

X射线衍射技术

胡恒亮 穆祥祺 编著



纺织工业出版社

X射线衍射技术

胡国虎 穆游棋 编著

冶金工业出版社

内 容 提 要

本书论述了X射线衍射（包括小角X射线散射）技术的基本原理及其在研究高分子材料和纤维物质各种结构问题上的应用，包括材料的定性分析、纤维混合物的定量分析、纤维的晶体结构测定及其晶胞参数的精密测量、纤维超分子结构参数（结晶度、取向度、晶粒尺寸等）的测定，以及纤维中的孔隙结构及长周期等。

本书可供化学纤维、高分子材料、纺织材料、X射线衍射学等专业的科技人员和大专院校教师、学生及研究生参考。

责任编辑：胡永禔

X射线衍射技术

胡恒亮 穆祥祺 编著

*

纺织工业出版社出版

（北京东直门南大街4号）

纺织工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

787×1092毫米 1/32 印张：9 4/32 字数：201千字

1990年10月 第一版第二次印刷

印数：1—3,000 定价：3.40元

ISBN 7-5064-0063-4/TS·0064

前 言

X射线衍射技术是探查1~1000Å尺寸范围内物质结构的极有威力的手段。它在各个领域（包括纺织领域）不断获得越来越广泛的应用。由于在讨论X射线衍射现象时常需借助于一些数学工具，不少人便对之望而生畏。然而其中许多为长期实践所验证的具体技术，是完全能够为更多的人所掌握的。我们编写本书的目的，就是在尽量少用数学语言的情况下，向广大读者介绍这门用途广泛的实用技术。虽然本书中的大部分应用实例都是关于纤维的，但其中所涉及到的技术与方法对相近专业都是有用的。

本书第一至四章，以与光学显微镜的对比开始说明X射线与X射线衍射；继之在熟悉若干种纤维的衍射图象之后，讨论了定性分析与定量分析的步骤与实例；随后简要介绍了晶区结构的测定手续。第五章介绍晶区晶胞参数精密测定以及从中可取得的信息。第六、七、八章则以较多篇幅分别讨论了纤维超分子结构参数——结晶度、取向度及晶粒尺寸的测定。最后一章介绍小角散射在测定纤维长周期及孔隙结构中的应用。X射线衍射实验所需的仪器设备及其原理均分散在各章中进行介绍。

本书第一章至第五章由胡恒亮执笔，第六章至第九章由穆祥祺执笔。

本书在编写过程中，得到了天津纺织工学院及纺化系领导的关怀，得到了纺化研究室诸位同志的帮助，谨此一并致

谢。

关于X射线衍射技术象本书这样的选材和编写方式尚属首次，不成熟和错误之处恐难免，敬请各位读者不吝指正。

胡恒亮 穆祥祺

1987年5月

目 录

| | |
|------------------------------|------|
| 第一章 X射线的性质及其产生 | (1) |
| 第一节 X射线的基本性质 | (1) |
| 一、可见光与X射线..... | (1) |
| 二、衍射图..... | (3) |
| 三、X射线探查的空间结构层次..... | (4) |
| 第二节 X射线的产生 | (5) |
| 一、X射线管..... | (5) |
| 二、旋转阳极X射线发生器..... | (7) |
| 三、特征和连续X射线..... | (7) |
| 四、X射线的吸收..... | (10) |
| 五、 β 滤波片和平衡滤波片..... | (11) |
| 第三节 相干散射 | (14) |
| 一、X射线与物质的相互作用..... | (14) |
| 二、非相干散射..... | (15) |
| 三、单电子的相干散射..... | (15) |
| 四、原子散射因子..... | (17) |
| 五、可见光的干涉和X射线衍射..... | (18) |
| 第四节 X射线与物质的能量结构 | (20) |
| 一、X荧光和光电子..... | (20) |
| 二、X荧光的元素特征..... | (21) |
| 三、光电子动能与元素及其价态特征..... | (21) |
| 第二章 物相的定性鉴别 | (23) |

