

“十二五”普通高等教育本科规划教材

材料现代分析 测试实验

第二版

张庆军 主编 马雪刚 崔志敏 副主编

EXPERIMENT OF
MODERN
MATERIALS
ANALYSIS



化学工业出版社

“十二五”普通高等教育本科规划教材

材料现代分析测试实验

第二版

张庆军 主编

马雪刚 崔志敏 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本教材以常用的分析手段和方法为切入点,结合先进的设备型号和研究人员的经验,内容由浅入深、循序渐进,使学生掌握材料的各种先进的现代分析方法,掌握初步的样品制备的方法和技巧,培养学生从理论到实践的能力,提高学生的综合研究能力和创新能力。本教材内容包括衍射分析方法、电子显微分析方法、光谱分析方法、综合热分析仪、高温过程分析等先进分析手段和方法的实践教学,使学生掌握现代分析方法的基本原理、实验过程、仪器结构及应用特点,提高分析技能。

本书设计了33个测试分析实验,涉及衍射分析、电子显微分析、光谱分析、热分析、粒度、孔隙分析等20种大型通用设备。本书可作为高等学校材料或相关专业的本科生和研究生的实验指导书、自主测试培训教材,也可以为其他专业人员提供参考。

第二章

主编 张庆军

主编 王静 徐雪华 刘剑宁

图书在版编目(CIP)数据

材料现代分析测试实验/张庆军主编. —2版. —北京:
化学工业出版社, 2014.12

“十二五”普通高等教育本科规划教材

ISBN 978-7-122-22407-1

I. ①材… II. ①张… III. ①工程材料-分析方法-
实验-高等学校-教材②工程材料-测试技术-实验-高等学
校-教材 IV. ①TB3-33

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第279799号

责任编辑:杨菁

文字编辑:徐雪华

责任校对:王静

装帧设计:刘剑宁

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张13 字数329千字 2014年12月北京第2版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:29.00元

版权所有 违者必究

前 言

材料分析的基本原理是测量信号与材料结构、形貌、性质等的特征关系。采用各种不同的测量信号形成了很多不同的材料分析方法。材料现代分析包括材料的结构、形貌、物理化学性质、制备过程的物理化学变化以及材料的性能等多方面的分析,材料分析测试除了需要掌握相应测试方法的基本原理和测试基础知识外,它还是一门实践性非常强的科学,需要对仪器结构、实验原理、实验方法、仪器特点和设备操作等方方面面有深刻的了解,这样才能得到准确可信的结果,而正确的结果对于科学研究和重要发现是极其重要的,现代材料的许多重要进步都和测试方法的进步、测试手段的更新和测试技巧的创新分不开的。

材料现代分析测试技术和手段在材料的研究过程中发挥着越来越重要的作用,材料科学的进展越来越依赖于现代测试分析技术的发展,作为一名从事材料科学研究和教学或从事与材料研发、生产相关的人员,熟悉和掌握材料现代分析测试实验技术是必不可少的科学素养。随着高等院校、科研院所、大型企业对科学分析仪器的投入增加,科技人员对分析设备的需求和依赖越来越大,科技人员和研究生已经不再满足于实验室仪器使用人员提供的数据,很多单位已经开展自主测试的工作并进行深入的设备应用培训,既能使实验室管理人员有更多的精力投入设备深层次应用的开发,也能使科研人员和研究生得到进一步的培养,提高研究能力。河北联合大学分析测试中心已经开展了多年的自主分析测试工作,这项工作的深入使设备利用率、设备的管理维护水平、仪器深层次使用的开发水平和科研人员的仪器应用水平都有了极大提高,为此我们设计了一整套分析测试实践教学环节,实验教材就是其中重要的一环。本教材以常用的分析手段和方法为切入点,结合先进的设备型号和研究人员的经验,操作步骤详尽,对典型的图谱进行了初步分析,由浅入深,既适合作为实验指导书,也适合结合设备型号自主学习。

本书由张庆军主编,马雪刚、崔志敏副主编。李远亮编写实验一至五、二十六,崔志敏编写实验六至九、二十四、二十五,马雪刚编写实验十至十三、二十至二十三,桑蓉栋编写实验十四、十五、二十七、二十八,陈颖编写实验十六至十九,严春亮编写实验二十九至三十一,张庆军编写实验三十二、三十三。

编写一部适用的实验教材需付出长期的研究和努力,我们在多年工作的基础上进行了初步尝试,恳请读者对书中不妥之处予以批评指正。

编者

2014年10月

目 录

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相分析	11
实验三 X 射线衍射定量相分析	23
实验四 晶粒大小与晶格畸变的测定	28
实验五 宏观内应力的测定	34
实验六 透射电子显微镜的基本结构、工作原理和操作方法	40
实验七 透射电子显微镜的样品制备	49
实验八 衍射衬度成像原理	55
实验九 选区电子衍射及电子衍射谱衍射常数的测定	59
实验十 扫描电子显微镜的构造、原理及应用	63
实验十一 扫描电镜样品制备	67
实验十二 扫描电子显微镜的操作	72
实验十三 X 射线能谱分析	81
实验十四 X 射线荧光光谱分析	88
实验十五 X 射线荧光光谱分析的试样制备	92
实验十六 原子吸收光谱分析	96
实验十七 电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 实验	101
实验十八 红外光谱分析	106
实验十九 拉曼光谱分析	110
实验二十 综合热分析仪的构造、原理及应用	114
实验二十一 综合热分析实验	117
实验二十二 综合热分析实验数据分析	126
实验二十三 热分析仪-质谱仪-红外光谱仪联用实验	138
实验二十四 高温淬火相变仪操作方法	145
实验二十五 CCT 曲线绘制	151

