

971271

TG115.23  
4049

● 高等学校教学用书 ●

# X 射线衍射 实验方法



GAODENG XUEXIAO JIAXUE YONGSHU



15.23  
9

冶金工业出版社

高等学校教学用书

# X射线衍射实验方法

中南工业大学 李树棠 主编

冶金工业出版社

(京)新登字 036 号

高等学校教学用书

**X射线衍射实验方法**

中南工业大学 李树棠 主编

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街莱佛士大厦北楼30号)

新华书店总店科技发行所发行

河北省阜城县印刷厂印刷

787×1092 1/16 印张 8.75 字数 202 千字

1993年10月第一版 1993年10月第一次印刷

印数 1~2300册

ISBN 7-5024 1222-0

TP·287 (课) 定价4.30元

## 前 言

本书是与“晶体X射线衍射学基础”教材配套使用的实验指导书。它既可作为本科大学生，也可以作为硕士研究生的实验指导书，同时对工厂实验室也具有参考价值。

在内容选取上，与基本教材相呼应，从诸多方法中选取典型的常用的实验方法。很显然，对于某一个专业不可能全部作完这些实验，所以本书的选材是兼顾不同的院校和专业，不同层次的学生对本课程的需要，授课教师可根据各自的需要从中选用，组成多种教学方案。

在编写上，以实际测试程序为序。每个实验方法中都包含有：实验方法的基本原理，实用计算公式，实验条件的选择，原始数据的测量和数据处理，测试结果和测算实例等内容，以便读者能正确地选定实验条件和掌握测试技术，并可借助于测算实例来验证自己的测试结果，阅读后能独立地动手作实验。

本书的第1、5、6章由马柳菴编写，第2、3、4、8、9章由李树棠编写，第7章由成钧编写，第10章由李树棠和曹建编写，刘丹敏、朱建海和李军分别参加了第4、8、9、10章的部分测试工作。全书由李树棠主编。

由于编者的水平有限，书中可能还存在不少缺点和错误，诚恳地希望广大读者批评指正。

编者 1992年4月1日

EAC57/103

# 目 录

<b>1 多晶衍射的照相方法</b> .....	1
1.1 粉末法成相原理 .....	1
1.2 德拜相机 .....	1
1.3 粉末试样的制备 .....	3
1.4 试样的安装与调整 .....	3
1.5 底片的安装 .....	4
1.6 实验条件的选定 .....	5
1.7 底片的处理 .....	6
1.8 衍射花样的测量和计算 .....	6
1.9 衍射花样的指数标定 .....	9
1.10 测算实例 .....	13
<b>2 X射线衍射仪实验测试方法</b> .....	16
2.1 衍射仪的基本组成及工作原理 .....	16
2.2 衍射仪技术参数的调试和测定 .....	20
2.3 计数测量方法及测量参数的选定 .....	28
<b>3 定性相分析</b> .....	33
3.1 基本原理 .....	33
3.2 PDF卡片及其索引 .....	33
3.3 定性相分析的一般程序 .....	35
3.4 相分析实例 .....	36
3.5 计算机自动检索 .....	40
<b>4 定量相分析</b> .....	44
4.1 基本原理 .....	44
4.2 内标法 .....	45
4.3 $K$ 值法(基体冲洗法) .....	46
4.4 绝热法 .....	47
4.5 直接对比法 .....	49
4.6 无标样法 .....	51
<b>5 点阵常数的精确测定</b> .....	56
5.1 基本原理 .....	56
5.2 德拜照相法 .....	57
5.3 衍射仪法 .....	62
<b>6 单晶体取向测定</b> .....	66
6.1 劳厄照相法 .....	66
6.2 衍射仪法 .....	74

7	织构的测定	77
7.1	极图的测绘方法	77
7.2	反极图的测绘方法	82
7.3	织构的取向分布函数	87
8	宏观内应力的测定	93
8.1	基本原理	93
8.2	测试方法及步骤	94
8.3	测算实例	97
9	晶格畸变和晶块尺寸的测定	99
9.1	傅里叶变换方法	99
9.2	近似函数方法	108
10	非晶态材料结构径向分布函数的测定	114
10.1	非晶态结构的原子分布函数	114
10.2	非晶态的结构参数	115
10.3	衍射强度测量	116
10.4	数据处理	116
10.5	原子分布函数的计算	119
10.6	绘制原子分布函数图及测定非晶态结构参数	120
10.7	计算机程序	121
10.8	测算实例	129

# 1 多晶衍射的照相方法

多晶衍射照相法，又称粉末法。它是X射线衍射分析中一种最基本的实验技术。该方法采用标识X射线作辐射源；试样多为粉末态，亦可采用多晶块、棒及丝等；用照相方法摄取衍射花样。

## 1.1 粉末法成相原理

用于粉末照相的试样，是由数目极多的细小晶粒组成的；这些晶粒的取向杂乱无章。于是，各晶粒中面间距为 $d$ 的等同晶面族 $\{HKL\}$ ，将沿空间任意方向取向。根据倒易点阵概念， $\{HKL\}$ 晶面族的倒易矢量将分布于整个倒易空间；相应的倒易阵点将均匀分布于半径为 $1/d$ 的倒易球面上；各类等同晶面族的倒易阵点均匀分布于以倒易点阵原点 $O$ 为中心的同心倒易球面上。根据厄瓦尔德作图原理，这些倒易球与半径为 $1/\lambda$ 的反射球相交，其交线为一系列垂直于入射线的圆（图1-1）；衍射方向是自 $C$ 点向这些圆周各点的连线方向，它们构成以入射线为轴的共顶衍射圆锥。摄影时，若采用垂直于入射线的平面底片，将获得一系列的同心圆——衍射环（图1-2）；若采用圆筒形底片，则产生一系列弧线。它们是衍射环的一部分（图1-3）。这些弧线又叫德拜线。