| | |
|---------------------------------|------|
| 第一节 纤维图和粉末图 | (23) |
| 一、X射线照相法..... | (23) |
| 二、平板相机..... | (23) |
| 三、各类纤维图的花样特征..... | (26) |
| 四、圆筒相机和衍射层线..... | (27) |
| 五、粉末相机及其装片方法..... | (29) |
| 六、底片特征和测微光密度计..... | (30) |
| 第二节 纤维品种的鉴别 | (32) |
| 一、各种成品纤维的纤维图..... | (32) |
| 二、混纺纱的纤维图..... | (43) |
| 第三节 工艺和测量条件对纤维图的影响 | (44) |
| 一、涤纶纺丝过程中的纤维图和结构状态变化..... | (44) |
| 二、DMF溶剂处理的PET纤维图..... | (46) |
| 三、棉纤维的丝光处理..... | (47) |
| 四、尼龙6的晶型变化..... | (48) |
| 五、共聚纤维的多晶相共存..... | (49) |
| 六、弹性纤维的拉伸行为..... | (50) |
| 七、纤维图的衍射特征与结构信息..... | (51) |
| 第四节 粉末法的物相鉴别 | (54) |
| 一、粉末照片的d值..... | (54) |
| 二、相对强度..... | (55) |
| 三、粉末衍射卡片组..... | (55) |
| 四、卡片索引..... | (57) |
| 五、纤维中结晶粉末物质的分析..... | (59) |
| 第三章 物相的定量分析 | (61) |
| 第一节 X射线衍射仪 | (61) |
| 一、多晶衍射仪的基本原理和构造..... | (61) |

| | |
|--|-------------|
| 二、衍射几何安排和吸收校正..... | (65) |
| 三、测量条件的选择..... | (68) |
| 四、制样技术和洛仑兹因子..... | (71) |
| 五、衍射仪实验方案的确定..... | (73) |
| 第二节 定量分析的基本原理和方法..... | (74) |
| 一、粉末衍射定量分析的基本原理..... | (74) |
| 二、被分析的第j相与其余组分的合成质量 吸收系数相同, 且有纯样可得..... | (75) |
| 三、两相混合物中各相质量吸收系数不同, 且有纯样可得..... | (76) |
| 四、N个物相中各相质量吸收系数不同时, 加入标准物质进行分析..... | (76) |
| 五、K值法..... | (77) |
| 第三节 混合物组分快速分析..... | (78) |
| 一、钛白粉的晶型分析..... | (78) |
| 二、涤纶和棉花混纺物的快速组成分析..... | (79) |
| 三、涤纶和腈纶混纺物的混和比分析..... | (81) |
| 四、棉和黄麻混纺物的成分分析..... | (82) |
| 第四节 多晶相纤维的物相分析..... | (85) |
| 一、纤维素纤维中的晶相转换和序态变化..... | (85) |
| 二、共聚和共混纤维中的物相分析..... | (89) |
| 第四章 纤维的晶区结构..... | (91) |
| 第一节 晶体的基本知识..... | (91) |
| 一、晶体结构的周期性..... | (91) |
| 二、晶系和布拉维点阵..... | (92) |
| 三、晶面指数 (hkl) 和面间距 d | (94) |
| 四、晶体的宏观对称性——点群..... | (94) |

| | |
|--|-------|
| 五、晶体的微观对称性——空间群····· | (95) |
| 第二节 晶体的X射线衍射····· | (97) |
| 一、一维点阵的衍射····· | (97) |
| 二、晶格的衍射····· | (98) |
| 三、倒易晶格与反射球····· | (99) |
| 四、衍射强度····· | (101) |
| 第三节 晶体结构分析的一般步骤····· | (102) |
| 一、晶体结构分析的一般问题····· | (102) |
| 二、晶胞参数和对称性的确定····· | (104) |
| 三、分子和晶体结构模型的建立····· | (105) |
| 四、傅里叶合成和加细····· | (106) |
| 五、对苯二甲酸乙二酯环状三聚体-齐聚物的 晶体结构····· | (107) |
| 第四节 聚对苯二甲酸乙二酯的晶体结构测定····· | (109) |
| 一、样品、晶胞参数和实验强度校正····· | (109) |
| 二、链构型和原子位置的确定····· | (112) |
| 三、晶体结构和原子间距····· | (112) |
| 第五章 晶胞参数的精密测定····· | (115) |
| 第一节 纤维样品晶胞参数精密测定的原理和 方法····· | (115) |
| 一、一般考虑····· | (115) |
| 二、误差来源····· | (116) |
| 三、 K_{α_1} 和 K_{α_2} 衍射线的分离····· | (118) |
| 四、衍射线位置的确定····· | (120) |
| 五、标样法····· | (122) |
| 六、最小二乘法····· | (123) |
| 七、平板相机法····· | (125) |

