

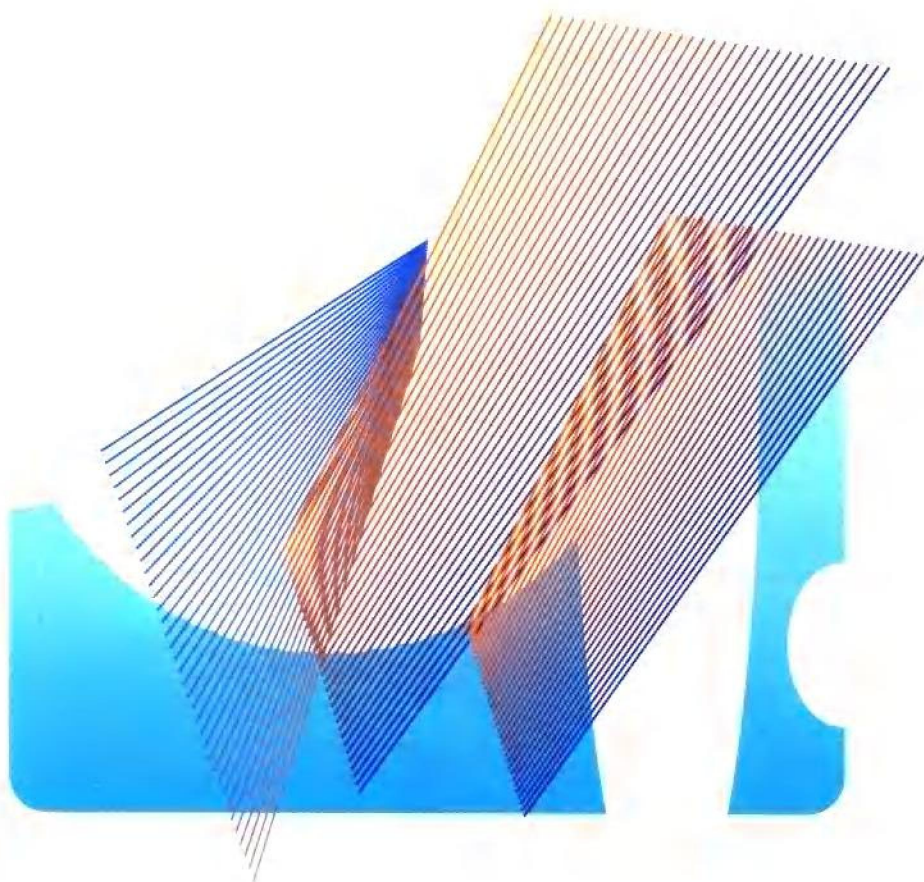
普通高等教育“九五”部级重点教材

B

普通高等教育机电类规划教材

# 材料分析方法

哈尔滨工业大学 周玉 主编



 机械工业出版社  
China Machine Press

00007758

TB302

34

普通高等教育“九五”部级重点教材

普通高等教育机电类规划教材

# 材料分析方法

主编 周 玉

协编 漆 璇 范 雄 宋晓平

陈菲瑕 宋学孟 孟庆昌

主审 刘文西



机械工业出版社



C0482963

该书主要包括 X 射线衍射分析、电子显微分析、物理性能分析三大部分。书中介绍了用 X 射线衍射和电子显微技术分析材料微观组织结构的原理、设备及试验方法和材料的物理性能分析方法。内容包括：X 射线衍射方向与强度、多晶体分析方法及 X 射线衍射仪、物相分析、宏观应力测定、透射电镜结构与原理、电子衍射、衍衬成像、扫描电镜结构与原理、电子探针显微分析、热学性能分析、热膨胀分析、热电性分析和磁性分析等。同时，简要介绍了离子探针、低能电子衍射、俄歇电子能谱仪、扫描隧道与原子力显微镜及 X 射线光电子能谱仪等显微分析方法以及核物理分析方法。书中的实例分析注重引入了材料微观组织结构分析和物理性能分析方面的新成果。

本书可以作为材料科学与工程学科的本科生和研究生教材或教学参考书，也可供热加工其他专业师生参考，亦可供从事材料研究及分析检测方面工作的技术人员学习参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

材料分析方法/周玉主编. —北京：机械工业出版社，2000.5  
普通高等教育“九五”部级重点教材·普通高等教育机电类规划教材  
ISBN 7-111-07595-1

I. 材… II. 周… III. 工程材料-分析方法-高等学校-教材  
IV. TB302

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 56747 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)  
责任编辑：常燕宾 版式设计：霍永明 责任校对：李秋荣  
封面设计：方 芬 责任印制：路 琳  
北京机工印刷厂印刷·新华书店北京发行所发行  
2000 年 5 月第 1 版·第 1 次印刷  
787mm×1092mm<sup>1</sup>/<sub>16</sub>·19.75 印张·482 千字  
0 001—4 000 册  
定价：27.00 元

凡购本书，如有缺页、倒页、脱页，由本社发行部调换  
本社购书热线电话 (010) 68993821、68326677-2527

# 前 言

本书是根据 1996 年 9 月在贵阳召开的金属材料及热处理教学指导小组第二届第一次会议精神立项投标, 并通过 1996 年 12 月在北京清华大学召开的材料工程类教学指导委员会评审, 按照原机械部“九五”教材编写出版要求编写的, 是部属重点教材。

随着新专业目录的实施, 各高校都本着加强专业基础、拓宽专业口径的原则, 加大学科内公共专业基础课与技术基础课的比例, 减小专业课的比例。与此相适应, 教材建设也必须符合专业目录调整的需要。

《材料分析方法》是材料、冶金等学科必修的公共技术基础课之一, 也是机械学科的材料成形与控制工程专业基础课之一, 物理、化学、生物及机械学科中精密加工与特种加工等相关领域的学生也将《材料分析方法》作为其选修课之一, 因此该教材具有较广的使用范围。

《材料分析方法》内容包括: 材料 X 射线衍射分析, 材料电子显微分析, 材料物理性能分析三大部分。国外同类专业也有相应的参考书和教材, 但所涉及的材料范围早已扩展到整个材料的领域, 而国内这方面现有的教材无论是从名称还是从内容上看, 都基本局限于金属材料, 这显然不适应当前材料科学与工程学科发展的需要。本教材的编写就是将其研究对象在原来金属材料的基础上, 又扩充了无机非金属的范例, 并适当引入新的分析方法, 已便与国际接轨。

本书从内容上力求简明扼要, 抓住本质与精华, 讲清基本原理与常用方法, 尽量增加用该方法解决具体问题的范例。不局限于就方法而讲方法, 注重培养学生应用分析方法解决具体问题的能力, 让学生在解决实际问题的实践中逐渐掌握常用的分析方法。

根据本科生的层次要求删去已往教材中部分内容较深、且使用较少的旧内容。X 射线部分只讲到宏观应力测定, 织构测定、晶块尺寸测定及单晶体衍射分析及衍射动力学等没有编入; 电子显微分析部分除讲述了透射电镜 (TEM)、扫描电镜 (SEM) 与电子探针 (EPMA) 外, 还介绍了扫描隧道显微镜 (STM)、原子力显微镜 (AFM)、X 射线光电子能谱 (XPS) 等新的分析方法。