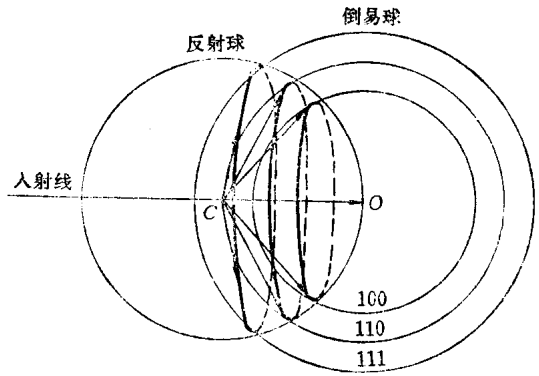


图 1-1 粉末法成相原理

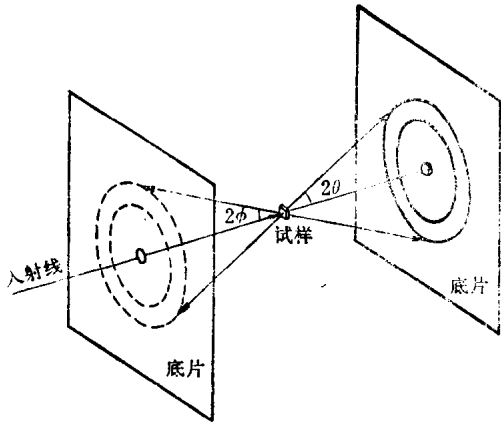


图 1-2 平面底片摄影示意图

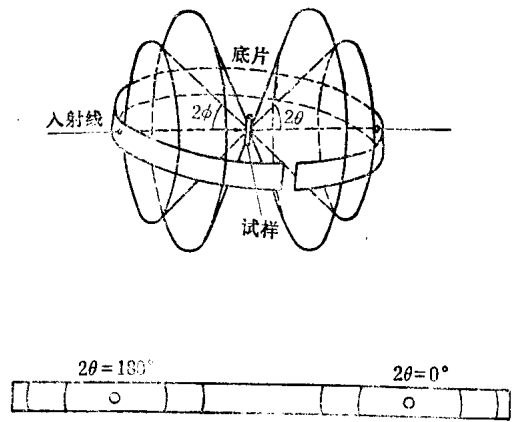


图 1-3 圆筒底片摄影示意图

## 1.2 德拜相机

德拜相机是按图1-3所示的衍射几何设计的。图1-4和图1-5分别为德拜相机的外观照片和剖面示意图。



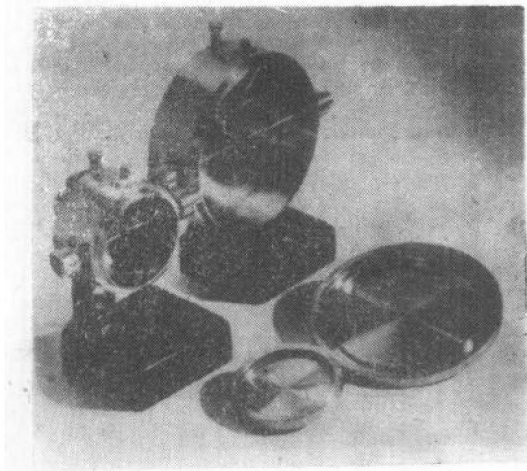


图 1-4 德拜相机外观图

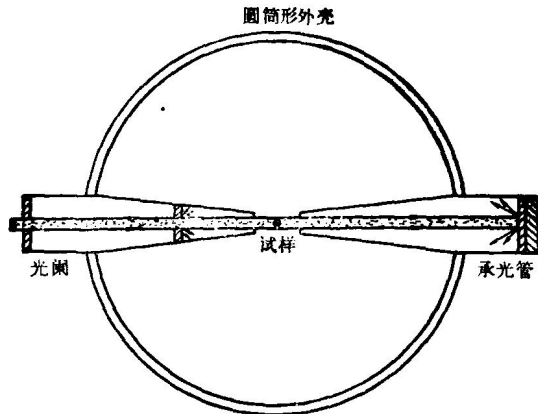


图 1-5 德拜相机剖面示意图

德拜相机的基本组成包括：圆筒形外壳、试样架、光阑和承光管。要求内壁光滑，半径准确。

德拜相机直径一般为57.3mm和114.6mm。选择这样的规格有如下优点：底片上每1mm长度恰好分别对应于 $2^\circ$ 和 $1^\circ$ 的圆心角，从而使衍射花样的计算简化。

试样架安置在相机的中心轴线上，并带有专门的调整装置，用来调整试样位置，使其轴线与相机轴线重合。

光阑的主要作用是限制入射线的不平行度，固定入射线的束径和位置。图1-6(a)是准直管光阑的构造示意图。内有两个限光孔： $S_1$ 和 $S_2$ ，出口处为第三限光孔 $S_3$ 。 $S_1$ 和 $S_2$ 的作用是限制入射线束径大小、位置以及平行度， $S_3$ 的作用是吸收由 $S_2$ 所产生的寄生散射，它的尺寸应稍大于通过 $S_1$ 和 $S_2$ 的主光束之横截面积，以防再次产生寄生散射。限光孔越细，则摄得的德拜线条越细，衍射花样的质量越高。但另一方面，所需曝光时间将随着限光孔尺寸的减小而延长。所以，应根据实际情况，选择合适的限光孔尺寸。