实验二十六	材料热膨胀系数的测定	154
实验二十七	激光粒度分析法测定粉料粒度	162
实验二十八	Zeta 电位纳米粒度仪测定粉料粒度与 Zeta 电位	167
实验二十九	超高温激光共聚焦显微镜的构造、原理及应用	175
实验三十	超高温激光共聚焦显微镜观察试样熔融凝固过程	180
实验三十一	超高温激光共聚焦显微镜观察马氏体相变	183
实验三十二	压汞法孔结构分析实验	187
实验三十三	核磁共振波谱仪	197
参考文献		200

35		四
36		五
37		六
38		七
39		八
40		九
41		十
42		十一
43		十二
44		十三
45		十四
46		十五
47		十六
48		十七
49		十八
50		十九
51		二十
52		二十一
53		二十二
54		二十三
55		二十四
56		二十五
57		二十六
58		二十七
59		二十八
60		二十九
61		三十
62		三十一
63		三十二
64		三十三
65		三十四
66		三十五
67		三十六
68		三十七
69		三十八
70		三十九
71		四十
72		四十一
73		四十二
74		四十三
75		四十四
76		四十五
77		四十六
78		四十七
79		四十八
80		四十九
81		五十
82		五十一
83		五十二
84		五十三
85		五十四
86		五十五
87		五十六
88		五十七
89		五十八
90		五十九
91		六十
92		六十一
93		六十二
94		六十三
95		六十四
96		六十五
97		六十六
98		六十七
99		六十八
100		六十九
101		七十
102		七十一
103		七十二
104		七十三
105		七十四
106		七十五
107		七十六
108		七十七
109		七十八
110		七十九
111		八十
112		八十一
113		八十二
114		八十三
115		八十四
116		八十五
117		八十六
118		八十七
119		八十八
120		八十九
121		九十
122		九十一
123		九十二
124		九十三
125		九十四
126		九十五
127		九十六
128		九十七
129		九十八
130		九十九
131		一百

试验指导书，是进行试验前必读的文献，它提供了试验的目的、原理、步骤、方法、结果、讨论、结论、参考文献等。它是试验人员进行试验时的重要参考。

实验一

X射线衍射仪的构造及原理

实验目的

1. 了解 X 射线衍射仪的构造与操作原理。
2. 了解 X 射线衍射仪分析的过程及步骤。
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。

实验原理

一、X 射线衍射仪的构造与原理

记录、研究物质的 X 射线图谱的仪器基本组成部分是：X 射线源、样品及样品位置取向的调整机构或系统、衍射线方向和强度的测量系统、衍射图的处理分析系统。对于多晶 X 射线衍射仪，主要由以下几部分构成：X 射线发生器、测角仪、X 射线探测器、X 射线数据采集系统和各种电气系统、保护系统。

图 1-1 是日本理学公司 PC2500 X 射线多晶衍射仪的构成方块图。

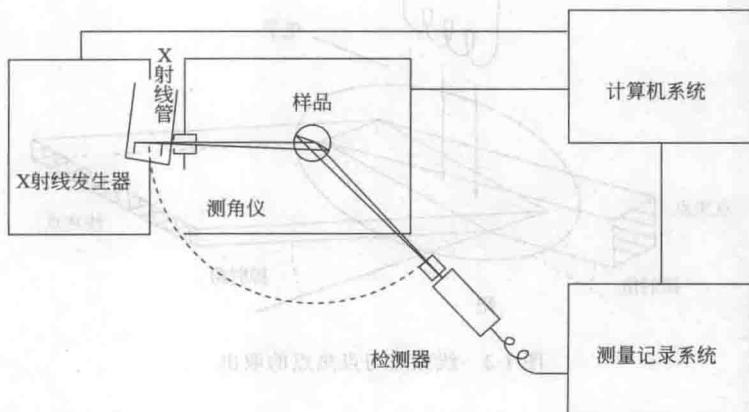


图 1-1 X 射线衍射仪的结构图

X 射线多晶衍射仪的 X 射线发生器是高稳定度的。它由 X 射线管、高压发生器、管压管流稳定电路和各种保护电路等部分组成。

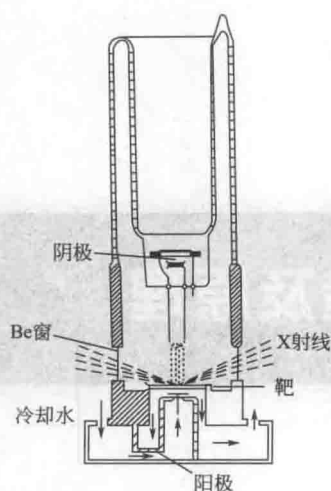


图 1-2 转靶式衍射用
X 射线管结构示意图

现代衍射用的 X 射线管都属于热电子二极管，有密封式和转靶式两种。前者最大功率在 2.5kW 以内，视靶材料的不同而异；后者是为获得高强度 X 射线而设计的，一般功率在 10kW 以上。PC2500 衍射仪使用转靶式 X 射线管。

转靶式 X 射线管的结构如图 1-2 所示。阴极接负高压，阳极接地。灯丝罩起着控制栅的作用，使灯丝发出的热电子在电场的作用下聚焦轰击到靶面上。阳极靶面上受电子束轰击的焦点便成为 X 射线源，向四周发射 X 射线。在阳极一端的金属管壁上一般开有四个射线出射窗，X 射线就从这些窗口往管外发射。密封式 X 射线管除了阳极一端外，其余部分都是玻璃制成的。管内真空度达 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 托 (Torr, 即 mmHg, $1\text{mmHg}=133.322\text{Pa}$)，高真空可以延长发射热电子的钨质灯的寿命，防止阳极表面污染的发展。早期生产的 X 射线管一般用云母片作窗口材料，而现在的衍射用射线管窗口都用 Be 片 (厚 $0.25 \sim 0.3\text{mm}$) 作密封材料，

对 $\text{MoK}\alpha$ 、 $\text{CuK}\alpha$ 、 $\text{CrK}\alpha$ 分别具有 99%、93%、80% 左右的透过率。

