,以防止被X射线误伤。

X射线室的工作人员应定期进行身体检查。应该指出,X射线对人体是有害的,应注意防护,但在遵守安全防护规定的条件下,工作人员是安全的。

(2) 高压危险: X射线发生装置的所有高压部分均置于人所不能直接接触的电器柜内部。当打开电器柜的门时,电源自动切断。人可能接触的仪器部分必须接地良好(接地电阻应小于5Ω)。

(3) 有害气体: 由于高压和X射线均对空气有电离作用并可产生臭氧及氧化氮等有害气体,故X射线实验室中应保持通风良好。

2. 多晶体X射线照相技术

尽管目前X射线衍射仪已被广泛采用,但X射线多晶体照相技术仍然是一种常用的分析方法。

2.1 目的

- (1) 熟悉多晶体X射线照相常用的德拜相机的构造及使用方法;
- (2) 初步掌握多晶体X射线照相基本方法;
- (3) 熟悉底片冲洗技术。

2.2 德拜相机的构造及使用方法

德拜相机类型很多,但大多数是由相机机体、机盖、试样架、光阑、承光管、调中及维持试样旋转或摆动装置组成。图2-1即为常用德拜相机示意图。此外,图中还有未能显示的在机体底部沿内壁刻出的安装底片的浅槽,在机体剖开部位前后所安装的两个弹簧卡钉及为使机体与机盖相互卡牢而在机盖相应部位挖出的两个圆槽。

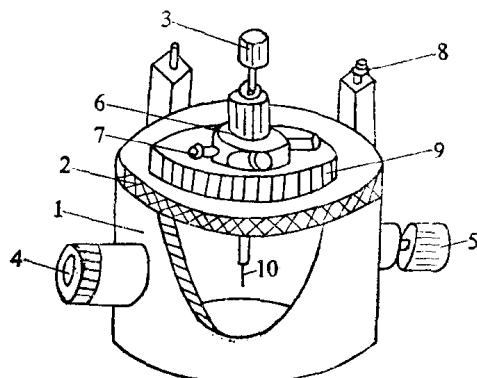


图 2-1 常用德拜相机示意图

1—相机机体; 2—机盖; 3—试样架; 4—光阑; 5—承光管; 6—调中装置; 7—调中螺钉; 8—马达连接器; 9—马达联动齿轮; 10—试样

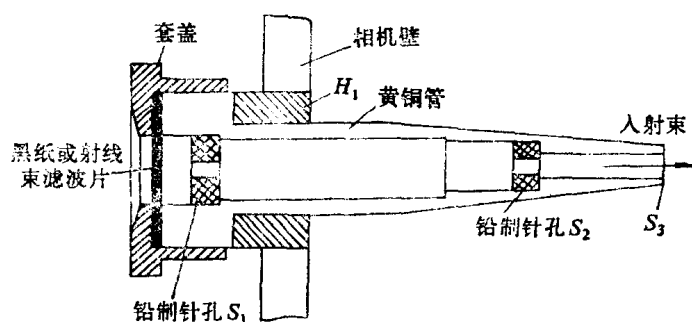


图 2-2 常用光阑示意图

2.2.1 光阑

光阑的主要功能在于通过它的光孔系列对发散X射线实行准直,使其接近平行入射。对焦点为 $1 \times 10\text{mm}$ 、取出角为 $6 \sim 7^\circ$ 的常用X射线管,一般采用如图2-2所示的三孔光阑(应该指出,许多相机的滤波片常常置于光阑之前,在光阑前也不另加黑纸)。图中 S_1 、 S_2 为限光孔。它们的作用是为控制入射线的尺寸、位置及平行度,其直径一般在 $0.2 \sim 1.2\text{mm}$ 之间。光孔 S_3 的作用在于遮挡由限光孔 S_2 所产生的寄生散射,故其孔径应恰好使平行光束完全通过且不与其相接触。

光阑的另一功能是防止相机中空气对入射X射线散射。为此,光阑末端(相对入射束方向而言)应尽可能逼近试样。但逼近试样将增大高角衍射记录盲区,故设计光阑时要两者兼顾,并使光阑末端外形尺寸尽可能小些,做成收敛的圆锥形。