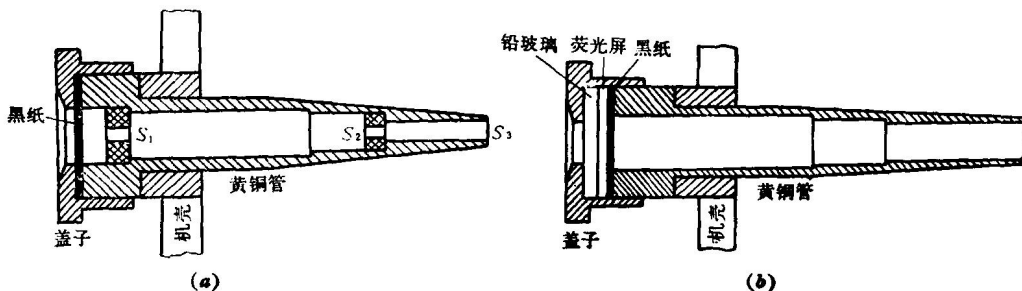


图 1-6 准直管光阑(a)和承光管(b)

图1-6(b)是承光管示意图。在其头部装有铅玻璃，铅玻璃前方装有一荧光片。调整相机时，可以透过铅玻璃观察显于荧光屏上的入射线和试样阴影的相对位置。铅玻璃对X射线有较强的吸收作用，可以确保操作人员的安全。



### 1.3 粉末试样的制备

一张好的德拜照片，应该是在清晰的背底上叠加着强度均匀、轮廓分明的衍射线，而衍射线的形态是由试样的内部结构状态决定的。若晶粒过大，将因参与衍射的晶粒数目太少而导致线条不连续（出现“麻点”）；若晶粒太小或存在微观应力，将因晶体的不完整性，或晶面弯曲等，致使衍射线变宽。上述现象都将影响测量的准确性。

由块状物质制备粉末的基本程序是：对非脆性材料，用锉刀将块样锉成粉末，再将粉末置于真空炉内或保护性气氛中退火，以消除微观应力，最后，经250~325目的粉末筛进行筛选，选取粒度适中的粉末。对于脆性材料，可以先敲碎，然后用研钵研磨成粉末。当材料中含有两个以上的相组分时，必须让全部粉末通过所需要的筛孔后，再取粒度适中的粉末搅拌均匀，制取试样。决不能丢弃粗粉而仅取先通过筛孔的细粉来制样。这是因为较脆的相容易磨细。故先通过筛孔，其余的相极少或尚未通过筛孔。这样，细粉的相含量与原合金的不同，使分析结果存在较大的人为误差。

将处理好的粉末制取圆柱状试样。圆柱直径为0.3~0.8mm，视测试目的而定，长约8~10mm。主要制备方法有：

(1) 将粉末附着在粘有胶液的玻璃丝（最好是硼酸锂铍玻璃丝）上；

(2) 将粉末填充于由硼酸锂铍玻璃（或醋酸纤维、硝酸纤维、石英等）制成的毛细管中。其中，石英毛细管可用于高温照相。胶管还可以用简易方法制取：将废旧乒乓球或去药面的废胶片剪碎，溶于丙酮中，搅拌均匀，放置数小时后即可使用。取一段光滑、准直的漆包线，将其一端浸入上述溶液约8~10mm深，然后缓慢提取，晾干后，将其放置玻璃板上，用小玻璃棒在粘胶段均匀施力，使胶管脱离漆包铜线。用手指将其慢慢推出约6mm，再装入粉末。装满后，在前端封口；在后端亦须粘上胶水，使胶管固定。最后，剪下试样。

(3) 将金属丝直接制成直径合适的试样。但丝材往往具有择优取向，致使衍射线不连续，不宜于精确测量。

### 1.4 试样的安装与调整

对安装试样的要求是：圆柱试样轴线与相机轴线重合（图1-7）。先用橡胶泥固定于试样架上，并用镊子扶正，使试样轴线大致与相机轴线重合。取下光阑，插入放大镜；并取下承光管。对着亮处或光源进行观察。转动试样架，借助于调节螺丝5，将试样调至放大镜视野中央。将调节螺丝提起，再转动试样架，观察试样位置。如此反复调整，直至试样位置不因试样架的转动而变化为止。

试样安装好后，要进行对光操作。对光的目的是使准直管轴线与入射线主光束方向一致。相机所依附的支架具有多个自由度：平行于X射线管轴线上、下平移；绕X射线管轴线的转动；相对于水平轴的倾动。对光时，先直接观察，将相机置于适当位置；然后打开X射线管套窗口，利用上述自由度开始调节。根据承光管内荧光屏上出现的X射线光斑变化情况，判断对光效果。当光斑又大又亮时，说明相机所处位置和角度合适。荧光中央的影像是试样的影子，理想状态是试样阴影居于光斑正中。

## 1.5 底片的安装

用于X射线摄影的胶片，其双面涂有溴化银乳胶，具有较大的感光速度和反差，它对普通光线也很敏感，所以必须在安全灯下操作。对胶片挤压、弯曲和摩擦等，可造成应力感光，所以，操作时应十分小心。

根据相机规格裁下胶片，并用专门的打孔机打孔。将胶片紧贴相机内壁，并用压紧螺丝将胶片卡住。插上光阑和承光管，盖上相机盖。为了避免留下指纹或刻痕，应将胶片连同内层包装纸一起裁剪；操作时，应拿胶片的两条边或犄角。

根据不同的分析目的，安装胶片的方式有三种（图1-8）：

(1) 正装法，如图1-8(a)所示，底片中心是安放承光管的位置，开口在光阑两侧。衍射角 $2\theta$ 从底片中心向两端逐渐增加。此方式常应用于物相分析工作中。

(2) 反装法，如图1-8(b)所示，底片中心是安放光阑的位置，开口在承光管的两侧。衍射角 $2\theta$ 从底片中心向两端逐渐减小。此方式常应用于点阵参数的测定。