本课程授课学时为 60 学时, 但考虑到目前我国教学参考书种类有限, 因此本教材编入的内容较广, 内容的总含量多于上课时数, 以供学生自学参考和不同学校的选择, 最后并附有实验指导。

本书第一、六章及实验三由上海交通大学漆璇教授编写, 第二、三、四、五章及实验一、二由广东工业大学范雄教授编写, 第七、八章由西安交通大学宋晓平教授编写, 第九、十、十一、十二、十三章及附录由哈尔滨工业大学周玉教授编写, 第十四、十五章由大连理工大学陈珩教授编写, 第十六、十七、十八章及实验八、九、十由哈尔滨工业大学宋学孟教授编写, 实验四、五、六、七由哈尔滨工业大学孟庆昌副教授编写。全书由周玉教授担任主编, 天津大学刘文西教授担任主审。

由于编者水平有限, 加之时间仓促, 书中恐有不当之处, 敬请读者批评指正。

编者

1999 年 5 月

# 目 录

前言	理 .....	62
<b>第一篇 材料 X 射线衍射分析</b> .....	第一节 宏观应力测定方法 .....	66
<b>第一章 X 射线物理学基础</b> .....	第四节 X 射线宏观应力测定中的一些问题 .....	70
第一节 X 射线的本质 .....	习题 .....	73
第二节 X 射线的产生及 X 射线谱 .....	<b>第二篇 材料电子显微分析</b> .....	74
第三节 X 射线与物质的相互作用 .....	<b>第七章 电子光学基础</b> .....	74
习题 .....	第一节 电子波与电磁透镜 .....	74
<b>第二章 X 射线衍射方向</b> .....	第二节 电磁透镜的像差与分辨本领 .....	77
第一节 几何晶体学简介 .....	第三节 电磁透镜的景深和焦长 .....	80
第二节 布喇格方程 .....	习题 .....	81
第三节 获得衍射花样的方法简介 .....	<b>第八章 透射电子显微镜</b> .....	82
习题 .....	第一节 透射电子显微镜的结构与成像原理 .....	82
<b>第三章 X 射线衍射强度</b> .....	第二节 主要部件的结构与工作原理 .....	86
第一节 多晶体衍射图相的形成 .....	第三节 透射电子显微镜分辨本领和放大倍数的测定 .....	88
第二节 单位晶胞对 X 射线的散射与结构因数 .....	习题 .....	90
第三节 罗伦兹因数 .....	<b>第九章 电子衍射</b> .....	91
第四节 影响衍射强度的其它因数 .....	第一节 概述 .....	91
第五节 多晶体衍射的积分强度公式 .....	第二节 电子衍射原理 .....	92
习题 .....	第三节 电子显微镜中的电子衍射 .....	100
<b>第四章 多晶体分析方法</b> .....	第四节 单晶体电子衍射花样标定 .....	103
第一节 德拜-谢乐法 .....	第五节 复杂电子衍射花样 .....	105
第二节 其它照相法简介 .....	习题 .....	108
第三节 X 射线衍射仪 .....	<b>第十章 晶体薄膜衍衬成像分析</b> .....	109
习题 .....	第一节 概述 .....	109
<b>第五章 物相分析及点阵参数精确测定</b> .....	第二节 薄膜样品的制备 .....	109
第一节 定性分析 .....	第三节 衍衬成像原理 .....	112
第二节 定量分析 .....	第四节 消光距离 .....	113
第三节 点阵参数的精确测定 .....	第五节 衍衬运动学简介 .....	115
第四节 非晶态物质及其晶化过程的 X 射线衍射分析 .....	第六节 晶体缺陷分析 .....	121
习题 .....	习题 .....	129
<b>第六章 宏观残余应力的测定</b> .....	<b>第十一章 扫描电子显微镜</b> .....	130
第一节 物体内应力的产生与分类 .....	第一节 电子束与固体样品作用时产生的信号 .....	130
第二节 X 射线宏观应力测定的基本原理 .....	第二节 扫描电子显微镜的构造和工作	

原理 .....	132
第三节 扫描电子显微镜的主要性能 .....	134
第四节 表面形貌衬度原理及其应用 .....	136
第五节 原子序数衬度原理及其应用 .....	141
习题 .....	143
第十二章 电子探针显微分析 .....	144
第一节 电子探针仪的结构与工作原理 .....	144
第二节 电子探针仪的分析方法及应用 .....	148
习题 .....	150
第十三章 其它显微分析方法简介 .....	151
第一节 离子探针 .....	151
第二节 低能电子衍射 .....	153
第三节 俄歇电子能谱仪 .....	157
第四节 场离子显微镜 .....	161
第五节 扫描隧道显微镜 (STM) 与原子力显微镜 (AFM) .....	167
第六节 X 射线光电子能谱仪 .....	172
习题 .....	175
第三篇 材料物理性能分析 .....	176
第十四章 热学性能分析 .....	176
第一节 热焓与热容 .....	176
第二节 影响热容的因素 .....	179
第三节 热焓与比热容的测量 .....	181
第四节 热分析的应用 .....	184
习题 .....	192
第十五章 膨胀分析 .....	193
第一节 材料的热膨胀及热膨胀系数 .....	193
第二节 影响热膨胀性能的因素 .....	196
第三节 膨胀的测量 .....	199
第四节 膨胀分析的应用 .....	202
习题 .....	212
第十六章 电阻分析 .....	213
第一节 金属的导电性 .....	213
第二节 影响电阻的因素 .....	216
第三节 电阻的测量 .....	220
第四节 电阻分析的应用 .....	221
习题 .....	224
第十七章 磁性分析 .....	225
第一节 磁性的基本概念及基本量 .....	225
第二节 抗磁性与顺磁性 .....	226
第三节 铁磁性 .....	231

第四节 影响铁磁性的因素 .....	235
第五节 铁磁性的测量 .....	238
第六节 铁磁分析的应用 .....	242
习题 .....	246
第十八章 核物理方法及其应用 .....	247
第一节 原子核的组成与性质 .....	247
第二节 放射性衰变与放射性同位素的应用 .....	248
第三节 穆斯堡尔效应及其应用 .....	249
第四节 核磁共振及其应用 .....	256
第五节 正电子湮没及其应用 .....	258
第六节 中子散射及其应用 .....	261
习题 .....	263
实验指导 .....	264
实验一 单相立方系物质 X 射线粉末相计算 .....	264
实验二 用 X 射线衍射仪进行多晶体物质的相分析 .....	265
实验三 宏观残余应力的测定 .....	269
实验四 透射电镜结构原理及明暗场成像 .....	272
实验五 选区电子衍射与晶体取向分析 .....	276
实验六 扫描电镜的结构原理及图像衬度观察 .....	280
实验七 电子探针结构原理及分析方法 .....	284
实验八 用 DTA 和 DSC 研究碳钢回火过程的转变 .....	287
实验九 膨胀法测量钢的相变点 .....	290
实验十 磁性法测量淬火钢中的残余奥氏体量 .....	293
附录 .....	298
附录 A 物理常数 .....	298
附录 B 质量吸收系数 $\mu_l/\rho$ .....	298
附录 C 原子散射因数 $f$ .....	299
附录 D 各种点阵的结构因数 $F_{hkl}^2$ .....	300
附录 E 粉末法的多重性因数 $P_{hkl}$ .....	300
附录 F 常见晶体标准电子衍射花样 .....	301
附录 G 特征 X 射线的波长和能量表 .....	305
附录 H 立方与六方晶体可能出现的反射 .....	307
参考文献 .....	308