2.2.2 承光管

图2-3是承光管示意图。在承光管末端装有能强烈吸收X射线的铅玻璃，以确保操作人员安全。在铅玻璃前面装一荧光屏，以显示入射束与试样相对位置。承光管除用以对光之外，还有防止空气散射之功能。承光管前端因遮挡衍射线，故能产生低角记录盲区。设计要

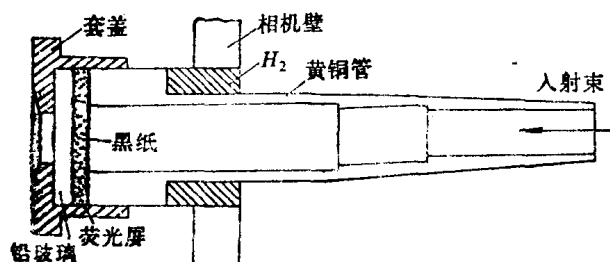


图 2-3 承光管结构示意图

求盲区范围不得影响低指数晶面衍射，故承管前端至试样距离应远远大于光阑末端至试样的距离。

2.3 多晶体X射线照相的基本步骤

2.3.1 试样制备

2.3.1.1 粉末制备 多晶体晶粒度在 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ cm范围是获得连续、锋锐、高质量衍射图相的基本条件。为此，同时也为制样方便，在分析多晶材料时，通常先将块状材料制成粉末。对脆性物质，只要将其敲碎，用玛瑙或瓷质乳钵研细，经250~325目筛孔筛取即可。对于非脆性材料，如金属及合金，则需用锉刀锉成锉屑，经研磨筛取后再经真空或保护气氛下退火方可取用。当多晶样品含两相以上组分时，必须使全部样品通过筛孔，以免舍弃脆性较差的相分，使分析结果失真。

衍射线是否连续、锐峰还与试样是否转动及晶体对称性有关。当晶体对称性较高且连续转动时，晶粒度即使较大，亦能获得连续衍射线。如对方晶系晶体，仅用200目筛孔筛取即可获得满意的衍射图相。

2.3.1.2 粉末成型 粉末成型大都是将其制成直径为0.5~0.3mm（精确测定要求小于0.5mm）、长约10mm的细柱。常用方法有：

(1) 在玻璃细丝（直径小于0.3mm）上涂一薄层粘结剂（如胶水等），令其在粉末中滚动，直至形成符合要求的柱状试样。涂胶时注意一次不宜过多。制成的试样要均匀致密，操作时切忌混入非待测物质。

(2) 将粉末填入对X射线吸收较弱的玻璃（以硼酸锂玻璃为最佳）、醋酸或硝酸纤维、石英以及其它有机物质制成的细管中。其中由石英细管制成的试样可用于高温摄影。

(3) 将用胶水调和的粉末填入细金属管中，随后用金属丝将其推出2~3mm（太长易变形）作为摄影试样。其余部分作为试样支柱装在试样架上。

当然，如多晶金属丝的直径、晶粒度满足摄影要求，亦可直接选作试样。但要注意因冷加工形成的择优取向将导致衍射线的不连续性。

本实验所用试样由方法(1) 制成。

2.3.2 试样调中

试样调中的目的是使试样与相机轴线重合。具体作法是将试样插入与机盖连接的试样架3 下端有胶泥的支杆上,随后转动试样架,观察试样。当试样无显著摆动时,将光阑及承光管从相机机身上取下并盖好机盖,将放大镜插入安装光阑的光孔,对着亮光,先令试样架沿相机轴线滑动使试样落入放大镜观察视野,随后边旋动调中螺钉,边转动试样,反反复复直至试样转动时在放大镜的中心线处无明显摆动为止。

2.3.3 底片安装

为缩短摄影时间,一般X射线照相大都选用X射线专用双面乳胶底片。底片剪裁由相机尺寸,入射光孔与出射光孔位置及底片安装方式(不同测试目的要求不同安装方式)决定。对常用德拜相机,一般将底片裁成带有双孔或单孔的长条形状(见图2-4)。安装时应将底片紧靠相机内壁,使其落入机体底部浅槽中并用压紧装置紧固。走出暗室前,切记盖好机盖、旋紧光阑、承光管。