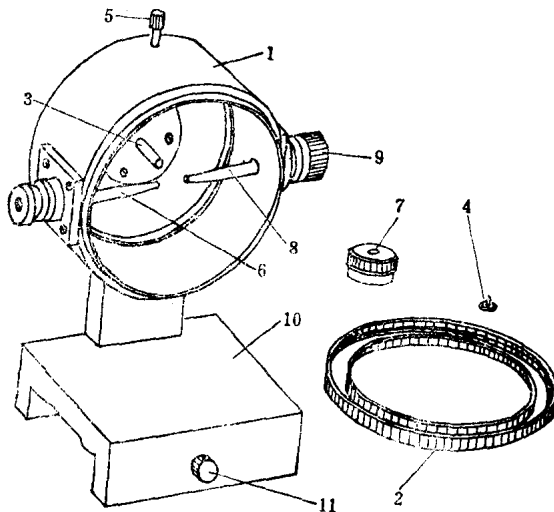


图 1-7 ZF 57.3-1 型德拜相机

1—机身；2—盖；3—样品架；4—样品座；5—调节螺杆；6—光阑；7—镜头罩；8—吸收锥；9—荧光屏；10—相机座；11—固定螺丝

底片中心是安放光阑的位置，开口在承光管的两侧。衍射角 $2\theta$ 从底片中心向两端逐渐减小。此方式常应用于点阵参数的测定。

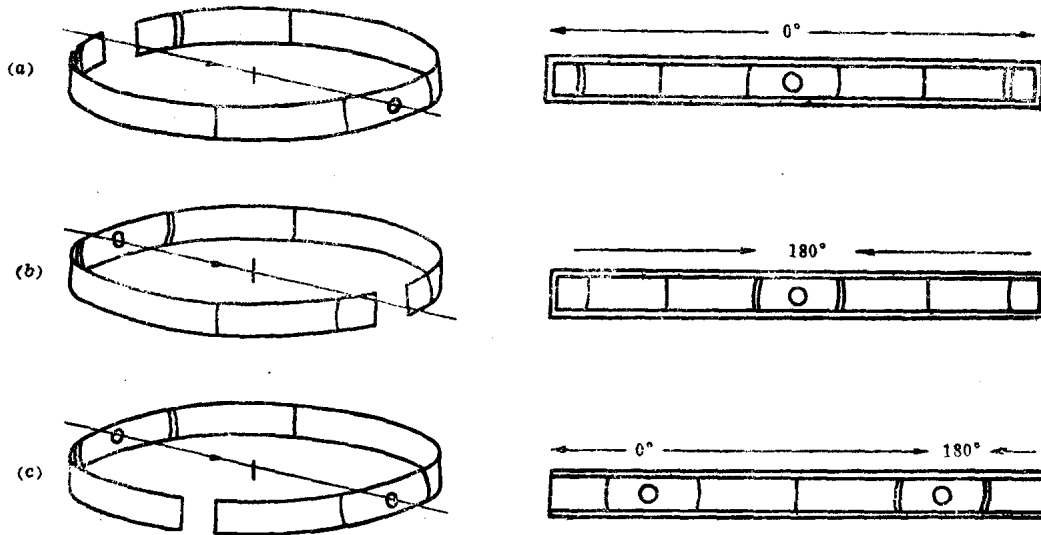


图 1-8 胶片安装方式

(a) 正装法；(b) 反装法；(c) 不对称装法

(3) 不对称装法，如图1-8(c)所示，底片上冲有两个孔，分别对应着光阑和承光管的位置。可以纪录 $2\theta$ 由 $0\sim 180^\circ$ 的所有衍射线。是纪录粉末衍射全图的标准方法；在精密测定点阵参数中有独特的优越性。

## 1.6 实验条件的选定

### 1.6.1 X射线管阳极靶的选定

阳极靶辐射波长选择的依据主要是试样的元素、晶体结构以及衍射信息的服务目的。

(1) 要防止试样产生较强的荧光辐射,从而使底背景趋于透明。所选用的标识X射线波长应稍大于试样元素的吸收限;或者波长大大小于元素吸收限。

(2) 参考晶胞大小进行选择。例如,根据厄瓦尔德作图,对于小尺寸的晶胞, $\{HKL\}$ 倒易球较大,须采用较短波长的辐射,即较大的反射球,来增加反射机会。相反地,大尺寸晶胞构成的物质,宜采用波长较长的辐射。

(3) 对某些特殊分析工作,还须作进一步考虑。例如,在精确测定点阵参数时,极为重要的问题是必须在 $60^\circ$ ,甚至 $80^\circ$ 以上的布拉格角( $\theta$ )区获得多条德拜线。为此,可以根据点阵参数非精确值,查阅资料确定;或用布拉格方程计算,选用合适的波长。又如,在物相分析工作中,希望衍射花样中包含较多的衍射线,此时,采用较短波长的X射线为宜。

### 1.6.2 滤波片

为了消除 $K_\beta$ 辐射,在X射线管与试样之间要安装滤波片。其材料根据阳极靶元素来确定。对于常用的X射线管,滤波片的原子序数 $Z_{\text{滤片}}$ 比阳极靶的原子序数 $Z_{\text{靶}}$ 小1或2。当 $Z_{\text{靶}} < 40$ 时, $Z_{\text{滤片}} = Z_{\text{靶}} - 1$ ;当 $Z_{\text{靶}} > 40$ 时, $Z_{\text{滤片}} = Z_{\text{靶}} - 2$ 。常用的滤波片数据列于表1-1。