| | |
|--------------------------|-------|
| 八、晶体单色器 | (125) |
| 第二节 聚对苯二甲酸乙二酯晶胞参数的精密测定 | (126) |
| 一、样品制备 | (126) |
| 二、测定方法 | (126) |
| 三、测定结果及其物理意义 | (127) |
| 第三节 纤维晶区弹性模量的测量 | (128) |
| 一、原理和测定方法 | (128) |
| 二、链轴方向的晶区弹性模量 E_{lc} | (130) |
| 三、链轴方向应力分布均匀性的实验验证 | (136) |
| 四、垂直链轴方向的晶区弹性模量 E_{lc} | (136) |
| 第六章 纤维结晶度的测定 | (139) |
| 第一节 结晶度测定的基本原理 | (139) |
| 一、基本公式 | (139) |
| 二、衍射强度的修正 | (140) |
| 第二节 测定结晶度的经验方法 | (142) |
| 一、纤维素纤维 | (142) |
| 二、涤纶 | (145) |
| 第三节 测定结晶度的鲁兰德方法 | (147) |
| 第四节 测定结晶度的计算分峰方法 | (151) |
| 一、方法的大意 | (151) |
| 二、关于峰形函数 | (152) |
| 三、测定实例 | (154) |
| 第五节 结晶度指数及其测定 | (158) |
| 一、测定方法及其特点 | (158) |
| 二、棉纤维的结晶度指数 | (160) |
| 三、涤纶的结晶度指数 | (163) |

| | |
|--------------------------------|-------|
| 第七章 纤维中晶区与非晶区的取向 | (165) |
| 第一节 晶区取向与X射线衍射 | (165) |
| 一、完全取向..... | (165) |
| 二、不完全取向..... | (167) |
| 三、纤维取向的完全描述..... | (169) |
| 四、纤维取向的统计描述..... | (170) |
| 第二节 取向因子的测定 (一) | (172) |
| 一、子午衍射的获取..... | (172) |
| 二、涤纶的I05衍射..... | (173) |
| 第三节 取向因子的测定 (二) | (176) |
| 一、正交晶系..... | (176) |
| 二、非正交晶系 (维尔钦斯基方法)..... | (178) |
| 第四节 关于纤维素纤维的取向 | (182) |
| 一、X射线角度..... | (182) |
| 二、取向因子与平均取向角..... | (182) |
| 三、棉纤维的螺旋角..... | (185) |
| 第五节 非晶区的取向 | (188) |
| 一、非晶区取向因子的测定..... | (188) |
| 二、涤纶中取向非晶态含量的测定..... | (189) |
| 第六节 极图和取向的类型 | (192) |
| 一、极图..... | (192) |
| 二、极图与X射线衍射..... | (196) |
| 三、取向的分类..... | (200) |
| 第八章 纤维中的晶粒尺寸和晶格畸变 | (202) |
| 第一节 谢乐公式 | (202) |
| 一、谢乐公式的推导..... | (202) |
| 二、关于谢乐公式的进一步说明..... | (205) |

| | | |
|-----|------------------------|-------|
| 第二节 | 晶格的无序 | (207) |
| 一、 | 第一类晶格畸变与第二类晶格畸变 | (207) |
| 二、 | 晶格畸变对X射线衍射的影响 | (208) |
| 三、 | 晶格微应变对X射线衍射的贡献 | (211) |
| 第三节 | 仪器宽化及其校正 | (211) |
| 一、 | 仪器宽化 | (211) |
| 二、 | 仪器宽化的校正 | (212) |
| 三、 | 仪器宽化的精确校正方法 | (214) |
| 第四节 | 晶粒尺寸的测定 | (215) |
| 一、 | 衍射峰无重叠, 不考虑晶格畸变 | (215) |
| 二、 | 衍射峰重叠, 不考虑晶格畸变 | (216) |
| 三、 | 晶粒尺寸与晶格畸变的同时测定 | (218) |
| 第五节 | 方差-范围函数方法 | (223) |
| 一、 | 方差及其性质 | (223) |
| 二、 | 背景的精确校正 | (224) |
| 三、 | $W-\sigma$ 直线及仪器宽化校正 | (225) |
| 四、 | 结构参数的计算 | (226) |
| 第九章 | 小角X射线散射的应用 | (230) |
| 第一节 | SAXS装置 | (231) |
| 一、 | 带有针孔准直系统的照相装置 | (231) |
| 二、 | 四狭缝系统小角散射仪 | (232) |
| 三、 | 克拉凯 (Kratky) 狭缝系统小角散射仪 | (235) |
| 第二节 | SAXS漫散射与纤维中的孔隙 | (236) |
| 一、 | 纤维中孔隙的存在 | (236) |
| 二、 | 纪尼叶方法测孔隙的平均半径 | (240) |
| 三、 | 内表面和波罗德 (Porod) 孔隙半径 | (242) |
| 四、 | 相关距离和不均匀性范围 | (245) |

| | |
|-------------------------------|-------|
| 五、纤维中孔隙体积分数的测定..... | (247) |
| 六、孔隙尺寸的分布..... | (249) |
| 第三节 两点图、四点图及长周期..... | (253) |
| 一、两点图与四点图..... | (253) |
| 二、长周期..... | (258) |
| 附表1 质量吸收系数 μ_m | (261) |
| 附表2 原子散射因数 f | (267) |
| 附表3 非相干散射强度 I_{inc}/R | (272) |
| 参考文献..... | (276) |

第一章 X射线的性质及其产生

第一节 X射线的基本性质

一、可见光与X射线

与可见光一样，X射线的本质也是一种电磁波或电磁辐射。就辐射本身而言，它们的主要差别是波长的不同。以 1\AA （埃） $=10^{-8}\text{cm}$ 为单位，可见光的波长范围是 $4000\sim 7500\text{\AA}$ ；而通常X射线的波长范围为 $0.01\sim 100\text{\AA}$ 。图1-1是各类电磁波的划分。在X射线衍射技术中常用的X射线波长

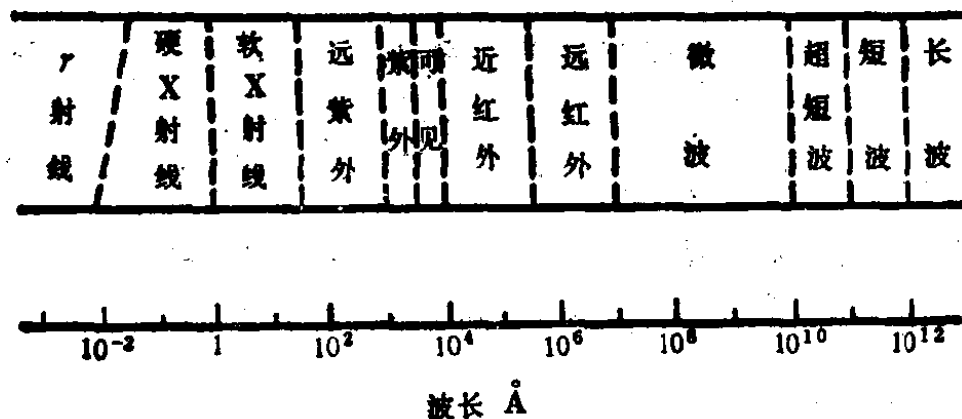


图1-1 各类电磁波按波长的划分

为 $0.5\sim 2.5\text{\AA}$ 之间，即图1-1中硬和软X射线的分界线附近。X射线波长常用单位除 \AA 以外，还有晶体单位 kx 。它们的换算关系是

$$1\text{kx} = 1.002076 \pm 0.000007\text{\AA} \quad (1965\text{年确定})$$

以keV（千电子伏特）为单位的光量子能量E与以Å为单位的波长λ之间成立关系式

$$E = 12.4/\lambda \quad (1-1)$$

由此，X射线的光量子能量约是可见光的5000倍。高能量的X射线光子对物质具有强大的穿透能力。这对于了解物质内部的状态，而又不破坏样品，是很有利的。

X射线可以使银盐底片感光；与ZnS, CdS, NaI等物质相互作用可以产生可见光的荧光效应；可以使空气或其他气体电离。利用这些性质能够检知X射线。

可见光在透明物质之间具有一定的折射率。利用这一性质，人们制成各种显微镜来放大微小物体的可见光象。然而，X射线在不同物质的界面几乎不发生折射现象，亦即X射线的折射率几乎等于1。这就不可能利用折射现象获得微小物体的放大X射线象。另外，电子束可以在电场或磁场中偏转。由此制成的电子显微镜可以提供微小物体的放大电子束象。但是，外加任何电场和磁场都不可能偏转X射线。要想用偏转原理形成放大的X射线象也是不可能的。近十年来，人们力图发明X射线激光器，并预言由X射线激光器提供的全息干涉象，可能直接得到物体的微观放大象。可惜的是，实用的X射线激光器至今尚未问世。总之，目前还不能进行X射线成象。

射线的波长越短，则可以分辨物体中的最短距离越小。可见光的最短分辨距离约为1μm（微米=10⁴Å）。从X射线波长可以估计，它的可分辨距离小于1Å。这是十分诱人的。况且，由于电子束的低穿透能力和制作接近1Å分辨率电子显微镜的高昂费用，利用X射线探知物体内部微观结构仍是常用的方法。

二、衍射图

虽然X射线不能成象，却可以利用衍射原理借助X射线来探知物质的微观结构。考察光学显微镜中的衍射现象。图1-2是通常的光学显微镜的成象光路图。AB为原物体，A'B'为放大的虚象。聚光镜把单色光源发出的光线变为平行光束

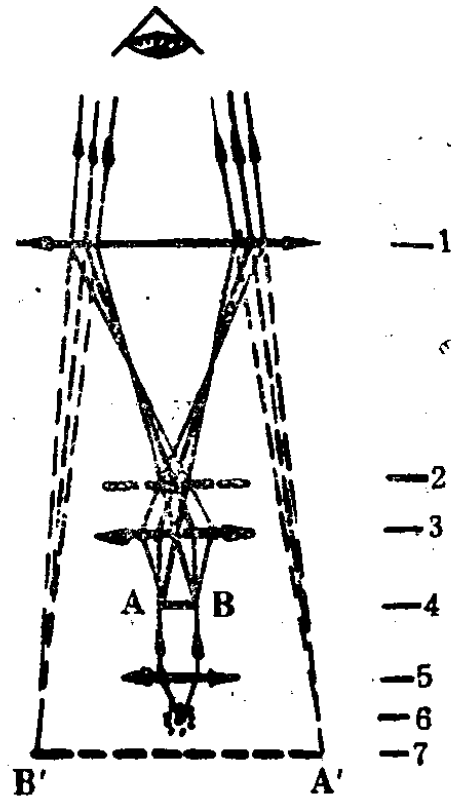


图1-2 常见光学显微镜成象光路图

- 1—目镜 2—物镜焦平面（衍射图） 3—物镜
4—原物体AB 5—聚光镜 6—单色光源
7—物体放大虚象A'B'

照射在物体上。物体被照明后，发出散射光线。由物体各个部分发出的平行散射光线，则必然聚焦在物镜的焦平面上。因为这些平行光之间的强度和位相差不同，所以形成焦平面上表现强度分布花纹的衍射图。我们完全可以把显微镜的成象过程当作两个步骤组成。第一步从物体形成衍射图；第二步

由衍射图通过目镜形成物体的虚象。在光学显微镜中，衍射图只是成象的一个中间步骤。当然，衍射图并非一个中间象，它与原物体无直接相似之处。但是，它的每一点的强度由原物体各个部分散射光干涉叠加而成。可以说，衍射图的任何小部分均包含了原物体的整体光密度信息。

就X射线而言，一束平行X射线投射在物体上，物体各部分接着散射的X射线并不能通过某种“物镜”聚焦。但是，只要把X射线检测装置放在与样品物体尺寸相比相当远的地方，可以同样近似地认为物体不同部分射向检测装置的散射X射线是平行的。这样，在检测装置所安放的位置上仍可获得X射线衍射图。这一情形相当于图1-2中的物镜几乎没有放大作用，从而物镜焦平面移向无限远处。当然，还没有制造出X射线“目镜”，把衍射图变成某种X射线象。然而，已有的衍射理论指出，通过傅里叶 (Fourier) 变换或级数的数学工具，用巧妙的运算和各种其他信息的综合，人们可能从衍射图获得物体的微观结构情报。这就是X射线衍射方法在各个领域（包括纺织工业）作为分析和研究工具获得广泛应用的理性基础。

三、X射线探查的空间结构层次

波长 1\AA 左右的X射线可以探知物体 \AA 尺度以上的空间结构。由于实验条件的限制，实际可探知的空间结构尺度为 $0.5\sim 2000\text{\AA}$ 。在精细结构研究方面，它可以在原子水平上了解纤维、染料和添加剂等有机分子，与消光剂和填充料等无机分子的晶体结构；分析大分子的构型、构象和螺旋性等分子结构；测量非晶物质中的序态情况；决定结晶区的晶格畸变和次晶程度。在精细组织研究方面，用X射线衍射法可以进行结晶度、三相指数、结晶的晶粒形状和尺寸的测定；