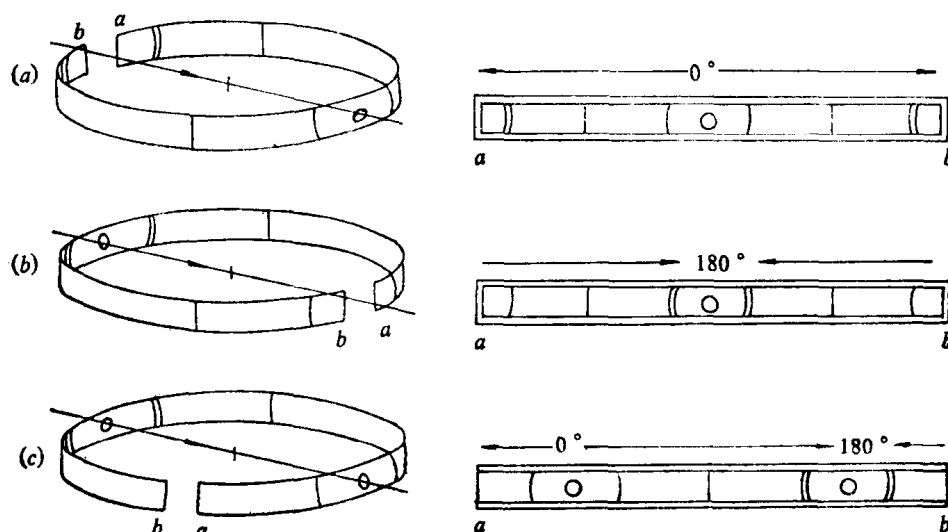


图 2-4 底片安装方式示意图

底片安装方式因其在相机内开口位置不同分为正装法、反装法和不对称装法。图2-4中(a)为正装法, (b)为反装法, (c)为不对称装法。左图中箭头所指方向为入射束方向。

2.3.3.1 正装法 此法底片中心孔处于安放承光管位置, 而开口位于光阑两侧。衍射角 2θ 自底片中心向两侧增大。正装法可充分记录低指数晶面族衍射图相, 故常用于物质鉴定和物相分析。

2.3.3.2 反装法 反装法又称背反射法。此法与正装法相反, 底片中心孔处于安放光阑位置, 而开口则位于承光管两侧。衍射角 2θ 自底片两侧向中心逐渐增大。反装法可充分记录高指数晶面族衍射图相, 故常用于点阵常数测定, 因为大 θ 角具有较高精确度。

2.3.3.3 不对称装法 此法底片挖有两个孔洞, 并分别位于光阑和承光管处, 开口位于光阑和承光管之间。不对称装法最大优点是能从底片的衍射线条位置相互关系测算底片实际周长(即有效周长)。用底片周长替代相机半径可避免计算时因底片伸缩、相机半径不准所造

成的误差。故此法常用于点阵常数精确测定。由于此法既能充分记录低角衍射，又能充分记录高角衍射，同时具有正装法和反装法的特点，故德拜照相实际应用大都采用不对称装法。本实验即采用此种安装方式。

2.3.4 选靶

选靶就是使金属阳极 K_{α} 辐射尽可能避开摄照试样所含元素 K 系激发限，避免或减少荧光辐射，以提高底片衬度。具体作法是令：

(1) $Z_{\text{靶}} \leq Z_{\text{样}} + 1$ 或

(2) $Z_{\text{靶}} \gg Z_{\text{样}}$

式中 $Z_{\text{靶}}$ 为阳极金属原子序数， $Z_{\text{样}}$ 为试样原子序数。

在实际应用时究竟采用何种选靶方式要根据试样原子序数的大小和组成而定。对单一元素试样当原子序数 $Z_{\text{样}} > 23$ 时，一般采用方式(1)。因为采用方式(2) $Z_{\text{靶}}$ 太大，非相干散射严重。当 $Z_{\text{样}} < 23$ 时，则应按方式(2)选靶。因为 $Z_{\text{样}}$ 较小，采用方式(2)非相干散射和荧光辐射相对较小(况且 $Z_{\text{靶}}$ 过小的金属因诸多原因也不宜制成阳极靶)。在分析多元素试样时，要根据多元素原子序数综合考虑。如对含有Al($Z=13$)、Fe($Z=26$)、Mo($Z=42$)、Ag($Z=47$)、W($Z=74$)的试样进行分析时，可选择Mo靶、Fe靶或Co靶。选Mo靶对Mo、Ag、W满足方式(1)，对Fe、Al而言则满足方式(2)。选用Fe靶或Co靶，对Fe、Mo、Ag、W符合方式(1)，对Al而言则符合方式(2)。此种选靶方式虽有荧光辐射，但强度较弱，况且舍此也别无它法。