表 1-1 常用的滤波片数据

阳极靶元素	原子序数	$K_\alpha$ 波长 Å	$K_\beta$ 波长 Å	滤 波 片				
				材 料	原子序数	$\lambda_K, \text{Å}$	厚度 <sup>①</sup> , mm	$I/I_0 (K_\alpha)$
Cr	24	2.2909	2.0848	V	23	2.2690	0.016	0.50
Fe	26	1.9373	1.7565	Mn	25	1.8964	0.016	0.46
Co	27	1.7902	1.6207	Fe	26	1.7429	0.018	0.44
Ni	28	1.6591	1.5001	Co	27	1.6072	0.013	0.53
Cu	29	1.5418	1.3922	Ni	28	1.4869	0.021	0.40
Mo	42	0.7107	0.6323	Zr	40	0.6888	0.108	0.31
Ag	47	0.5609	0.4970	Rh	45	0.5338	0.079	0.29

①滤波后,  $K_\beta/K_\alpha$ 的强度比为1/600。

### 1.6.3 管电压

为获得高质量的 $K_\alpha$ 标识谱线强度,即获得最大的 $K_\alpha$ 标识谱线强度与对应的连续谱强度比,应取管电压为 $K$ 系激发电压的3~5倍。常用的阳极靶 $K$ 系标识谱线的波长、激发电压和工作电压列于表1-2。

### 1.6.4 管电流

管电流要根据X射线管的额定功率和所选定的管电压来确定。为了安全起见,通常对长时连续工作而言,X射线管的实际输出功率应为额定功率的70%;对短时工作而言,实际输出功率可为额定功率的80%。

### 1.6.5 曝光时间

表 1-2 K系标识谱的波长、激发电压和工作电压

阳极靶元素	原子序数	$K_{\alpha_1}, \text{\AA}$	$K_{\alpha_2}, \text{\AA}$	$K_{\alpha}, \text{\AA}$	$K_{\beta}, \text{\AA}$	$\lambda_K, \text{\AA}$	$V_K, \text{kV}$	工作电压, kV
Cr	24	2.28962	2.29351	2.2909	2.08480	2.0701	5.98	20~25
Fe	26	1.93597	1.93991	1.9373	1.75653	1.7433	7.10	25~30
Co	27	1.78892	1.79278	1.7902	1.62075	1.6081	7.71	30
Ni	28	1.65784	1.66169	1.6591	1.50010	1.4880	8.29	30~35
Cu	29	1.54051	1.54433	1.5418	1.39217	1.3804	8.86	35~40
Mo	42	0.70926	0.71354	0.7107	0.63225	0.6198	20.0	50~55
Ag	47	0.56941	0.56381	0.5609	0.49701	0.4855	25.5	55~60

曝光时间的最佳值取决于多种因素。例如,样品及支持物的吸收能力;粉末填充密度;试样晶体结构;X射线波长;各元素散射因数;光阑孔径;试样大小;相机半径;光源至试样距离;X射线管焦点尺寸和相对于试样的角度;X射线管操作功率;是否采用滤波片等等。其中,有的因素是未知的,或不能控制的,所以,在综合考虑上述因素的同时,往往要凭经验或采取尝试的方法,来确定合适的曝光时间。

## 1.7 底片的处理

曝光后的胶片,须经过显影、停影、定影、冲洗和干燥处理;

(1) 显影 胶片应在生产厂家推荐的显影液中,于所推荐的时间和温度下显影。当溶液温度偏高时,则应适当缩短显影时间。浸入显影液时,应将胶片全部淹没,并上下移动数次,避免气泡附着于胶片上。然后,每隔半分钟翻动一次,以保证显影均匀。

(2) 停影 自显影液中取出的胶片,乳胶上附着有显影液。若不经处理而直接浸入定影液,将发生酸碱中和作用,致使定影效率减弱。为此,应将胶片在自来水中冲洗,或在酸性停显液中放置30s。

(3) 定影 定影的目的是除去留在胶片上未变化的溴化银,而将影像永久固存于胶片上。胶片浸入定影液时,应摆动几次,以便使化学反应均匀进行。为了保证定影效果良好,其时间至少须15min。

(4) 冲洗和干燥 胶片定影完毕后,应立即用自来水冲洗20min以上;或在静水中浸泡,并每隔约5min须换水一次。冲洗完毕,便可取出挂起,让其自然干燥。

## 1.8 衍射花样的测量和计算

### 1.8.1 衍射花样测量

#### 1.8.1.1 强度的测量

对于要求精确测定衍射线相对强度的分析工作,应采用衍射仪法。在德拜法中,其相对强度根据目测,分为若干等级;或以最强线为100,其余各线按其强弱,用百分数表示。须要注意的是:目测估计时,不但应根据德拜线的黑度,还应考虑其线宽。例如,同样的黑度,线宽者强度高。

#### 1.8.1.2 线对间距 $2L$ 的测量

测量线对间距  $2L$ ，是为了计算  $\theta$  值。测量之先，应根据德拜线曲率，在底片上作出一条对称线（图1-9）。德拜线同侧或线宽中央与对称线交点的间距，才能正确反映  $\theta$  值的大小。

根据德拜法的衍射几何，在由  $2L$  计算  $\theta$  值时，前、后反射区的公式是不相同的。所以，还应根据下列特点辨别前、后反射区：后反射区谱线较宽；高角度区往往呈现  $K_{\alpha_1}$  和