阳极靶面上受电子束轰击的焦点呈细长的矩形状 (称线焦点或线焦斑)，从射线出射窗中心射出的 X 射线与靶面的掠射角为 6° ，因此，从出射方向相互垂直的两个出射窗观察靶面的焦斑，看到的焦斑的形状是不一样的 (图 1-3)。从出射方向垂直焦斑长边的两个出射窗口观察，焦斑成线状称为线光源；从另外两个出射窗口观察，焦斑如点状称为点光源。粉末衍射仪要求使用线光源，因此，在衍射仪每次安装管子的时候，必须辨别所使用的 X 射线出射窗是否为线焦点方向 (管子上有标记)。此外，还要求测角仪或相机相对于靶面平面要有适当的倾斜角。

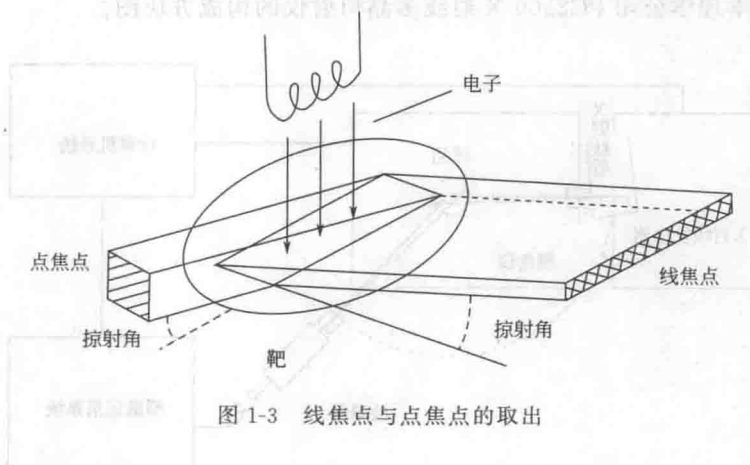


图 1-3 线焦点与点焦点的取出

X 射线管消耗的功率只有很小部分转化为 X 射线的功率，99% 以上都转化为热而消耗掉，因此 X 射线管工作时必须用水流从靶面后面加以冷却，以免靶面熔化毁坏。为提高靶与水的热交换效率，冷却水流是用喷嘴喷射在电子焦点的背面上的，流量要求 $>3.5\text{L/min}$ 。X 射线发生器的停水报警保护电路必须可靠。

二、测角仪的构造及光路系统

1. 测角仪的构造

测角仪是衍射仪的最精密的机械部件，是X射线衍射仪测量中最核心部分，用来精确测量衍射角。测角仪的结构如图1-4所示。

样品台（小转盘H）与测角仪圆（大转盘G）同轴（中心轴O与盘面垂直）；X射线管靶面上的线状焦斑（S）与O轴平行；接收光阑（F）与计数管（C）共同安装在可围绕O轴转动的支架上；处于入射线与样品（D）之间的入射光阑（M）包括梭拉狭缝（ S_1 ）与发散狭缝（K）（图中未画出）， S_1 与K分别限制入射线的垂直（方向）与水平（方向）发散度；样品与接收光阑间有防散射狭缝（L）与梭拉狭缝（ S_2 ）（图中未画出）， S_2 限制衍射线垂直发散度，而L与F限制衍射线水平发散度；S、 S_1 、K、D、L、 S_2 及F构成了测角仪的光学布置，S发出的具有一定发散度的X射线经 S_1 与K后照射到样品D上，产生的衍射线经L、 S_2 后在光阑F处聚焦，然后进入计数管C。衍射实验过程中，安装在H上的样品（其表面应与O轴重合）随H与支架E以1:2的角速度关系联合转动，以保证入射角等于反射角；连动扫描过程中，一旦 2θ 满足布拉格方程（且样品无系统消光时），样品将产生衍射线并被计数光管接收转换成电脉冲信号，经放大处理后通过记录仪描绘成衍射图。

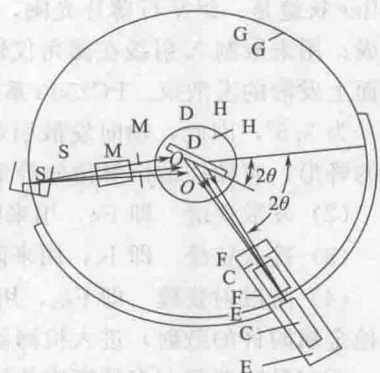


图 1-4 X射线测角仪结构示意图

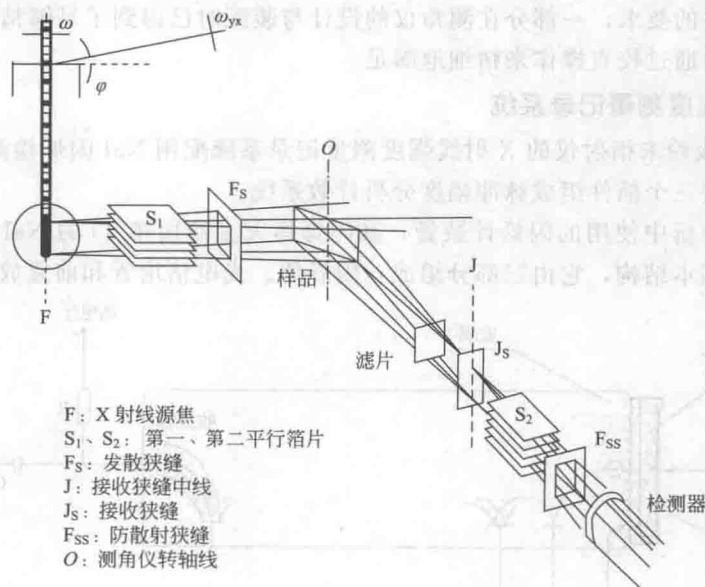
- C—计数管；D—样品；E—支架；
- F—接收（狭缝）光阑；
- G—大转盘（测角仪圆）；
- H—样品台；M—入射光阑；
- O—测角仪中心；S—管靶焦