2.3.5 选择滤波片

阳极靶辐射的X射线含有 K_{α} 和 K_{β} 标识谱，在照射试样时，每一晶面族同时产生两套衍射花样，对分析工作十分不便，去除 K_{β} 的措施称为滤波，其作法是根据阳极金属 K_{β} 波长选择合适的金属及金属氧化物，当 K_{β} 通过这些金属及金属氧化物时，能恰好激发其 K 系辐射被强烈吸收，而 K_{α} 则不能激发 K 系辐射，强度损失很少，从而达到滤波效果。具体选择是：

当 $Z_{\text{靶}} < 40$ 时， $Z_{\text{滤}} = Z_{\text{靶}} - 1$ ，

当 $Z_{\text{靶}} > 40$ 时， $Z_{\text{滤}} = Z_{\text{靶}} - 2$ ，

式中 $Z_{\text{滤}}$ 为滤波片材料的原子序数。

2.3.6 对光

将相机光阑一侧旋入X射线分析仪窗口前固定装置，旋紧固定螺钉，启动X射线分析仪(调节管电压超过其激发电压即可。电压过高对操作人员不利)，观察承光管末端荧光屏上有无亮斑，若无亮斑，可反复调整相机底座之下或导轨上的调节螺钉，直至出现明亮光斑并且试样因吸收X射线所成的暗黑线条恰在光斑中央为止。

2.3.7 确定摄照条件

确定摄照条件即确定管电压(V)，管电流(i)及摄照时间。管电压必须高于靶材 K 系激发电压(V_K)。管电压越高， K_{α} 标识谱强度 $I_{\text{标}}$ 越大，但连续谱强度 $I_{\text{连}}$ 也随之增大。根据公式

$$\frac{I_{\text{标}}}{I_{\text{连}}} = C \frac{i \left(\frac{V}{V_K} - 1 \right)^{1.5}}{Z_{\text{靶}} V_K^{0.5} \left(\frac{V}{V_K} \right)^2}$$

可以算出，当 $V = (3 \sim 5) V_K$ 时， $I_{\text{标}}/I_{\text{连}}$ 最大，由此可确定管电压最佳取值范围。

管电压一经确定，可根据所用X射线管最大功率确定管电流。如选用Cu靶，查表可知其

$V_K = 8.86\text{kV}$, 最大功率为 2kW 。当 V 取 35kV 或 40kV 时, 最大管电流 i 可取 57mA 或 40mA 。实际操作时要考虑X射管安全使用, 需对上述电流乘以 $0.5 \sim 0.8$ 的安全系数。

确定摄影时间远比确定 V 、 i 困难, 因为没有确定摄影时间的计算公式可供依从。影响摄影时间的因素很多, 它除受 V 、 i 影响外, 还受X射线焦点、取出角、相机半径、光阑光孔、底片类型、试样尺寸及特性等诸多因素的影响。故在实际工作中只能综合考虑各种因素凭经验选定。如本实验采用 57.3mm 半径相机、光阑光孔适中、双面乳胶底片, 在未经滤波情况下分析金属试样时, 用强窗口摄影 $30 \sim 40\text{min}$, 弱窗口摄影 $60 \sim 80\text{min}$ 即可获得良好的结果。

2.3.8 洗相

2.3.8.1 洗相前的准备 这里所说的准备工作主要是指对显影液、定影液分类及其效能的确认。当仅凭标签无法辨别何为显影液, 何为定影液时, 应根据碱性显影液具有滑润感和特殊气味, 而酸性定影液无此特征的情况加以确认。对陈旧显影液和定影液则需用试纸检查它们的酸、碱性反应, 以免采用变质或失效溶液。

2.3.8.2 显影 显影时要一次将底片浸入显影液并用夹子夹持底片在溶液中上下移动数次, 以防底片附着气泡。随后还需每隔半分钟将底片在溶液中摆动或移动一次, 以保持显影均匀。确定显影时间如同确定照相时间一样困难, 因为它受底片特性、显影温度以及前序工作中诸多因素的影响。经验证明, 不管影响因素如何变化, 只要底片在红灯下可以观察到明显可见的线条时, 则可判定显影时间已基本充分。一般需要 $4 \sim 5\text{min}$ 即可。

2.3.8.3 定影 定影前首先应将经过显影的底片用水冲洗 1min 或在含醋酸停显液中漂洗 30s 以防底片附着的显影液与定影液中和。底片浸入定影液时要摇动一至二次, 使化学物质能均匀作用。定影时间一般不少于 15min , 对多次使用的定影液, 定影时间应适当延长。

2.3.8.4 冲洗和干燥 定影后的底片在流动水槽中冲洗 20min 即可。在气温较高时底片不可在水中长久滞留, 以免乳胶软化。取出底片时需用纤维海绵擦去底片上的水, 随后将其挂在干燥清洁的空气中晾干备用。

2.4 实验报告要求

- (1) 粉末照相应该注意哪些事项?
- (2) 存在什么问题?
- (3) 有何体会?

3. 立方晶系粉末法X射线衍射图谱的解释

3.1 目的

掌握立方晶系粉末法衍射图谱指数标定方法并熟悉晶面间距及晶格常数数值的测定。

3.2 原理

对立方晶系，面间距与晶格常数之间的关系为： $d = a / \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}$ 。由布拉格公式 $2d \sin \theta = \lambda$ 可得：

$$\sin^2 \theta_i = \frac{\lambda^2}{4a^2} (H^2 + K^2 + L^2)_i$$

因此 $\sin^2 \theta_i$ 的连比等于 $(H^2 + K^2 + L^2)_i$ 的连比，即： $\sin^2 \theta_1 : \sin^2 \theta_2 : \sin^2 \theta_3 : \dots = (H^2 + K^2 + L^2)_1 : (H^2 + K^2 + L^2)_2 : (H^2 + K^2 + L^2)_3 : \dots$

对于立方晶系各晶格类型 $(H^2 + K^2 + L^2)_i$ 连比的数值不同(具体比值在本实验有关部分给出)。 $\sin^2 \theta_i$ 的数值可由衍射图谱的计算中得出。两组连比数值对比就可确定立方系晶体的晶格类型并标注其衍射线的指数，随后就可计算出晶格常数。

3.3 实验步骤

实验布置及所得胶片的示意图如图3-1所示。

(1) 区分前、后反射区：在底片孔洞周围有黑晕者为前反射区(这一黑晕是由连续谱的短波部分造成的)，在孔洞周围有刚好分开的双线者为后反射区(这一双线是由构成 K_{α} 辐射的 K_{α_1} 和 K_{α_2} 两种不同波长的辐射所给出的)。

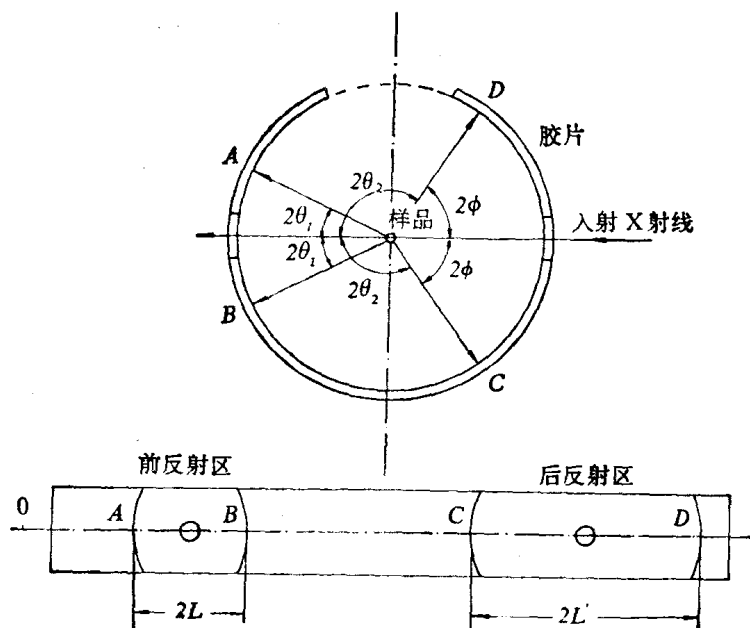


图 3-1 实验布置以及所获得的衍射线对

(2) 衍射线对编号：将胶片上两孔洞之间的各衍射线自前反射区至后反射区（在图3-2A中为自左向右）依次编上1、2、3、……等序号。并将与这些衍射线所对应之衍射线依次编上1'、2'、3'、……等序号。

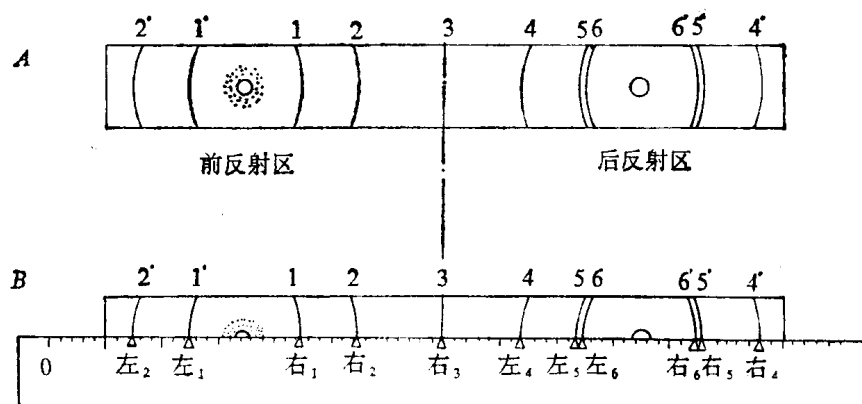


图 3-2 衍射线对编号及衍射线对间距的测量

(3) 测量衍射线的强度：在本实验中，衍射线的强度在分析过程中仅作为一个参考因素，因此采用目测方法将衍射线对的强度分为五个等级，即：VS(很强)、S(强)、M(中)、W(弱)、VW(很弱)。

(4) 确定各衍射线之中点联结线及测量原点：将米尺压在各衍射弧线之中点联结线上，这一工作由目测手工完成，因而是相当近似的(见图3-2B)。此时米尺的零点应位于胶片左侧(前反射区一侧)不远处。就以米尺的零点做为测量原点。

(5) 测量衍射线对间距 $2L$ (对前反射线)和 $2L'$ (对后反射线)：可直接从胶片上逐次测量各衍射线对之间的 $2L$ 或 $2L'$ 值。但在测量中取统一的测量原点可减少测量误差。对各衍射线对都可测量出 $0_{右}$ 和 $0_{左}$ 的数值(见图3-2B)。对前反射线 $0_{右} - 0_{左} = 2L$ 。对后反射线 $0_{右} - 0_{左} = 2L'$ (见图3-1)。图3-2中的衍射线3近似为直线状，这是由于它的 2θ 角近似等于 90° ，将它看成前反射线或后反射线都可以。除此以外，在胶片上没有衍射线3'，这是由于胶片的长度不够所致。衍射线3'的位置可由衍射线对的对称关系得出。右₃到右₂的距离与左₃到左₂的距离相等，由此可求出衍射线对3-3'的 $2L$ 数值。若将3-3'当做后反射线对待，则可利用左₃到左₄的距离等于右₃到右₄的距离相等这一事实找出3-3'衍射线对的 $2L'$ 数值。

(6) 计算有效圆周长 S ：多数粉末相机内壁的圆周长等于180mm，在拍摄X射线粉末图谱时，胶片紧贴相机内壁。在后边计算布拉格角 θ 时需使用相机内壁圆周长及 $2L$ (或 $2L'$)等数值。但 $2L$ (或 $2L'$)是从胶片上测量的，胶片在冲洗过程中是缩了水的，而相机内壁圆周长是没有缩水的，这给计算带来系统误差。在采用本实验的不对称装胶片方法时，可从胶片上的衍射线计算出相机内壁圆周的有效长度，即相当于缩了水的相机内壁圆周长，这就提高了计算精度。

由图3-1可知，相机内壁有效圆周长 $S = AB + BC + CD + DA$ ， DA 的数值无法在胶片上测出，但 $DA = BC$ ，由此得： $S = AB + 2BC + CD$ 。又有： $AB = 0B - 0A$ ， $CD = 0D - 0C$ ， $BC = 0C - 0B$ ，因此：

$$S = (0D + 0C) - (0B + 0A)$$