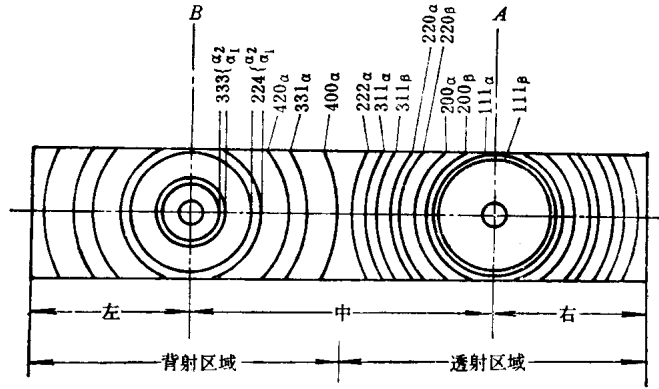


图 1-9 高纯铝德拜衍射花样，Cu-K辐射（未滤波）

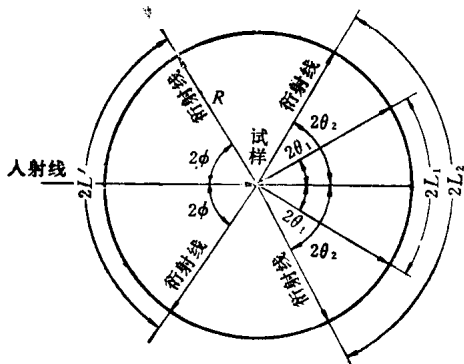


图 1-10 德拜法衍射几何

$K_{\alpha_2}$  双线结构。这一步骤，在用不对称装片法的情况下尤其不可少。

一般，可采用底片测量箱观察并测量  $2L$ ，其精确度达  $0.1\text{mm}$ 。对于高精度类型的研究工作，须采用比长仪来测量，其精确度可达  $10^{-2} \sim 10^{-3}\text{mm}$ 。

### 1.8.2 反射角和面间距的计算

图1-10表示德拜法的衍射几何。由此可以得出  $2L$  与  $\theta$  的关系式：

(1) 对于前反射区，即当  $2\theta \leq 90^\circ$  时，

$$2L = R \cdot 4\theta \quad (\text{弧度}) \quad (1-1)$$

式中  $R$  为相机半径。

当  $\theta$  以度为单位时，则

$$2L = R \cdot 4\theta \frac{2\pi}{360} = \frac{4R}{57.3} \theta$$

$$\theta = 2L \frac{57.3}{4R}$$

若相机直径为  $57.3\text{mm}$ ，则  $\theta = \frac{2L}{2}$  (1-2)

若相机直径为  $114.6\text{mm}$ ，则  $\theta = \frac{2L}{4}$  (1-3)

(2) 对于后反射区，即  $2\theta \geq 90^\circ$  时，

$$2L' = R \cdot 4\phi \frac{2\pi}{360} = \frac{4R}{57.3} (90^\circ - \theta)$$

$$\theta = 90^\circ - 2L' \frac{57.3}{4R}$$

当相机直径为57.3mm时,  $\theta = 90^\circ - \frac{2L'}{2}$  (1-4)

当相机直径为114.6mm时,  $\theta = 90^\circ - \frac{2L'}{4}$  (1-5)

### 1.8.3 衍射花样的误差校正

#### 1.8.3.1 试样吸收误差

X射线穿过物质时,其强度按指数定律衰减:  $I = I_0 e^{-\mu x}$ 。其中,  $\mu$  为物质线吸收系数,  $x$  为射线在试样中穿行距离。这种吸收效应,对衍射线的积分强度、线形和峰位都有影响。其影响程度随衍射方向而异,如图1-11所示。其中,  $r$  为圆柱试样半径,  $A(\theta)$  为吸收因子。当  $A(\theta) = 1$  时,意味着不存在吸收效应。当试样吸收强烈时,仅能散射掠过其表面的那部分能量(图1-12)。这样,衍射线变窄,各线的几何中心向高角度方向偏移。所以,吸收效应给衍射线的相对积分强度及位置带来了附加的误差,对此必须加以校正。

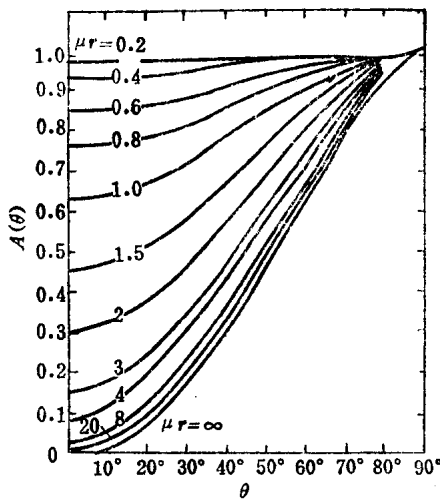


图 1-11 圆柱试样吸收因子与  $\mu r$  的关系

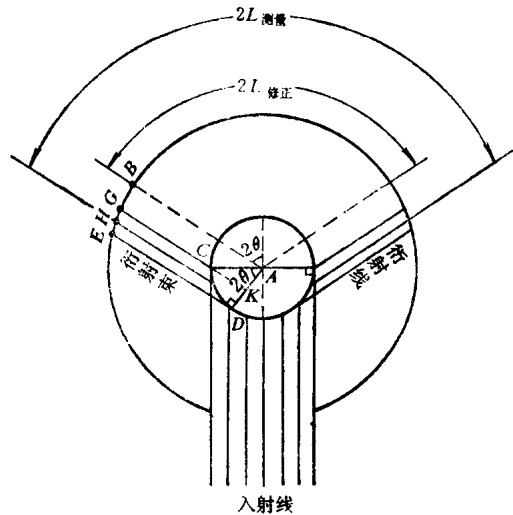


图 1-12 吸收引起的线位移

由图1-12可知,弧线几何中心的位移  $\Delta$  应为

$$\Delta = \widehat{BH} = \widehat{BE} - \frac{\widehat{GE}}{2} = \widehat{BE} - \frac{\widehat{BE} - \widehat{BG}}{2} = \frac{\widehat{BE} + \widehat{BG}}{2}$$