2. 测角仪的光路系统

PC2500型衍射仪的测角仪光路系统如图1-5所示。

测角仪光路上配有一套狭缝系统。

(1) Sollard狭缝 即图1-5中的 S_1 、 S_2 ，各设在射线源与样品和样品与检测器之间。



- F: X射线源焦
- S_1 、 S_2 : 第一、第二平行箔片
- F_s : 发散狭缝
- J: 接收狭缝中线
- J_s : 接收狭缝
- F_{ss} : 防散射狭缝
- O: 测角仪转轴线

图 1-5 测角仪的光路系统

Sollar 狭缝是一组平行薄片光阑，由一系列平行等距离的，平面与射线源焦线垂直的金属薄片组成；用来限制 X 射线在测角仪轴向方面的发散，使 X 射线束可以近似地看作仅在扫描圆平面上发散的发散束。PC2500 系列衍射仪的 Sollar 狭缝的全发射角 ($2 \times$ 薄片间距/薄片长度) 为 3.5° ，因此，轴向发散引起的衍射角测量误差较小，峰形畸变也较小，可以获得较佳的峰形，有较佳的衍射角分辨率。

(2) 发散狭缝 即 F_S ，用来限制发散光束的宽度。

(3) 接收狭缝 即 J_S ，用来限制所接收的衍射光束的宽度。

(4) 防散射狭缝 即 F_{SS} ，用来防止一些附加散射（如各狭缝光阑边缘的散射，光路上其他金属附件的散射）进入检测器，有助于减低背景。

后三种狭缝都有多种宽度的插片可供使用时选择。

整个光路系统满足如下要求：

(1) 发散、接收、防散射等各狭缝的中线、X 射线源焦线以及 Sollar 狭缝的平行箔片的法线等均应与衍射仪轴平行。并且它们的高度的中点以及检测器的窗口中心、样品的中心、滤片的中心等均应同在衍射仪的扫描平面上。发散、接收、防散射等狭缝的中线位置不因更换狭缝插片（改变狭缝的宽度）而改变。

(2) 自 X 射线源焦线 F 到衍射仪轴 O 的距离和 O 到接收狭缝中线 J 的距离相等： $FO = OJ$ 以 F 、 O 、 J 三者严格共一平面时的位置作为 2θ 等于零度的位置。发散狭缝的中线亦应在这个平面上。

(3) 样品表面平面以轴 O 转动，且恒与 O 重合。当 J 作连续扫描时，其转动的角速度与样品表面转的角速度之比为 $2:1$ ，以样品表面平面与 F 及 J 严格共一平面时的位置为接收狭缝对样品作 $2:1$ 跟随转动的起始位置（亦称 θ 的零度位置）。在这个位置上入射 X 射线光束正好掠过样品表面。

当上述要求满足后，则无论入射 X 射线束对样品表面取为怎样的 θ 角，衍射的 X 射线束都能近似地聚焦进入接收狭缝中，而衍射角 θ 就等于接收狭缝自零度位置起转过的角度的一半。这些对光路的要求，一部分在测角仪的设计与装配时已得到了足够精度的满足，而有一些则需在使用时通过校直操作来精细地满足。

三、X 射线强度测量记录系统

PC2500X 射线粉末衍射仪的 X 射线强度测量记录系统配用 NaI 闪烁检测器，由放大器、分析器、计数率表三个插件组成脉冲幅度分析计数系统。

X 射线衍射分析中使用的闪烁计数管，其闪烁体大多使用掺 Tl 的 NaI 晶体。图 1-6 示出闪烁计数管的基本结构，它由三部分组成：闪烁体、光电倍增管和前置放大器。

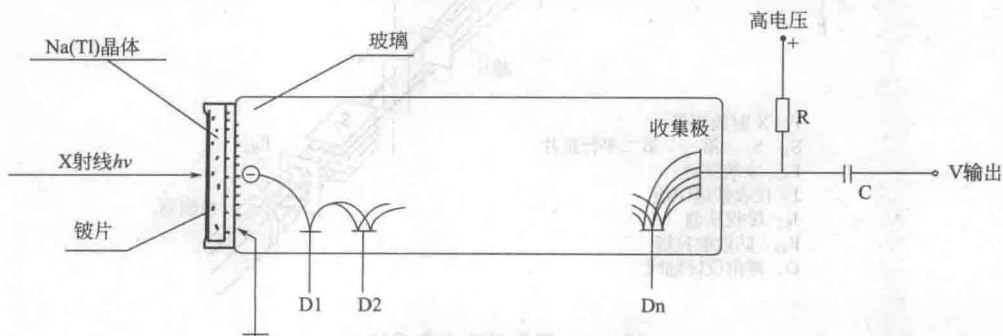


图 1-6 闪烁计数管的工作原理

闪烁体是掺 0.5% 左右 Tl 作为激活剂的 NaI 透明单晶体的切片, 厚约 1~2mm。晶体密封在一个特制的盒子里, 防止 NaI 晶体受潮损坏。密封盒的一个面是薄铍片不透光, 用作接收射线的窗; 另一面是对蓝紫色光透明的光学玻璃片。密封盒的透光面紧贴在端窗式的光电倍增管的光电阴极窗上面, 界面上涂有一薄层光学硅脂以增加界面的光导率。NaI 晶体被 X 射线激发能发出 $4200\text{\AA}$ (蓝紫色, $1\text{\AA}=0.1\text{nm}$) 的可见光。每个入射 X 射线量子将使晶体产生一次闪烁。每次闪烁激发倍增管光电阴极产生光电子, 这些一次光电子被第一级打拿极收集并激发出更多的二次电子, 再被下一级打拿极收集, 又倍增出更多的电子。光电阴极发射的光电子经 10 级打拿极的倍增作用后, 最后收集极能获得约 10^5 倍的电荷, 从而形成可检测的电脉冲信号。

目前, 闪烁计数管仍是各种晶体 X 射线衍射工作中通用性最好的检测器。它的主要优点是: 对于晶体 X 射线衍射工作使用的各种 X 射线波长, 均具有很高的以至 100% 的量子效率; 稳定性好; 使用寿命长。此外, 它具有很短的分辩时间 (10^{-7}s 级), 因而实际上不必考虑检测器本身所带来的计数损失; 对晶体衍射用的软 X 射线也有一定的能量分辨力。因此现在的 X 射线衍射仪大多配用闪烁计数管。

四、X 射线的防护

X 射线对人体组织能造成伤害。人体受 X 射线辐射损伤的程度, 与受辐射的量 (强度和面积) 和部位有关, 眼睛和头部较易受伤害。衍射分析用的 X 射线 (属“软”X 射线) 比医用 X 射线 (属“硬”X 射线) 波长长, 穿透弱, 吸收强, 故危害更大。所以, 每个实验人员都必须牢记: 对 X 射线“要注意防护!”。人体受超剂量的 X 射线照射, 轻则烧伤, 重则造成放射病乃至死亡。因此, 一定要避免受到直射 X 射线束的直接照射, 对散射线也需加以防护, 也就是说, 在仪器工作时对其初级 X 射线 (直射束) 和次级 X 射线 (散射 X 射线) 都要警惕。前者是从 X 射线焦点发出的直射 X 射线, 强度高, 在 X 射线分析装置中通常它只存在于限定的方向中。散射 X 射线的强度虽然比直射 X 射线的强度小几个数量级, 但在直射 X 射线行程附近的区域都有散射 X 射线, 所以直射 X 射线束的光路必须用重金属板完全屏蔽起来, 即使小于 1mm 的小缝隙, 也会有 X 射线漏出。

防护 X 射线可以用各种铅的或含铅的制品 (如铅板、铅玻璃、铅橡胶板等) 或含重金属元素的制品, 如高锡含量的防辐射有机玻璃等。

按照射线防护的规定, 以下的要求是必须遵守的:

(1) 每一个使用 X 射线的单位须向卫生防疫主管部申办“放射性工作许可证”和“放射性工作人员证”; 负责人需经过资格审查。

(2) X 射线装置防护罩的泄漏射线须符合防护标准的限制: 在距机壳表面外 5cm 处的任何位置, 射线的空气吸收剂量率须小于 $2.5\mu\text{Gy/h}$ (Gy, 戈瑞, 吸收剂量单位)。在使用 X 射线装置的地方, 要有明确的警告标记, 禁止闲人进入。

(3) X 射线操作者要使用防护用具。

(4) X 射线操作者要具备射线防护知识, 要定期接受射线职业健康检查, 特别注意眼科、皮肤、指甲和血象的检查, 检查记录要建档保存。

(5) X 射线操作者可允许的被辐照剂量当量定为一不超过 5 雷姆或三个月不超过 3 雷姆 (考虑到全身被辐照的最坏情况而作的估算)。

衍射实验方法

X 射线衍射实验方法包括样品制备、实验参数选择和样品测试。

一、样品制备

在衍射仪法中，样品制作上的差异对衍射结果所产生的影响，要比照相法中大得多。因此，制备出符合要求的样品，是衍射仪实验技术中重要的一环，通常制成平板状样品。衍射仪均附有表面平整光滑的玻璃的或铝质的样品板，板上开有窗孔或不穿透的凹槽，样品放入其中进行测定。

1. 粉晶样品的制备

- (1) 将被测试试样在玛瑙研钵中研成 $10\mu\text{m}$ 左右的细粉；
- (2) 将适量研磨好的细粉填入凹槽，并用平整的玻璃板将其压紧；
- (3) 将槽外或高出样品中板面的多余粉末刮去，重新将样品压平，使样品表面与样品板面平整光滑。若是使用带有窗孔的样品板，则把样板放在一表面平整光滑的玻璃板上，将粉末填入窗孔，捣实压紧即成；在样品测试时，应使贴玻璃板的一面对着入射 X 射线。

2. 特殊样品的制备

对于金属、陶瓷、玻璃等一些不易研成粉末的样品，可先将其锯成窗孔大小，磨平一面、再用橡皮泥或石蜡将其固定在窗孔内。对于片状、纤维状或薄膜样品也可取窗孔大小直接嵌固在窗孔内。但固定在窗孔内的样品其平整表面必须与样品板平齐，并对着入射 X 射线。

二、测量方式和实验参数的选择

1. X 射线波长的选择

选择适用的 X 射线波长（选靶），是实验成功的基础。实验采用一种靶的 X 射线管，要根据被测样品的元素组成。选靶的原则是：避免使用能被样品强烈吸收的波长，否则将使样品激发出强的荧光辐射，增高衍射图的背景。根据元素吸收性质的规律，我们可以记住下面的选靶规则：X 射线管靶材的原子序数要比样品中最轻元素（钙及比钙更轻的元素除外）的原子序数小或相等，最多不宜大于 1。

2. 狭缝的选择

狭缝的大小对衍射强度和分辨率都有影响。大狭缝可得到较大的衍射强度，但降低分辨率，小狭缝提高分辨率但损失强度，一般如需要提高强度时宜选大些的狭缝，需要高分辨率时宜选用小些的狭缝，尤其是接收狭缝对分辨率影响更大。每台衍射仪都配有各种狭缝以供选用。其中，发散狭缝的目的是为了限制光束不要照射到样品以外地方，以免引起大量的附加的散射或线条；接受狭缝是为了限制待测角度附近区域上的 X 射线进入检测器，它的宽度对衍射仪的分辨力、线的强度以及峰高/背底比起着重要作用；防散射狭缝是光路中的辅助狭缝，它能限制由于不同原因产生的附加散射进入检测器。表 1-1 列出了扫描的起始角 (2θ) 与发射狭缝的孔角 α 的关系。