# 第一篇 材料 X 射线衍射分析

## 第一章 X 射线物理学基础

1895 年德国物理学家伦琴 (Röntgen W.C) 在研究阴极射线时发现了一种新型的辐射, 它们是肉眼看不见的, 但可使照相底片感光, 并有很强的穿透力, 由于当时尚不了解这种辐射的性质, 故称其为 X 射线。而今, X 射线的本质、它与物质相互作用的基本原理已被深入研究, 并在科学研究、医疗与技术工程上获得广泛应用, 相应的设备和方法也在不断的发展中。

### 第一节 X 射线的本质

X 射线是一种波长很短的电磁波, 这是 1912 年由劳埃 (Laue M. von) 指导下的著名衍射实验所证实的, 晶体衍射实验的成功, 还揭示了物质内部原子规则排列的特征。在电磁波谱上, X 射线处于紫外线与  $\gamma$  射线之间 (见图 1-1), 测量其波长的单位是纳米 (nm,  $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ )。X 射线的波长在约  $0.01\sim 10\text{nm}$  范围内, 用于衍射分析的 X 射线波长范围为  $0.05\sim 0.25\text{nm}$ 。本质为电磁波的 X 射线, 其磁场分量在与物质的相互作用中效应很弱, 所以只考虑它的电场分量  $A$ , 一束沿  $y$  轴方向传播的波长为  $\lambda$  的 X 射线波方程如下

$$A = A_0 \cos 2\pi \left( \frac{y}{\lambda} - \nu t \right) \quad (1-1)$$

式中,  $A_0$ —电场强度振幅;  $\nu$ —频率 ( $c/\lambda$ );  $c$ —光速;  $t$ —时间, 若以  $\phi$  表示其相位, 即:  $\phi = 2\pi \frac{y}{\lambda}$ , 令  $\omega = 2\pi\nu$ , 则上式可写成

$$A = A_0 \cos(\phi - \omega t) \quad (1-1a)$$

其指数式  $A = A_0 e^{i(\phi - \omega t)}$  (1-1b)

当  $t=0$ ,  $A = A_0 e^{i\phi}$ ,  $e^{i\phi}$  称位相因子。

与所有的基本粒子一样, X 射线具有波粒二相性, 由于其波长较短, 它的粒子性往往表现突出, 故 X 射线也可视为一束具有一定能量的光量子流, 每个光量子的能量  $E$  和动量  $P$  分别为

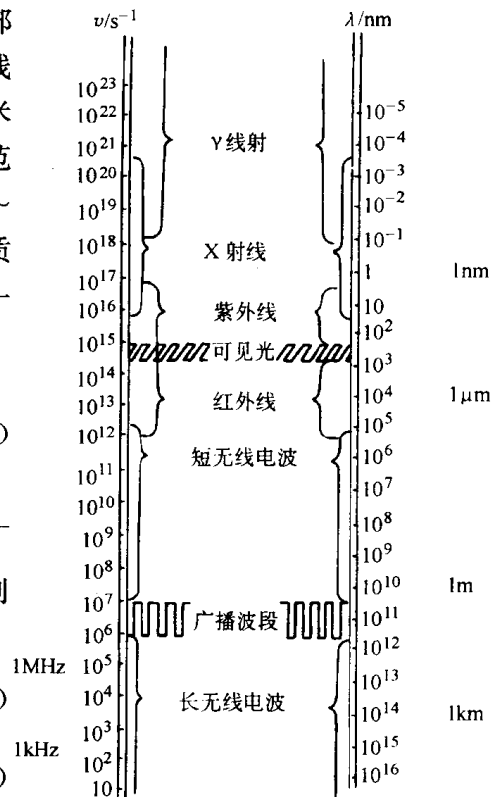


图 1-1 电磁波谱

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1-2)$$

$$P = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{c} \quad (1-3)$$

式中,  $h$  为普朗克常数 (Planck's constant)  $= 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

## 第二节 X射线的产生及X射线谱

通常获得X射线是利用一种类似热阴极二极管的装置,用一定材料制作的板状阳极(A,称为靶)和阴极(C,灯丝)密封在一个玻璃-金属管壳内,阴极通电加热,在阳极和阴极间加以直流高压 $U$ (约数千伏~数十千伏);则阴极产生的大量热电子 $e$ 将在高压电场作用下飞向阳极,在它们与阳极碰撞的瞬间产生X射线。产生X射线的基本电气线路见图1-2。用仪器检测此X射线的波长,发现其中包含两种类型的波谱,连续X射线谱和标识X射线谱(或特征X射线谱)。

### 一、连续X射线谱

在X射线管两极间加以高压 $U$ ,并维持一定的管流 $i$ ,所得到的X射线强度与波长的关系见图1-3,其特点是X射线波长从一最小值 $\lambda_{\text{swL}}$ 向长波方向伸展,强度在 $\lambda_m$ 处有一最大值。这种强度随波长连续变化的谱线称连续X射线谱。 $\lambda_{\text{swL}}$ 称该管电压下的短波限。

连续谱受管电压 $U$ ,管电流 $i$ 和阳极靶材的原子序 $z$ 的作用,其相互关系的实验规律如下:

1) 当提高管电压 $U$ 时( $i, z$ 不变),各波长X射线的强度都提高,短波限 $\lambda_{\text{swL}}$ 和强度最大值对应的 $\lambda_m$ 减小(见图1-3a)。

2) 当保持管压一定,提高管电流 $i$ ,各波长X射线的强度一致提高,但 $\lambda_{\text{swL}}$ 和 $\lambda_m$ 不变(见图1-3b)。

3) 在相同的管压和管流下,阳极靶材的原子序 $z$ 越高,连续谱的强度越大,但 $\lambda_{\text{swL}}$ 和 $\lambda_m$ 相同(见图1-3c)。

连续谱的总强度决定于上述 $U, i, z$ 三因素,

$$I_{\text{总}} = \int_{\lambda_{\text{swL}}}^{\infty} I(\lambda) d\lambda = K_1 i z U^2 \quad (1-4)$$

式中 $K_1$ 为常数。当X射线管仅产生连续谱时,其效率 $\eta$ 为

$$\eta = \frac{I_{\text{总}}}{iU} = K_1 z U$$

可见管压越高,阳极靶材的原子序越大,X射线管的效率越高,但由于常数 $K_1$ 是个很小的数,约 $(1.1 \sim 1.4) \times 10^{-9} / \text{V}$ 。故即使采用钨阳极( $z=74$ ),管电压为100kV时,其 $\eta \approx 1\%$ 。碰撞阳极靶的电子束的大部分能量都耗费在使阳极靶发热,所以阳极靶多用高熔点金属

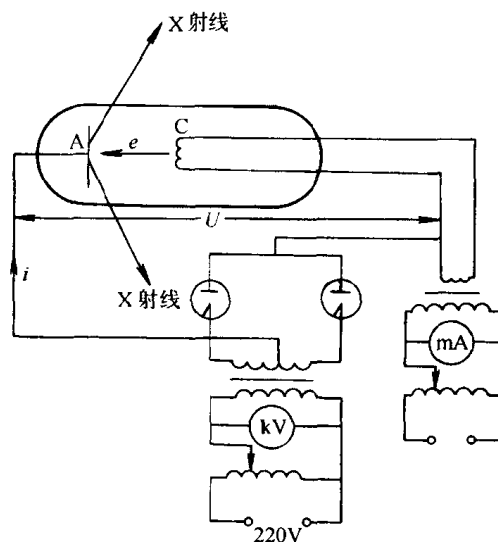


图1-2 产生X射线的基本电气线路



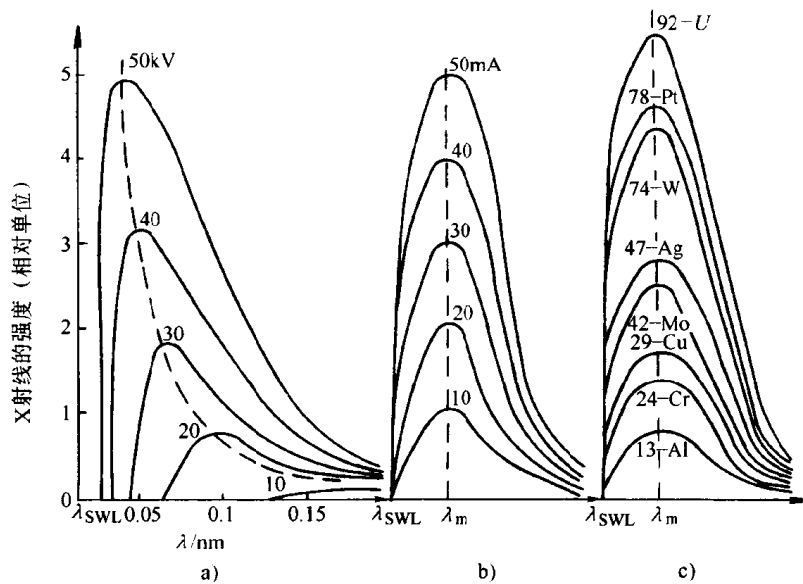


图 1-3 管电压、管电流和阳极靶的原子序对连续谱的影响

a) 管电压的影响 b) 管电流的影响 c) 阳极靶原子序的影响

制造，如 W、Ag、Mo、Cu、Ni、Co、Fe、Cr 等，且 X 射线管在工作时要一直通水使靶冷却。

用量子力学的观点可以解释连续谱的形成以及其何以存在短波限。在管电压  $U$  作用下，电子到达阳极靶时的动能为  $eU$ ，若一个电子在与阳极靶碰撞时，把全部能量给予一个光子，这就是一个光量子所可能获得的最大能量，即  $h\nu_{\max} = eU$ ，此光量子的波长即为短波限  $\lambda_{\text{SWL}}$ ，

$$\nu_{\max} = \frac{eU}{h} = \frac{c}{\lambda_{\text{SWL}}}$$

所以

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{SWL}} &= \frac{hc}{eU} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s} \times 2.998 \times 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}}{1.602 \times 10^{-19} \text{C} \cdot U} = \frac{12.4 \times 10^{-7}}{U} \text{m} \\ &= \frac{1240}{U} \text{nm} \end{aligned} \quad (1-5)$$

绝大多数到达阳极靶面的电子经多次碰撞消耗其能量，每次碰撞产生一个光量子，故其能量均小于短波限，而得波长大于  $\lambda_{\text{SWL}}$  的不同波长的辐射，构成连续谱。

## 二、标识 X 射线谱

当加于 X 射线管两端的电压增高到与阳极靶材相应的某一特定值  $U_k$  时，在连续谱的某些特定的波长位置上，会出现一系列强度很高、波长范围很窄的线状光谱，它们的波长对一定材料的阳极靶有严格恒定的数值，此波长可做为阳极靶材的标志或特征，故称为标识谱或特征谱（见图 1-4）。特征谱的波长不受管压、管流的影响，只决定于阳极靶材元素的原子序。布喇格 (Bragg W. H.) 发现了特征谱，莫塞莱 (Moseley H. G. J.) 对其进行系统研究，得出特征谱波长  $\lambda$  和阳极靶的原子序  $z$  之间的关系——莫塞莱定律：

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = K_2(z - \sigma) \quad (1-6)$$

式中  $K_2$  和  $\sigma$  都是常数。该定律表明：阳极靶材的原子序越大，相应于同一系的特征谱波长越

短。

按照经典的原子模型，原子内的电子分布在一系列量子化的壳层上，在稳定状态下，每个壳层有一定数量的电子，它们具有一定的能量，最内层（K层）的能量最低，然后按L、M、N……的顺序递增，令自由电子的能量为零，则各层上电子能量的表达式为

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 n^2} (z - \sigma)^2 \quad (1-7)$$

式中， $E_n$  为主量子数为  $n$  的壳层上电子的能量； $n$  为主量子数； $m$  为电子质量，其它符号同前。当冲向阳极靶的电子具有足够能量将内层电子击出成为自由电子（二次电子），这时原子就处于高能的不稳定状态，必然自发的向稳态过渡。当K层出现空位，原子处于K激发态，若L层电子跃迁到K层，原子转变到L激发态，其能量差以X射线光量子的形式辐射出来，这就是特征X射线。L层→K层的跃迁发射  $K_\alpha$  谱线，由于L层内尚有能量差别很小的亚能级，不同亚能级上电子的跃迁所辐射的能量小有差别而形成波长较短的  $K_{\alpha_1}$  谱线和波长稍长的  $K_{\alpha_2}$  谱线，若M层电子向K层空位补充，则辐射波长更短的  $K_\beta$  谱线。特征谱的发射过程见示意图1-5。所辐射的特征谱频率由下式计算：

$$h\nu = w_{n_2} - w_{n_1} = (-E_{n_2}) - (-E_{n_1}) \quad (1-8)$$

式中  $w_{n_2}$ 、 $w_{n_1}$  分别为电子跃迁前后原子激发态的能量。将式(1-7)代入式(1-8)得

$$h\nu = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} (z - \sigma)^2 \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (1-9)$$

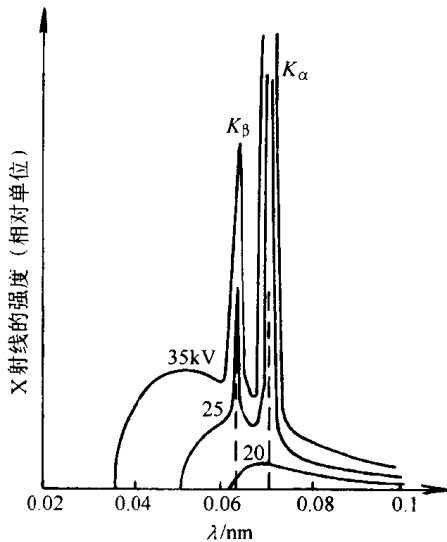


图 1-4 标识 X 射线谱

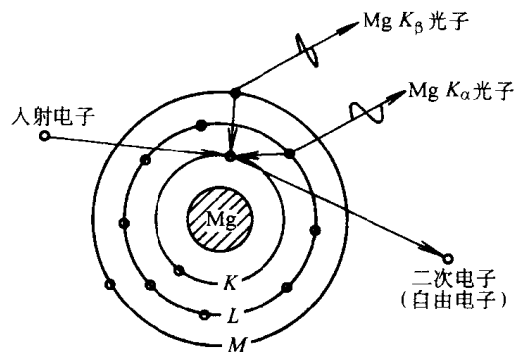


图 1-5 标识 X 射线的产生

若  $n_2=1$  (即K层)， $n_1=2$  (即L层)，发射的  $K_\alpha$  谱波长  $\lambda_{K_\alpha}$  为

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda_{K_\alpha}}} = K_2 (z - \sigma)$$

式中：

$$K_2 = \sqrt{\frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c} \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)} = \sqrt{R \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)}$$

$R$  称里德伯常数，在国际单位制中  $R = \frac{2\pi^2 m e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c} = 1.0961 \times 10^7 \text{m}^{-1}$ 。

根据莫塞莱定律可以得出： $h\nu_{K_\alpha} < h\nu_{K_\beta}$ ，亦即  $\lambda_{K_\alpha} > \lambda_{K_\beta}$ ，但由于在K激发态下，L层电子

向  $K$  层跃迁的几率远大于  $M$  层跃迁的几率，所以  $K_{\alpha}$  谱线的强度约为  $K_{\beta}$  的五倍。由  $L$  层内不同亚能级电子向  $K$  层跃迁所发射的  $K_{\alpha_1}$  谱线和  $K_{\alpha_2}$  谱线的关系是： $\lambda_{K_{\alpha_1}} < \lambda_{K_{\alpha_2}}$ ， $I_{K_{\alpha_1}} \approx 2I_{K_{\alpha_2}}$  ( $I$  表示辐射强度)。各元素的特征谱波长和  $K$  系谱线的激发电压见附录 G。

标识谱的强度随管电压 ( $U$ ) 和管电流 ( $i$ ) 的提高而增大，其关系的实验公式如下

$$I_{\text{特}} = K_3 i (U - U_n)^m \quad (1-10)$$

式中， $K_3$  为常数； $U_n$  为标识谱的激发电压，对  $K$  系  $U_n = U_K$ ； $m$  为常数 ( $K$  系  $m = 1.5$ ， $L$  系  $m = 2$ )。在多晶材料的衍射分析中总是希望应用以特征谱为主的单色光源，即有尽可能高的  $I_{\text{特}}/I_{\text{透}}$ 。由式 (1-4) 和式 (1-10) 可推得对  $K$  系谱线，当  $U/U_K = 4$  时  $I_{\text{特}}/I_{\text{透}}$  获最大值。所以 X 射线管适当的工作电压  $U \approx (3 \sim 5) U_K$ 。表 1-1 列出常用 X 射线管的适宜工作电压及特征谱波长等数据。

表 1-1 几种常用阳极靶材料和特征谱参数

阳极靶 元素	原子序 $z$	K 系特征谱波长/0.1nm				K 吸收限 $\lambda_K/0.1\text{nm}$	$U_K$ /kV	$U_{\text{适宜}}$ /kV
		$K_{\alpha_1}$	$K_{\alpha_2}$	$K_{\beta_1}$	$K_{\beta_2}$			
Cr	24	2.28970	2.293606	2.29100	2.08487	2.0702	5.43	20~25
Fe	26	1.936042	1.939980	1.937355	1.75661	1.74346	6.4	25~30
Co	27	1.788965	1.792850	1.790260	1.62079	1.60815	6.93	30
Ni	28	1.657910	1.661747	1.659189	1.500135	1.48807	7.47	30~35
Cu	29	1.540562	1.544390	1.541838	1.392218	1.38059	8.04	35~40
Mo	42	0.70930	0.713590	0.710730	0.632288	0.61978	17.44	50~55

注： $\lambda_{K_{\alpha}} = \frac{2\lambda_{K_{\alpha_1}} + \lambda_{K_{\alpha_2}}}{3}$

### 第三节 X 射线与物质的相互作用

当 X 射线与物质相遇时，会产生一系列效应，这是 X 射线应用的基础。德国物理学家伦琴在发现 X 射线时就观察到它有可见光与其无法比拟的穿透力，可使荧光物质发光，可使气体或其它物质电离…等。X 射线与物质的相互作用很快就得到了应用，这些相互作用的本质也就得到逐渐深入的认识。入射到某物质的 X 射线无非可分为穿透和吸收两部分。

#### 一、X 射线的透射系数和吸收系数

如图 1-6 所示，强度为  $I_0$  的入射线照射到厚度为  $t$  的均匀物质上，实验证明，X 射线通过深度为  $x$  处的  $dx$  厚度物质其强度的衰减  $dI_x/dx$  与  $dx$  成正比，即

$$\frac{dI_x}{I_x} = -\mu_1 dx \quad (\text{负号表示 } dI_x \text{ 与 } dx \text{ 符号相反}) \quad (1-11)$$

$\mu_1$  为常数，称线吸收系数，上式经积分得 (积分限  $0 \sim t$ ):

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu_1 t} \quad I = I_0 e^{-\mu_1 t} \quad (1-12)$$

$\frac{I}{I_0}$  ( $=e^{-\mu_1 t}$ ) 称透射系数，图 1-7 表示强度随透入深度的指数衰减关系。

线吸收系数  $\mu_1$  表明物质对 X 射线的吸收特性，由式 (1-11) 可得  $\mu_1 = -\frac{dI_x}{I_x} \cdot \frac{1}{dx}$ ，即  $\mu_1$

是 X 射线通过单位厚度 (即单位体积) 物质的相对衰减量。单位体积内物质质量随其密度而异, 因而  $\mu_i$  对一确定的物质也不是一个常量, 为表达物质本质的吸收特性, 提出了质量吸收系数  $\mu_m$ , 即

$$\mu_m = \mu_i / \rho \tag{1-13}$$

式中,  $\rho$  为吸收体的密度, 将式 (1-13) 代入式 (1-12) 得

$$I = I_0 e^{-\mu_m x} = I_0 e^{-\mu_m m} \tag{1-14}$$

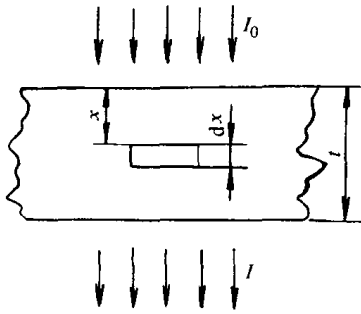


图 1-6 X 射线通过物质后的衰减

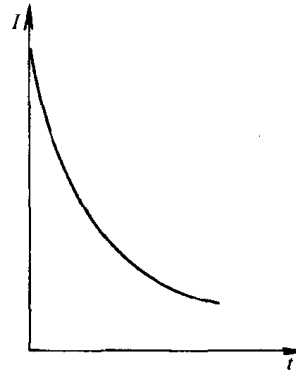


图 1-7 X 射线强度随透入深度的变化

$m$  为单位面积厚度为  $t$  的体积中的物质质量 ( $m = \rho t$ )。由此可知  $\mu_m$  的物理意义: X 射线通过单位面积上单位质量物质后强度的相对衰减量, 这样就摆脱了密度的影响, 成为反映物质本身对 X 射线吸收性质的物理量。若吸收体是多元素的化合物、固溶体或混合物时, 其质量吸收系数仅决定于各组元的质量吸收系数  $\mu_{mi}$ , 及各组元的重量分数  $w_i$ , 即

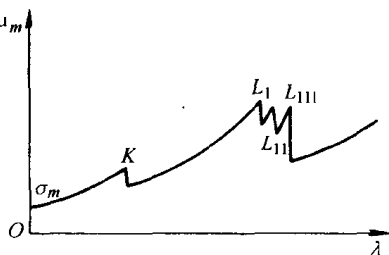
$$\bar{\mu}_m = \sum_{i=1}^n \mu_{mi} w_i \tag{1-15}$$

$n$  为吸收体中的组元数。

质量吸收系数决定于吸收物质的原子序  $z$  和 X 射线的波长  $\lambda$ , 其关系的经验式为

$$\mu_m \approx K_4 \lambda^3 z^3 \tag{1-16}$$

式中,  $K_4$  是常数。式 (1-16) 表明, 物质的原子序越大, 对 X 射线的吸收能力越强; 对一定的吸收体, X 射线的波长越短, 穿透能力越强, 表现为吸收系数的下降。但随波长的降低,  $\mu_m$  并非呈连续的变化, 而是在某些波长位置上突然升高, 出现了吸收限, 每种物质都有它本身确定的一系列吸收限, 这种带有特征吸收限的吸收系数曲线称为该物质的吸收谱 (见图 1-8), 吸收限的存在暴露了吸收的本质。



## 二、X 射线的真吸收

吸收系数突变的现象可用 X 射线的光电效应来解释。当入射光量子的能量等于或略大于吸收体原子某壳层电子的结合能 (即该层电子激发态能量) 时, 此光量子就很容易被电子吸收, 获得能量的电子从内层溢出, 成为自由电子, 称光电子, 原子则处于相应的激发态, 这种原子被入射辐射电离的现象即光电效应。此效应消耗大量入射能量, 表现为吸收系数突增, 对应的入射波长即为吸收限。使 K 层电子变成自由电子需要的能量是  $w_K$ , 亦即可引起激发态的入射光子能量必须达到此值。

图 1-8 质量吸收系数  $\mu_m$  随入射波长的变化 ( $z$  一定)

$$h\nu_k = w_k = \frac{hc}{\lambda_k} \quad (1-17)$$

式中的  $\nu_k$  和  $\lambda_k$  分别为  $K$  吸收限的频率和波长。 $L$  壳层包括三个能量差很小的亚能级 ( $L_1, L_{11}, L_{111}$ )，它们对应三个  $L$  吸收限  $\lambda_{L1}, \lambda_{L11}, \lambda_{L111}$  (见图 1-8)。X 射线通过光电效应使被照物质处于激发态，这一激发态与由入射电子所引起的激发态完全相同，也要通过电子跃迁向较低能态转化，同时辐射被照物质的特征 X 射线谱。如前所述：

$$h\nu_{K\alpha} = w_K - w_L = h\nu_K - h\nu_L$$

$$h\nu_{K\beta} = w_K - w_M = h\nu_K - h\nu_M$$

可得，对同一元素： $\lambda_K < \lambda_{K\beta} < \lambda_{K\alpha}$ 。这就是同一元素的 X 射线发射谱与其吸收谱的关系。由入射 X 射线所激发出来的特征 X 射线称荧光辐射 (荧光 X 射线，二次 X 射线)。

由于光电效应而处于激发态的原子还有一种释放能量的方式，即俄歇 (Auger) 效应。原子中一个  $K$  层电子被入射光量子击出后， $L$  层一个电子跃入  $K$  层填补空位，此时多余的能量不以辐射 X 光量子的方式放出，而是另一个  $L$  层电子获得能量跃出吸收体，这样的一个  $K$  层空位被两个  $L$  层空位代替的过程称俄歇效应，跃出的  $L$  层电子称俄歇电子，其能量  $E_{KLL}$  是吸收体元素的特征。所以荧光 X 射线和俄歇电子都是被照物质化学成分的信号。荧光效应用于重元素 ( $Z > 20$ ) 的成分分析，俄歇效应用于表层轻元素的分析。

光电效应所造成的入射能量消耗即为真吸收。真吸收中还包括 X 射线穿过物质时所引起的热效应。

可以利用吸收限两侧吸收系数差很大的现象制成滤光片，用以吸收不需要的辐射而得到基本单色的光源。如前所述， $K$  系辐射包含  $K\alpha$  和  $K\beta$  谱线，在多晶衍射分析中，为了使衍射谱线简明，有时希望除去强度较低的  $K\beta$  谱线以及连续谱。为此可以选取一种材料制成滤波片，放置在光路上，这种材料的  $K$  吸收限  $\lambda_K$  处于光源的  $\lambda_{K\alpha}$  和  $\lambda_{K\beta}$  之间 (即： $\lambda_{K\beta}$  (光源)  $< \lambda_K$  (滤片)  $< \lambda_{K\alpha}$  (光源))，它对光源的  $K\beta$  辐射吸收很强烈，而对  $K\alpha$  辐射吸收很少，经过滤波片后发射光谱变成如图 1-9 的形态。通常均调整滤波片的厚度 (按吸收公式计算)，使滤波后的  $I_{K\beta}/I_{K\alpha} \approx 1/600$  (在未滤波时  $I_{K\beta}/I_{K\alpha} \approx 1/5$ )。表 1-2 为常用 X 射线管及与其相配用的滤波片各参数。可以看出，滤片元素的原子序均比靶元素的原子序小 1~2。

表 1-2 几种常用 X 光管及其滤波片

阳极靶				滤波片				$I/I_0$ ( $K\alpha$ )
元素	Z	$\lambda_{K\alpha}/0.1\text{nm}$	$\lambda_{K\beta}/0.1\text{nm}$	元素	Z	$\lambda_K/0.1\text{nm}$	厚度/mm	
Cr	24	2.29100	2.08487	V	23	2.2691	0.016	0.5
Fe	26	1.937355	1.75661	Mn	25	1.89643	0.016	0.46
Co	27	1.790260	1.62079	Fe	26	1.74346	0.018	0.44
Ni	28	1.659189	1.500135	Co	27	1.60815	0.018	0.53
Cu	29	1.541838	1.392218	Ni	28	1.48807	0.021	0.40
Mo	42	0.632288	0.632288	Zr	40	0.68883	0.108	0.31

注：滤波后  $I_{K\beta}/I_{K\alpha} \approx 1/600$ 。

元素的吸收谱还可做为选择 X 射线管靶材的重要依据。在进行衍射分析时，总希望试样对 X 射线尽可能少被吸收，获得高的衍射强度和低的背底。这样就应依图 1-10 的方式选用 X 射线管靶材。图示试样元素的吸收谱，靶的  $K\alpha$  谱 ( $\lambda_T$ ) 应位于试样元素  $K$  吸收限的右近邻

(稍大于  $\lambda_K$ ) 或左面远离  $\lambda_K$  (远小于  $\lambda_K$ ) 的低  $\mu_m$  处。如 Fe 试样用 Fe 或 Co 靶, Al ( $z=13$ ) 试样用 Cu 靶或 Mo 靶。

### 三、X 射线的散射

X 射线在穿过物质后强度衰减, 除主要部分是由于真吸收消耗于光电效应和热效应外, 还有一部分是偏离了原来的方向, 即发生了散射。在散射波中有与原波长相同的相干散射和与原波长不同的不相干散射。

1. 相干散射 (coherent scattering, 亦称经典散射)

当入射线与原子内受核束缚较紧的原子相遇, 光子能量不足以使原子电离, 但电子可在 X 射线交变电场作用下发生受迫振动, 这样的电子就成为一个电磁波的发射源, 向周围辐射与入射 X 射线波长相同的辐射, 因为各电子所散射的射线波长相同, 有可能相互干涉, 故称相干散射。汤姆孙 (Thomson J. J.) 用经典方法研究了此现象, 推导出表明相干散射强度的汤姆孙散射公式。

当入射线为偏振时, 电子在空间一点  $P$  的相干散射强度

$$I_e = \frac{I_0}{R^2} \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left( \frac{e^2}{m} \right)^2 \sin^2 \phi \quad (1-18a)$$

当入射线为非偏振时, 在点  $P$  的相干散射强度

$$I_e = \frac{I_0}{R^2} \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left( \frac{e^2}{m} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (1-18b)$$

式中,  $I_0$  为入射线强度;  $I_e$  为一个电子的相干散射强度;  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{m} \cdot \text{kg} \cdot \text{C}^{-2}$ ,  $e$ 、 $m$ 、 $c$  为同前的物理常数;  $\phi$  为入射线电场振幅  $A_0$  方向与散射方向  $OP$  间的夹角;  $R$  为散射电子到空间一点  $P$  的距离;  $2\theta$  为散射方向与入射方向间的夹角 (见图 1-11a、

b)。公式中  $\left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right) \left( \frac{e^2}{m} \right)$  为常数项, 称电子散射因数  $f_e$ ,  $f_e$  是个很小的数 ( $f_e^2 = 7.94 \times 10^{-30} \text{m}^2$ ),

说明一个电子的相干散射强度是很弱的;  $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$  称偏振因数, 表明当入射线非偏振时, 相干散射线的强度随  $2\theta$  变化, 是偏振的。若将汤姆孙公式用于质子或原子核, 由于质子的质量是电子的 1840 倍, 则散射强度只有电子的  $1/1840^2$ , 可忽略不计。所以物质对 X 射线的散射可以认为只是电子的散射。相干散射波虽然只占入射能量的极小部分, 但由于它的相干特性而成为 X 射线衍射分析的基础。

晶体结构的特点是原子在空间规则排列, 所以把原子看成一个个分立的散射源有便于分析晶体的衍射。原子中的电子在其周围形成电子云, 当散射角  $2\theta=0$  时, 各电子在这个方向的散射波之间没有光程差, 它们的合成振幅  $A_a = zA_e$ ; 当散射角  $2\theta \neq 0$  时, 如图 1-12 所示, 观察原点  $O$  和空间一点  $G$  的电子, 它们的相干散射波在  $2\theta$  角方向上的光程差  $\delta = Gn - Om$ , 设

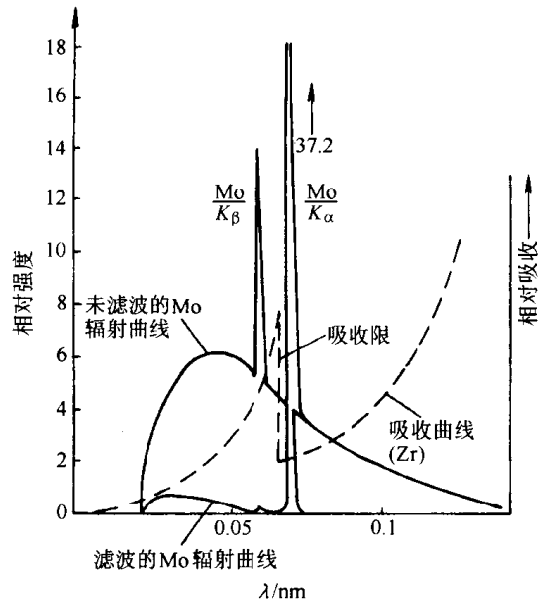


图 1-9 滤波片原理示意图

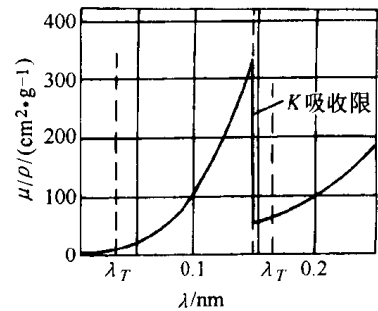


图 1-10 光源的波长 ( $\lambda_T$ ) 与试样吸收谱的关系

入射和散射方向的单位矢量分别是  $S_0$  和  $S$ , 位矢  $GO=r$ 。则其位相差  $\phi$  为

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda}(Gn - Om) = \frac{2\pi}{\lambda}r(S - S_0) \quad (1-19a)$$

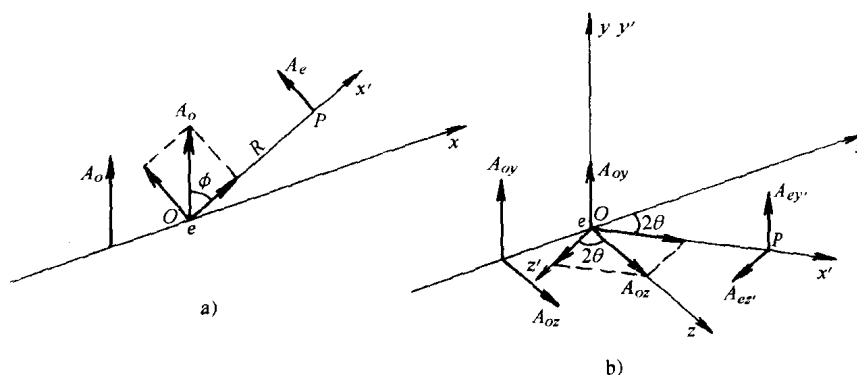


图 1-11 一个电子的相干散射

a) 入射线偏振 b) 入射线非偏振

由图示:  $|S - S_0| = 2\sin\theta$ ,  $r$  与  $(S - S_0)$  夹角为  $\alpha$ , 则

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda}r2\sin\theta\cos\alpha = \frac{4\pi\sin\theta}{\lambda}r\cos\alpha$$

令  $K = \frac{4\pi\sin\theta}{\lambda}$ , 则

$$\phi = Kr\cos\alpha \quad (1-19b)$$

设  $\rho(r)$  是原子中总的电子分布密度, 则原子中所有电子在  $S$  方向上散射波的合成振幅  $A_a$  为:

$$A_a = A_e \int_V \rho(r) e^{i\phi} dV \quad (1-20)$$

$dV$  是位矢  $r$  端点周围的体积元。定义原子散射因数  $f$  为:

$$f = \frac{A_a}{A_e} = \frac{\text{一个原子中所有电子相干散射波的合成振幅}}{\text{一个电子相干散射波的振幅}}$$

则

$$f = \int_V \rho(r) e^{i\phi} dV \quad (1-21)$$

若原子中电子云是对原子核呈球形对称分布,  $U(r)$  为其径向分布函数 (半径为  $r$  的球面上的电子数),  $U(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$ , 就可推得

$$f = \int_0^\infty U(r) \frac{\sin Kr}{Kr} dr \quad (1-22)$$

可见, 原子散射因数决定于原子中电子分布密度以及散射波的波长和方向 ( $\sin\theta/\lambda$ )。当  $\theta=0$  时,  $f=z$ , 当  $\theta \neq 0$  时,  $f < z$ 。 $f$  可用量子力学方法计算, 也可用实验测定。图 1-13 表示元素 Cs 的原子散射因数随  $\sin\theta/\lambda$  的变化。由计算所得到的原子散射因数见附录 C。因为散射强度之比是散射振幅的平方比, 所以原子的相干散射强度

$$I_a = f^2 I_e$$

在上述分析中, 将电子看成自由电子, 忽略了核对电

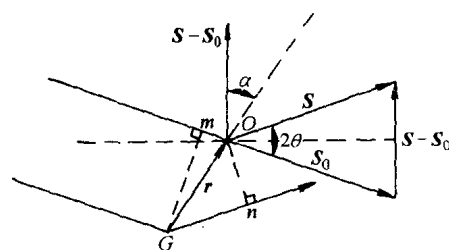


图 1-12 一个原子中二电子的相干散射

子的束缚和其他电子的排斥作用，由于电子处在物质中，必然受到这些因素的影响。特别是在入射波长  $\lambda$  接近被照物质的吸收限  $\lambda_K$  时 ( $\lambda/\lambda_K \approx 1$ )，此作用尤其显著，原子散射因数较计算值  $f_0$  相差一修正量，即发生反常散射现象。有效的原子散射因子  $f_{\text{有效}}$  为

$$f_{\text{有效}} = f_0 + f' + if'' \quad (1-23)$$

$f'$  和  $f''$  称色散修正项，虚数项  $f''$  通常忽略不计，对给定的散射体和波长， $f'$  与散射角无关。

2. 不相干散射 (incoherent scattering, 亦称量子散射)

在偏离原射束方向上，不仅有与原射线波长相同的相干散射波，还有波长变长的不相干散射波。这一现象是美国物理学家康普顿 (Compton A. H.) 在 1923 年发现的，我国物理学家吴有训参加了此工作，做了大量卓有成效的实验，故此现象称康普顿-吴有训效应。他们用 X 射线光子与自由电子碰撞的量子理论解释这一现象。如图 1-14 所示，能量为  $h\nu$  的光子与自由电子或受核束缚较弱的电子碰撞，将一部分能量给予电子，使其动量提高，成为反冲电子，光子损失了能量，并改变了运动的方向，能量减少为  $h\nu'$ ，显然  $\nu' < \nu$ ，这就是不相干散射。根据能量和动量守恒定律，推得不相干散射的波长变化  $\Delta\lambda$  为

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = 0.00243(1 - \cos 2\theta)\text{nm} = 0.00486\sin^2\theta\text{nm} \quad (1-24)$$

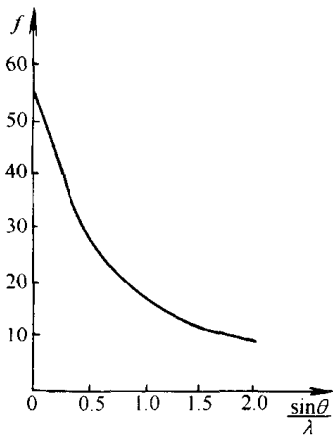


图 1-13 原子散射因子  $f$  随  $\sin\theta/\lambda$  的变化

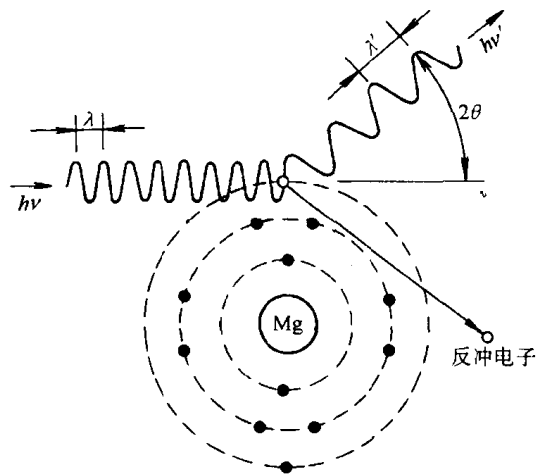


图 1-14 康普顿效应

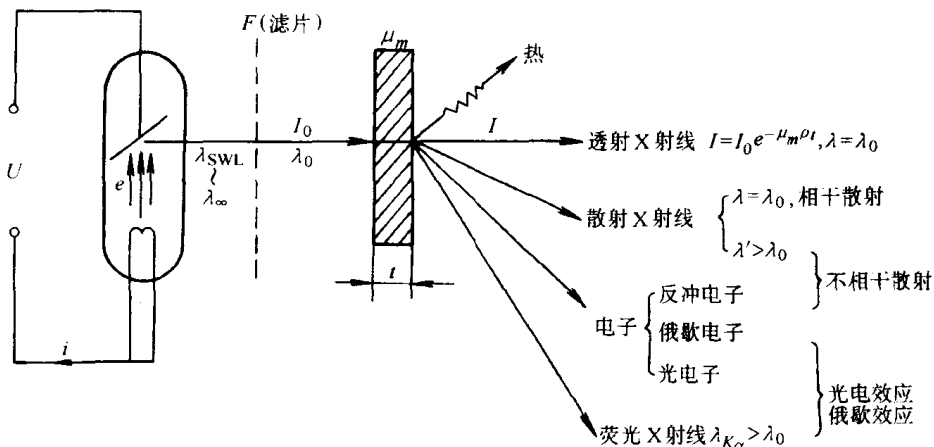


图 1-15 X 射线的产生及其与物质的相互作用



康普顿散射的强度随  $\sin\theta/\lambda$  的增大而增大。轻元素中电子受核的束缚较弱，有较明显的康普顿效应。不相干散射的波长与入射波不同，且随散射方向 ( $2\theta$ ) 变化，故不能发生衍射，在衍射分析中形成背底。

图 1-15 归纳了上述 X 射线的产生及其与物质的相互作用。

## 习 题

1. 在原子序 24 (Cr) 到 74 (W) 之间选择七种元素，根据它们的特征谱波长 ( $K_{\alpha 1}$ )，用图解法验证莫塞莱定律；
2. 若 X 光管的额定功率为 1.5kW，在管压为 35kV 时，容许的最大电流是多少？
3. 讨论下列各组概念中二者之间的关系：
  - 1) 同一物质的吸收谱和发射谱。
  - 2) X 光管靶材的发射谱和与其配用的滤片的吸收谱。
  - 3) X 光管靶材的发射谱与被照试样的吸收谱。
4. 为使 Cu 靶的  $K_{\beta}$  线透射系数是  $K_{\alpha}$  线透射系数的 1/6，求滤片的厚度。
5. 画出 MoK<sub>α</sub> 辐射的透射系数 ( $I/I_0$ ) ~ 铅板厚度 ( $t$ ) 的关系曲线 ( $t$  取 0~1mm)；
6. 欲用 Mo 靶 X 光管激发 Cu 的荧光 X 射线辐射，所需施加的最低管电压是多少？激发出的荧光辐射的波长是多少？
7. 什么叫“相干散射”、“不相干散射”、“荧光辐射”、“吸收限”、“俄歇效应”？