由于相机半径远大于试样半径  $r$ , 故

$$\begin{aligned} \widehat{BE} &\approx \widehat{AD} = r \\ \widehat{BG} &\approx \widehat{CK} = r \cos 2\theta \end{aligned}$$

所以  $\Delta = \frac{r + r \cos 2\theta}{2} = \frac{r(1 + \cos 2\theta)}{2}$

对所测得的  $2L$  应用下式进行修正:

$$2L_{修正} = 2L_{测} \pm 2\Delta = 2L_{测} \pm r(1 + \cos 2\theta) = 2L_{测} \pm 2r \cos^2 \theta \quad (1-6)$$

对于吸收不太严重的试样，可按半吸收来处理：

$$2L_{\pm} = 2L_{\mp} \pm r \cos^2 \theta \quad (1-7)$$

上述公式中的负号，对应于底片正装所得的德拜相，以及不对称装法之低角区德拜相；正号对应于底片反装所得的德拜相以及不对称装法之高角区德拜相。而公式中的 $\theta$ 由 $(2L_{\pm})$ 计算。根据 $2L_{\pm}$ 值便可算出 $\theta$ 的修正值。

### 1.8.3.2 底片伸缩及相机半径误差

相机生产厂家给出相机的直径为57.3mm或114.6mm，从而， $\theta$ 与 $2L$ 间有式(1-2)~(1-5)的关系。当相机精度不高时，运用这些关系测算出的 $\theta$ 值必然存在误差。

另一方面，底片曝光后，经过了一系列处理，必然有一个伸缩过程。这意味着，破坏了图1-10中 $2L$ 值与实际衍射圆锥张角 $4\theta$ 间的几何关系。

采用不对称装底片法，可直接测算底片的有效曲率半径，从而，可以达到消除相机半径误差和底片伸缩误差影响的目的。如图1-13所示，低角度区中心与高角度区中心间距 $T$

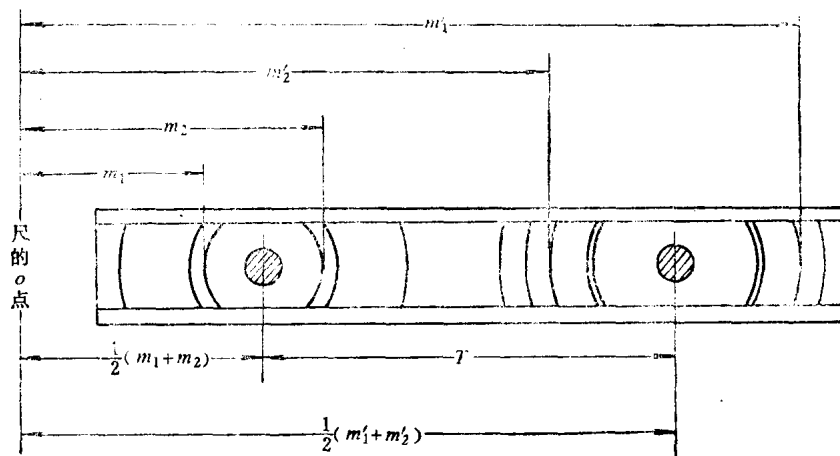


图 1-13 求德拜底片的有效周长  $T$

应等于底片有效周长的一半，即 $\pi R$ ， $T$ 所对的圆心角为 $180^\circ$ 。于是，得出下列关系：

$$\text{对于前反射区, } \frac{2L}{4\theta} = \frac{2T}{360^\circ}$$

$$\theta = \frac{90^\circ}{T} \cdot 2L \quad (1-8)$$

$$\text{对于后反射区, } \frac{2L'}{360^\circ - 4\theta} = \frac{2T}{360^\circ}$$

$$\theta = 90^\circ - \frac{90^\circ}{2T} \cdot 2L' \quad (1-9)$$

有效半周长 $T$ 的测算方法如下：在德拜相对称线上任取一点 $o$ ；在前、后反射区各取两对弧线，按图1-13中所示，量出 $m_1$ 、 $m_2$ 、 $m_1'$ 及 $m_2'$ 。则

$$T = \frac{1}{2} [(m_1' + m_2') - (m_1 + m_2)] \quad (1-10)$$

## 1.9 衍射花样的指数标定

标定衍射花样指数是物质结构分析的基本工作。在金属及合金材料研究中，经常遇



到的是立方晶系和六方晶系的衍射花样。因此,这里仅介绍上述两种晶系的指数标定方法。

### 1.9.1 立方晶系德拜相指数标定——解析法

立方晶系的面间距公式为:

$$d_{HKL} = \frac{a}{\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}}$$

将 $d_{HKL}$ 表达式代入布拉格方程得

$$\sin\theta = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}$$

或

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

式中  $(H^2 + K^2 + L^2)$  为整数, 令  $(H^2 + K^2 + L^2) = m_0$ 。

在同一衍射花样中, 各衍射线条的 $\sin^2\theta$ 顺序比为

$$\sin^2\theta_1 : \sin^2\theta_2 : \sin^2\theta_3 : \dots = m_1 : m_2 : m_3 : \dots \quad (1-11)$$

根据系统消光规律, 晶体点阵类型决定着反射线出现的规律, 也就决定了式 (1-11) 右方的整数数列。表1-3列出了立方晶系点阵类型、消光规律及整数列间的关系, 图1-14为各种点阵类型的德拜相及 $m$ 系列值的示意图。