表 1-1 扫描的起始角 (2θ) 与发散狭缝的孔角 α

发散狭缝孔角 α	所适用的 最低 2θ 角 / ($^{\circ}$)	相应的最大间距 $d/\text{\AA}$		
		MoK α	CuK α	CoK α
10' (1/6 度)	2.9	14.0	29.5	34
30' (1/2 度)	8.5	4.8	10.4	12
1 $^{\circ}$	17.0	2.4	5.2	6.05
2 $^{\circ}$	34.5	1.2	2.6	3.0
3 $^{\circ}$	56.2	0.8	1.6	1.9
4 $^{\circ}$	72.8	0.6	1.3	1.5

注：扫描半径 $R=180\text{mm}$ ； $L=20\text{mm}$ 。

3. 测量方式选择

衍射仪测量方式有连续扫描和步进扫描法。不论是哪一种测量方式,快速扫描的情况下都能相当迅速地给出全部衍射花样,它适合于物质的预检,特别适用于对物质进行鉴定或定性估计。对衍射花样局部做非常慢的扫描,适合于精细区分衍射花样的细节和进行定量的测量。例如混合物相的定量分析,精确的晶面间距测定、晶粒尺寸和点阵畸变的研究等。

(1) 定速连续扫描 试样和接收狭缝按 1:2 的角速度均以固定速度转动。在转动过程中,检测器连续地测量 X 射线的散射强度,各晶面的衍射线依次被接收。PC2500 系列的衍射仪均采用步进电机来驱动测角仪转动,因此实际上转动并不是严格连续的,而是一步(每步 0.0025°)一步地跳跃式转动的。这在转动速度慢时特别明显。但是检测器及测量系统是连续工作的。

连续扫描的优点是工作效率较高。例如:扫描速度每分钟 10° (2θ),扫描范围为 $20^\circ \sim 80^\circ$ 的衍射图 6min 即可完成,而且也有不错的分辨率、灵敏度和精确度,因而对大量的日常工作(一般是物相鉴定工作)是非常合适的。但在使用长图记录仪录图时,记录图会受计数率表 RC 的影响,须适当地选择时间常数。

(2) 定时步进扫描 试样每转动一定的 $\Delta\theta$ 就停止,然后测量记录系统开始工作测量一个固定时间内的总计数(或计数率),并将此总计数与此时的 2θ 角即时打印出来,或将此总计数转换成计数率用记录仪记录。然后试样再转动一定的 $\Delta\theta$ 再进行测量。如此一步步进行下去,完成衍射图的扫描。

(3) 数字记录时采样条件的选择 用计算机进行衍射数据采集时,可选定速连续扫描方式,也可以选定时步进扫描方式。这两种方式都要适当选择采集数据的“步长”(或称“步宽”)。采样步长小,数据个数增加;每步强度总计数小,计数误差大;但能更好地再现衍射的剖面图。采样步长大,能减少数据的个数,减少数据处理时的数据量;每步强度总计数较大,计数误差较小;但若步长过大,将影响衍射剖面图的再现。为保证衍射峰的检出,采样步宽不能大于衍射峰半高全宽(FWHM)的 1/2。

衍射仪的工作条件对仪器 2θ 分辨能力和衍射强度的影响可从表 1-2 中清楚地看到。若干典型的记录目的与衍射仪实验条件的选择列于表 1-2 中,可供参考。一般使用 0.1~0.2mm 宽的接收狭缝,扫描速度 $1^\circ/\text{min}$ (2θ) 和时间常数 1s,已能得到很好分辨能力的衍射图了,而所费时间也不算太多。

表 1-2 记录目的与衍射仪工作条件的选择

记 录 目 的	发散狭缝/ $^\circ$	接收狭缝/mm	扫描速度/ $^\circ/\text{min}$	时间常数/s	样品厚度
1. 为定性鉴定样品的主要组分,记录大角度范围的衍射图	2 (中等)	0.2~0.6 (中到大)	2 或 4	约 1	厚
2. 为定性鉴定样品的少量组分,记录大角度范围的衍射图	4 (大)	0.2~0.4 (中等)	2	约 1	厚
3. 对尖锐的峰进行准确的积分强度的测量	4 (大)	0.4 或特宽	1/8, 1/4 或定点测量	>5	厚
4. 对宽的峰进行准确的积分强度的测量	4 (大)	0.6 (大)	1/4, 1/2	>5	厚
5. 为取得细节清楚分辨良好的一小段衍射图	1 (小)	0.08~0.2 (小)	1/8, 1/4	3	薄
6. 为研究衍射峰的宽化	1 (小)	0.08 (小)	1/8	3	薄
7. 精确测定晶胞常数	1 (小)	≤ 0.24 (小)	1/8	>5	薄

此外，靶材、滤片及管流、管压都要适当选择。值得指出的是，要想得到一张显示物质精细变化的高质量衍射图，应根据不同的分析目的而使各种参数适当配合。表 1-3 提供了一些可供选用的参考方案。

表 1-3 实验数据的选择

条件	未知试样的简单相分析	铁化合物的相分析	有机高分子测定	能量相分析	定量相分析	点阵参数测定
靶材	Cu	Cr, Fe, Co	Cu	Cu	Cu	Cu, Co
K α 滤片	Ni	V, Mn, Fe	Ni	Ni	Ni	Ni, Fe
管压/kV	35~45	20~40	35~45	35~45	35~45	35~45
管流/mA	30~40	20~40	30~40	30~40	30~40	30~40
定标器量程 (cps)	2000~20000	1000~10000	1000~10000	200~4000	200~20000	200~4000
时间常数/s	1, 0.5	1, 0.5	2, 1	10~2	10~2	5~1
扫描速度/ (°/min)	2, 4	2, 4	1, 2	1/2, 1	1/4, 1/2	1/8~1/4
走纸/ (cm/min)	2, 4	2, 4	1, 2	1/2, 1	1/2, 1/2	1/2~4
D.S/ (°)	1	1	1/2, 1	1	1/2, 1, 2	1
R.S/ (°)	0.3	0.3	0.15, 0.3	0.3, 0.6	0.15, 0.3, 0.6	0.15, 0.3
扫描范围	90°~2°	120°~10°	60°~2°	90°~2°	需要的	尽可能高角度线

实验内容和步骤

1. 衍射仪操作

(1) 开机前的准备和检查 将准备好的试样插入衍射仪样品架。开启水龙头，使冷却水流通。打开测试用电脑。

(2) 开机操作 开启衍射仪总电源，启动真空泵和循环水泵，待真空度符合要求以及射线准备灯亮后，接通 X 光管电源。图 1-7 是 PC2500 衍射仪主面板，图 1-8 是 PC2500 衍射仪计算机化的 XG 控制示意图，上述程序即可以在主面板上通过相应的按钮完成操作，也可以通过计算机化的 XG 软件完成相应操作。

待 X 光管电压电流稳定后点击“老化”按钮，对灯丝进行老化（仪器“老化”最高功

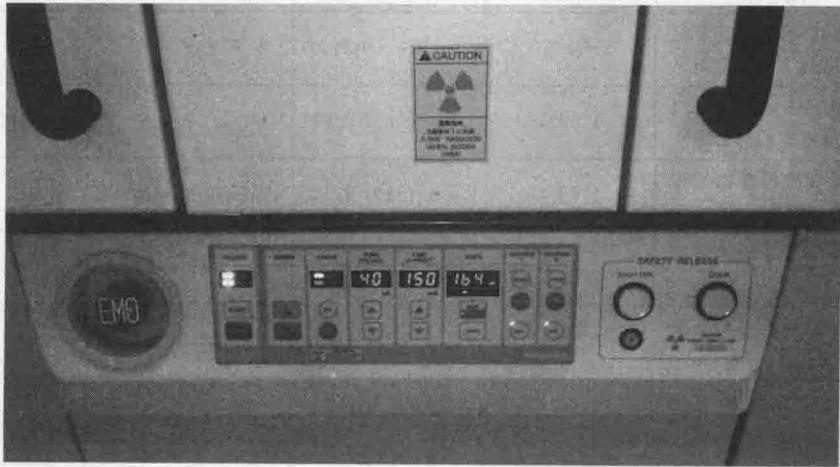


图 1-7 PC2500 衍射仪主面板

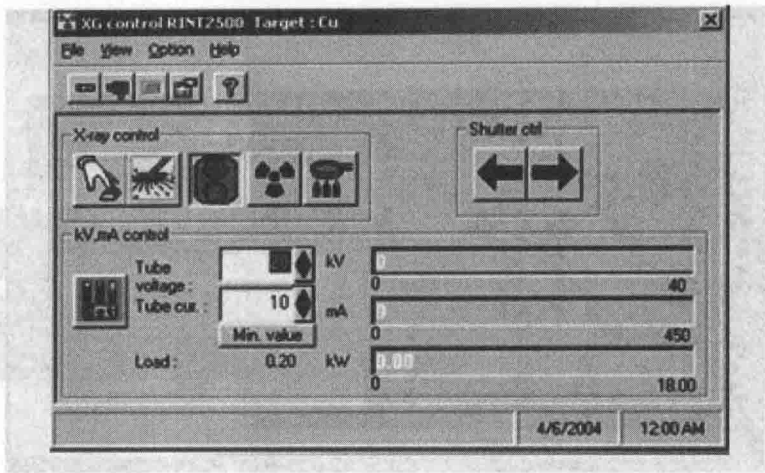


图 1-8 PC2500 衍射仪计算机化的 XG 控制示意图

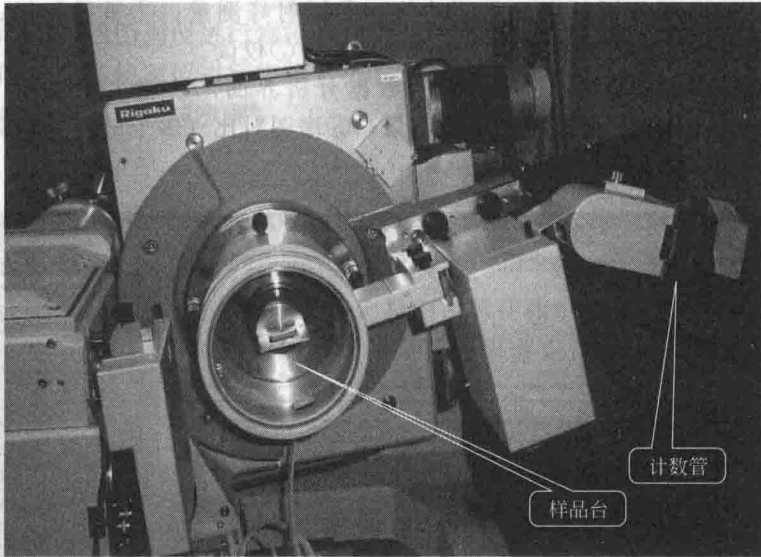


图 1-9 PC2500 衍射仪右测角仪

率应大于测试时仪器使用功率)。设置适当的衍射条件，开始测试，测试时样品放置在如图 1-9 所示测角仪样品台位置。

(3) 停机操作 测量完毕，首先利用程序将 X 光管电压和电流分别降至最小值，即 20kV 和 10mA，待电压电流稳定后关闭 X 光管电源。4min 后关闭循环水泵和真空泵，关闭水龙头。关闭衍射仪总电源。

(4) 衍射仪控制及衍射数据采集分析系统 PC2500 系列的 X 射线衍射仪其运行控制以及衍射数据的采集分析通过一个配有“PC2500 X 射线衍射分析操作系统”的计算机系统以在线方式来完成的。PC2500 的计算机系统是一个多处理器系统。它以个人计算机为主机，通过一个串口控制前级控制机。前级机根据主机的命令或操作者直接从前级机的小键盘输入的命令去执行操作衍射仪的各种功能程序。PC2500 分析操作系统由两大基本功能块组成。

2. 衍射仪操作系统

功能主要是用来控制衍射仪的运行，完成粉末衍射数据的采集，图 1-10 是衍射仪数据

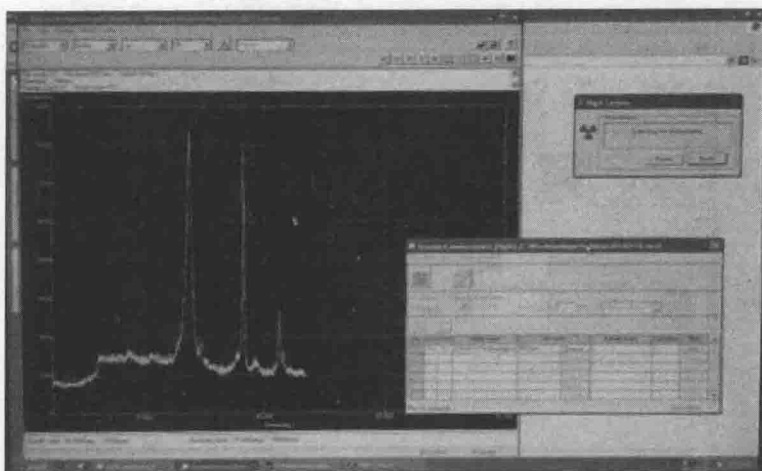


图 1-10 PC2500 衍射仪衍射数据收集界面

收集界面，实时地进行分析处理。主要功能：①衍射峰测量；②重叠扫描；③定时计数；④定数计时；⑤测角仪转动；⑥测角仪步进、步退；⑦校读。

衍射图谱分析系统，图 1-11 是衍射仪数据分析界面，功能主要包括：①图谱处理；②寻峰；③求面积、重心、积分宽；④减背景；⑤谱图对比（多个衍射图的叠合显示与图谱加减）；⑥平滑处理；⑦ 2θ - d 之间相互换算。

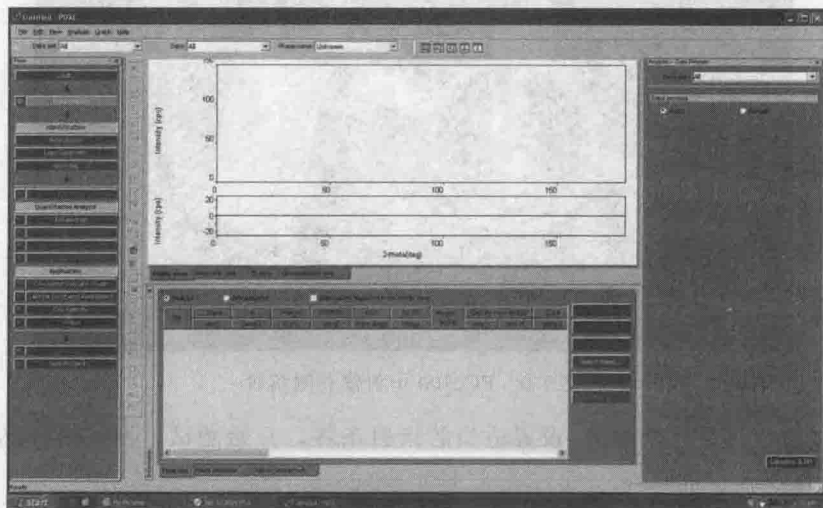


图 1-11 PC2500 衍射仪衍射数据分析界面

实验二

X射线衍射技术与定性相分析

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. 掌握利用 X 射线衍射仪进行物相分析的衍射数据的处理方法。
3. 掌握物相分析的过程与步骤。

实验原理

一、定性相分析的原理与方法

相是材料中各元素作用形成的具有同一聚集状态、同一结构和性质的均匀组成部分，分为化合物和固溶体两类。物相分析，是指确定材料由哪些相组成和确定各组成相的含量。根据晶体对 X 射线的衍射特征——衍射线的方向及强度来鉴定结晶物质的物相的方法，就是 X 射线物相分析方法。

组成物质的各种相都具有各自特定的晶体结构（点阵类型、晶胞形状与大小及各自的结构基元等），因而具有各自的 X 射线衍射花样特征（衍射线位置与强度）。对于多相物质，其衍射花样则由其各组成相的衍射花样简单叠加而成。由此可知，物质的 X 射线衍射花样特征就是分析物质相组成的“指纹脚印”。

制备各种标准单相物质的衍射花样并使之规范化，将待分析物质（样品）的衍射花样与之对照，从而确定物质的组成相，这就是物相定性分析的基本原理与方法。

（一）PDF 卡片及其检索方法

1. PDF 卡片

各种已知物相衍射花样的规范化工作于 1938 年由哈那瓦特（J. D. Hanawalt）开创。他的主要工作是将物相的衍射花样特征（位置与强度）用 d （晶面间距）和 I （衍射线相对强度）数据组表达并制成相应的物相衍射数据卡片。卡片最初由“美国材料试验学会（ASTM）”出版，故称 ASTM 卡片。1969 年成立了国际性组织“粉末衍射标准联合会（JCPDS）”，由它负责编辑出版“粉末衍射卡片”，称 PDF 卡片。

图 2-1 为氯化钠晶体 PDF 卡片的内容构成示意图。

① 卡片序号。PDF 卡片序号形式为 X—XXXX。符号“—”之前的数字表示卡片的组号，符号“—”之后的数字表示卡片在组内的序号。

② 三强线。Hanawalt 将 d 值序列中强度最高的三根线条（称为三强线）的面间距和相