表 1-3 衍射线的干涉指数

衍射线 顺序号	简单立方			体心立方			面心立方			金刚石立方		
	HKL	m	$\frac{m_1}{m_1}$	HKL	m	$\frac{m_1}{m_1}$	HKL	m	$\frac{m_1}{m_1}$	HKL	m	$\frac{m_1}{m_1}$
1	100	1	1	110	2	1	111	3	1	111	3	1
2	110	2	2	200	4	2	200	4	1.33	220	8	2.66
3	111	3	3	211	6	3	220	8	2.66	311	11	3.67
4	200	4	4	220	8	4	311	11	3.67	400	16	5.33
5	210	5	5	310	10	5	222	12	4	331	19	6.33
6	211	6	6	222	12	6	400	16	5.33	422	24	8
7	220	8	8	321	14	7	331	19	6.33	333, 511	27	9
8	300, 221	9	9	400	16	8	420	20	6.67	440	32	10.67
9	310	10	10	411, 330	18	9	422	24	8	531	35	11.67
10	311	11	11	420	20	10	333, 511	27	9	620	40	13.33

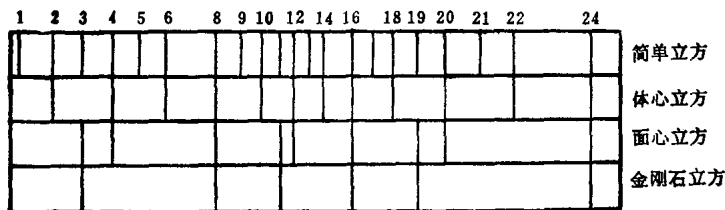


图 1-14 立方晶系衍射花样示意图

根据式 (1-11), 表1-3中的整数比  $\frac{m_1}{m_1}$  就是德拜线间 $\theta$ 角正弦平方比  $\frac{\sin^2\theta_1}{\sin^2\theta_1}$ 。所以, 自德拜相中依次测出弧对间距 $2L$ , 算出 $\theta$ 值, 并列 $\theta$ 角正弦平方比值后, 即可对照表1-3确定物质所属点阵类型, 并标出德拜线指数。

必须强调指出, 应注意对体心立方与简单立方衍射花样的鉴别。表1-3说明, 当

$i=1\sim 6$  时, 这两种结构的  $\frac{m_i}{m_1}$  数列没有差别。为了鉴别这两种结构的衍射花样, 可以选择合适的辐射, 使线数大于 6; 或者根据衍射花样中低角一方第一、二条衍射线的强度来辨认。相对强度公式表明, 衍射方向相近的两条线, 其相对强度主要取决于多重因子。立方晶系  $H00$  型面族的多重因子为 6;  $HH0$  型面族的多重因子为 12; 而简单立方衍射花样中第一、二条线的干涉指数为 100 和 110; 体心立方衍射花样中第一、二条线的干涉指数为 110 和 200。由此可见, 简单立方德拜相中, 第二条线的强度比第一条线的高; 而体心立方的情况则与此相反。

当实验中未采用滤波装置时, 德拜相将包括  $K_\alpha$  和  $K_\beta$  辐射的贡献。在衍射花样中, 由同一类反射面产生  $K_\alpha$  和  $K_\beta$  衍射线的指数是相同的, 实际上只需对  $K_\alpha$  衍射线进行指数标定。为此, 必须识别  $K_\alpha$  和  $K_\beta$  衍射线。其基本依据是:

(1) 根据布拉格方程,  $\sin\theta$  与所用波长成正比。因  $K_\beta$  的波长比  $K_\alpha$  的短, 所以,  $\theta_\beta < \theta_\alpha$ ; 并且,  $K_\alpha$  与  $K_\beta$  线间存在如下固定关系:

$$\frac{\sin\theta_\alpha}{\sin\theta_\beta} = \frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta} = \text{常数} \quad (1-12)$$

(2) 入射线中  $K_\alpha$  的强度比  $K_\beta$  的大 3~5 倍。因此, 衍射花样中的  $K_\alpha$  线的强度也要比  $K_\beta$  的大得多。这是识别两种辐射的参考依据。

### 1.9.2 六方和四方晶系衍射线指数标定方法

这类晶体的点阵参数:  $a=b \neq c$ ; 而且, 进行结构分析时, 点阵参数往往为未知。所以, 采用赫尔-戴维图表或本恩图表比较方便。下面以六方晶系为例, 介绍采用赫尔-戴维图表标定衍射线指数的原理和方法。

六方晶系面间距公式为

$$d = a \left[ \frac{4}{3} (H^2 + K^2 + HK) + L^2 / \left( \frac{c}{a} \right)^2 \right]^{-1/2}$$

将上式代入布拉格方程, 得

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[ \frac{4}{3} (H^2 + K^2 + HK) + L^2 / \left( \frac{c}{a} \right)^2 \right] \quad (1-13)$$

设  $i$  和  $j$  分别为任意两条德拜线的标号, 则有关系:

$$\frac{\sin^2\theta_i}{\sin^2\theta_j} = \frac{\left[ \frac{4}{3} (H_i^2 + K_i^2 + H_i K_i) + L_i^2 / \left( \frac{c}{a} \right)^2 \right]}{\left[ \frac{4}{3} (H_j^2 + K_j^2 + H_j K_j) + L_j^2 / \left( \frac{c}{a} \right)^2 \right]}$$

两方取对数, 得

$$\begin{aligned} \lg\sin\theta_i - \lg\sin\theta_j &= \frac{1}{2} \lg \left[ \frac{4}{3} (H_i^2 + K_i^2 + H_i K_i) + L_i^2 / \left( \frac{c}{a} \right)^2 \right] \\ &\quad - \frac{1}{2} \lg \left[ \frac{4}{3} (H_j^2 + K_j^2 + H_j K_j) + L_j^2 / \left( \frac{c}{a} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (1-14)$$

式 (1-14) 说明: