

• 高等学校教学用书 •

现代冶金分析测试技术

张贵杰 李运刚 李海英 韩哲 编著

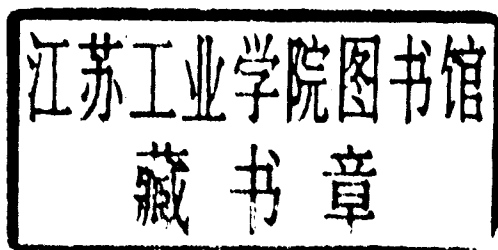


冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

高等学校教学用书

现代冶金分析测试技术

张贵杰 李运刚 李海英 韩 哲 编著



北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2009

内 容 提 要

本书全面、系统地介绍了各种现代冶金分析方法,内容涉及衍射分析、光谱分析、电子显微分析、电子能谱分析、色谱分析、质谱分析、电化学分析以及热分析等方法的基本原理、过程、装备及应用等,目的是使读者对各种现代冶金分析方法有一个初步和全面的了解与认识,并掌握相应的基本知识、基本技能及必要的理论基础。

本书可作为材料科学与工程一级学科或二级学科专业课本科教材,也可供研究生及冶金行业相关技术人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

现代冶金分析测试技术/张贵杰,李运刚等编著. —北京:
冶金工业出版社, 2009. 9
高等学校教学用书
ISBN 978-7-5024-4991-9

I. 现… II. ①张… ②李… III. 冶金—金属分析—
高等学校—教材 IV. TF03

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 166859 号

出版人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 王之光 美术编辑 李新 版式设计 张青

责任校对 栾雅谦 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-4991-9

北京兴华印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2009 年 9 月第 1 版, 2009 年 9 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 12.25 印张; 323 千字; 186 页; 1-2500 册

28.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100711) 电话: (010)65289081

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

本书主要是作为材料科学与工程类公共专业课“材料现代分析方法”的教材或主要教学参考书而编写的。

为了适应材料科学与工程学科的发展及其对人才培养的需要，本书在传统的冶金分析方法内容基础上增加了近年来迅速发展起来的诸多新型的分析测试方法（如电子能谱分析、扫描隧道显微分析等），形成以衍射分析、光谱分析、电子能谱分析、电子显微分析、色谱分析、质谱分析、电化学分析和热分析等方法为内容的系统性教材。

本书内容的安排及编写要达到的教学目的是：使读者对各种现代冶金分析方法有一个初步的、较全面的了解和认识；掌握相应的基本知识、基本技能及必要的理论基础。从而使读者学习本课程后能够正确选择材料的分析、测试方法，看懂或会分析一般（典型、较简单）的测试结果（图谱、图像、曲线等），可以与分析测试专业人员共同商讨有关材料冶金分析研究的实验方案和分析较复杂的测试结果，具备专业从事材料分析测试工作的基础知识，具备通过继续学习掌握材料冶金分析新方法、新技术的自学能力。

本课程主要讨论了分析方法的基本原理，分析仪器的主要部件、性能特点以及有关应用，至于各种具体方法和细节可参考有关文献资料或书籍。

由于作者水平有限，书中不妥之处，敬请读者批评指正。

作 者
2009年6月

目 录

| | |
|--------------------------|----|
| 0 绪论 | 1 |
| 1 衍射分析技术 | 3 |
| 1.1 X射线衍射分析 | 3 |
| 1.1.1 X射线的基本知识 | 3 |
| 1.1.2 X射线的产生和X射线管 | 4 |
| 1.1.3 X射线谱 | 6 |
| 1.1.4 X射线与物质相互作用 | 7 |
| 1.1.5 布拉格定律与多晶衍射原理 | 9 |
| 1.1.6 X射线衍射方法 | 11 |
| 1.1.7 X射线衍射仪 | 12 |
| 1.1.8 X射线物相分析 | 15 |
| 1.2 电子衍射分析 | 22 |
| 1.2.1 电子的波粒二象性 | 22 |
| 1.2.2 晶体的电子衍射 | 23 |
| 1.2.3 电子衍射花样与晶体结构 | 24 |
| 1.2.4 电子衍射花样的指数化 | 25 |
| 1.2.5 倒易点阵平面及其画法 | 27 |
| 1.2.6 多晶电子衍射花样分析 | 28 |
| 1.2.7 单晶电子衍射花样分析 | 30 |
| 1.2.8 其他电子衍射谱 | 33 |
| 1.3 中子衍射分析 | 36 |
| 1.3.1 中子的性质 | 36 |
| 1.3.2 中子的探测 | 37 |
| 1.3.3 中子吸收 | 38 |
| 1.3.4 中子衍射实验方法 | 39 |
| 1.3.5 中子衍射的应用 | 40 |
| 2 光谱分析技术 | 42 |
| 2.1 吸收光谱分析的原理及应用 | 42 |
| 2.1.1 原子吸收光谱法 | 42 |
| 2.1.2 紫外-可见吸收光谱法 | 49 |
| 2.1.3 红外吸收光谱法 | 61 |

| | | |
|-------|-----------------------------|-----|
| 2.2 | 原子发射光谱分析 | 66 |
| 2.2.1 | 分析过程 | 66 |
| 2.2.2 | 谱线强度 | 66 |
| 2.2.3 | 分析仪器 | 69 |
| 2.2.4 | 分析方法与应用 | 70 |
| 2.3 | 散射光谱分析 | 72 |
| 2.3.1 | 拉曼散射原理 | 72 |
| 2.3.2 | 拉曼散射光谱仪 | 74 |
| 2.3.3 | 拉曼散射光谱分析的应用 | 75 |
| 2.4 | 荧光光谱分析 | 76 |
| 2.4.1 | 原子荧光光谱法 | 76 |
| 2.4.2 | 分子荧光光谱法 | 79 |
| 2.5 | 核磁共振波谱分析 | 84 |
| 2.5.1 | 核磁共振原理 | 84 |
| 2.5.2 | 化学移位和核磁共振谱 | 88 |
| 2.5.3 | 简单自旋偶合和自旋分裂 | 92 |
| 2.5.4 | 核磁共振谱的应用 | 93 |
| 3 | 电子能谱分析技术 | 97 |
| 3.1 | 光电子能谱分析 | 97 |
| 3.1.1 | 光电子能谱的基本原理 | 97 |
| 3.1.2 | X射线光电子能谱分析 | 100 |
| 3.1.3 | 紫外光电子能谱分析 | 105 |
| 3.2 | 俄歇电子能谱分析 | 108 |
| 3.2.1 | 基本原理 | 109 |
| 3.2.2 | 俄歇电子能谱仪 | 111 |
| 3.2.3 | 俄歇电子能谱的应用 | 112 |
| 4 | 电子显微分析技术 | 114 |
| 4.1 | 扫描电子显微镜的原理及应用 | 114 |
| 4.1.1 | 电子与固体试样的交互作用 | 114 |
| 4.1.2 | 扫描电子显微镜的构造 | 116 |
| 4.1.3 | 扫描电镜成像原理及成像衬度特点 | 117 |
| 4.1.4 | 扫描电子显微镜的主要特点 | 120 |
| 4.1.5 | 场发射扫描电子显微镜及低真空扫描电子显微镜 | 121 |
| 4.1.6 | 扫描电镜在材料研究中的应用 | 121 |
| 4.2 | 透射电子显微镜的原理及应用 | 123 |
| 4.2.1 | 电子光学基础 | 123 |
| 4.2.2 | 透射电子显微镜 | 128 |

| | |
|-----------------------|-----|
| 4.2.3 透射电镜像的衬度 | 131 |
| 4.2.4 透射电镜的应用 | 133 |
| 4.3 电子探针 X 射线显微分析 | 134 |
| 4.3.1 概述 | 134 |
| 4.3.2 电子探针分析 | 135 |
| 4.3.3 X 射线能谱仪 | 137 |
| 4.3.4 X 射线波谱仪 | 140 |
| 4.4 扫描隧道显微镜的原理及应用 | 141 |
| 4.4.1 扫描隧道显微镜的分辨率 | 141 |
| 4.4.2 扫描隧道显微镜 | 142 |
| 4.4.3 原子力显微镜 | 143 |
| 5 色谱、质谱及电化学分析技术 | 146 |
| 5.1 色谱分析的原理及应用 | 146 |
| 5.1.1 色谱分析原理 | 146 |
| 5.1.2 气相色谱法和高效液相色谱法 | 152 |
| 5.1.3 色谱法分析的应用 | 155 |
| 5.2 质谱分析的原理及应用 | 155 |
| 5.2.1 质谱分析法基础 | 155 |
| 5.2.2 质谱图 | 157 |
| 5.2.3 质谱分析的应用 | 157 |
| 5.2.4 二次离子质谱 | 157 |
| 5.3 电化学分析的原理及应用 | 158 |
| 5.3.1 电位分析法 | 158 |
| 5.3.2 电解分析法 | 166 |
| 5.3.3 库仑分析法 | 171 |
| 6 热分析技术 | 177 |
| 6.1 差热分析法 | 177 |
| 6.1.1 基本原理与差热分析仪 | 177 |
| 6.1.2 差热曲线分析与应用 | 178 |
| 6.1.3 影响差热分析曲线测定结果的因素 | 180 |
| 6.2 差示扫描量热法 | 180 |
| 6.2.1 基本原理与差示扫描量热仪 | 180 |
| 6.2.2 差示扫描量热法的应用 | 182 |
| 6.3 热重法 | 183 |
| 6.4 热分析应用实例 | 185 |
| 参考文献 | 186 |

0 绪 论

21 世纪将是人类科学技术飞速发展、日新月异的时代，新材料层出不穷、新工艺不断推陈出新，一系列冶金分析测试技术被提出，不断满足材料科学及冶炼技术科技工作者探索材料内在规律以及生产过程中质量控制日益严格的要求。冶金分析是冶金生产工艺过程检测及材料研究不可缺少的环节，也是冶金材料生产中重要的相关技术之一，被形象地比喻为冶金材料生产的“眼睛”。

冶金分析是一门多学科交叉的技术科学，它以解决冶金过程及材料研究、生产中的质量控制和性能判据为目标，伴随冶金及材料科学的技术进步，冶金分析所面临的课题已从化学组成的测定，扩展到状态分析、过程响应、统计分布和冶金过程控制与材料性能相关的参数分析，涉及化学、物理学、冶金学、材料学、电子学、统计学以及信息科学等诸多学科和技术。

不同的材料各有其性能和特点，而性能又与其组成、结构密切相关，所以了解和研究材料的性能、结构与组成，不论从生产材料，还是从了解或使用材料以至制造产品方面讲，都是十分重要的。因此，自材料科学诞生时起，材料的分析手段也就随之产生了。已经有许多种很成熟的常规的理化分析手段，如各种定性定量的化学分析、光谱分析、金相显微分析和热、电、机械等物理性能的测试，仍在普遍采用，各自完成相应的功能。但是，从 20 世纪 50 年代起，随着超高真空技术和电子技术的突飞猛进，诞生与发展了一大批大型的精密而复杂的分析仪器与技术。它是现代科学技术进步的产物，又反过来促进科学技术的前进。

现代冶金分析测试方法是关于冶金过程、材料成分、结构、微观形貌与缺陷等的现代分析、测试技术及其有关理论基础的科学。现代冶金分析、测试技术的发展，使得材料分析不仅包括材料（整体的）成分、结构分析，也包括材料表面与界面分析、微区分析、形貌分析等诸多内容。现代冶金分析方法也不仅是以冶金材料成分、结构等分析、测试为唯一目的，而且成为材料科学的重要研究手段，广泛应用于研究和解决材料理论和冶金工程实际问题。

基于电磁辐射及运动粒子束与物质相互作用的各种性质建立的各种分析方法已成为现代冶金分析方法的重要组成部分，一般可分为光谱分析、电子能谱分析、衍射分析与电子显微分析等四大类。此外，基于其他物理性质或电化学性质与材料的特征关系建立的色谱分析、质谱分析、电化学分析及热分析等方法也是现代冶金分析的重要方法。

尽管不同方法的分析原理（检测信号及其与材料的特征关系）不同及具体的检测操作过程和相应的检测分析仪器不同，但各种方法的分析、检测过程均可大体分为信号发生、信号检测、信号处理及信号读出等几个步骤。相应的分析仪器则由信号发生器、检测器、信号处理器与读出装置等几部分组成。信号发生器使样品产生（原始）分析信号，检测器则将原始分析信号转换为更易于测量的信号（如光电管将光信号转换为电信号）并加以检测，被检测信号经信号处理器放大、运算、比较后由读出装置转变为可被读出的信号并记录或显示出来。依据检测信号与材料的特征关系，分析、处理读出信号，即可实现冶金分析的目的。

采用各种不同的测量信号（相应地具有与材料的不同特征关系）形成了各种不同的材料分析方法。所以分析技术总是利用某种手段或射束，使与被分析材料相互作用，改变或释放出带有该材料特征信息的次级粒子或射束，通过检测这些次级粒子或射束，就可获取有关材料的

特定信息。分析手段或入射束（探束）可以是热辐射、电磁场、光束、带电粒子甚至中性粒子束。探测的次级粒子流也可以是带电粒子、光束、振动波等。按照这种方法，分析方法中比较重要的种类如表 0-1 所示。

表 0-1 现代分析方法分类

| 检测束 | 探 束 | | | |
|-----|---|------------------------------------|---|----------|
| | 电 子 | 离 子 | 光 子 | 电 场 |
| 电 子 | 电子显微镜 俄歇电子能谱 特征能量损失谱 低（高）能电子衍射 | 离子中和谱 俄歇电子能谱 | X 射线光电子能谱 紫外光电子能谱 | 场电子发射显微镜 |
| 离 子 | 电子诱导脱附 | 离子散射谱 次级离子质谱 卢瑟福背散射谱 离子探针 | 激光探针 | 场离子发射显微镜 |
| 光 子 | 出现电势谱 电子探针 | | 椭圆仪 X 射线衍射分析 X 射线荧光分析 红外吸收谱 磁共振波谱 | |

1 衍射分析技术

1.1 X 射线衍射分析

1.1.1 X 射线的基本知识

X 射线 (XRD) 自从 1895 年被德国物理学家伦琴 (W. C. Rontgen) 发现以来, 得到了极为广泛的应用。除了大家熟知的医学诊断和治疗、工业探伤等应用外, 在结晶学、生物、化工和材料科学研究方面的应用也极为重要。

1912 年德国物理学家劳厄 (M. Von. Laue) 等人发现了 X 射线在晶体中的衍射现象, 一方面确证了 X 射线是一种电磁波, 另一方面又为用 X 射线研究晶体材料开辟了道路。同年不久, 英国物理学家布拉格父子 (W. H. Bragg 和 W. L. Bragg) 首次利用 X 射线衍射方法测定了 NaCl 晶体的结构, 开创了 X 射线晶体结构分析的历史。自那以后, 用 X 射线衍射方法不但已确定了数万种无机和有机晶体的结构, 而且为金属、陶瓷、建筑、化工等材料的研究提供了许多测试分析方法, 归纳起来大致有以下几个方面:

(1) 在单晶材料方面, 除了晶体结构分析之外, 主要是根据 X 射线衍射线的方位及对称性, 判定晶体的对称性和取向方位, 测定晶体取向的目的是按一定结晶学方向制作元器件或截取培育单晶用的籽晶等, 其次是用来观察晶体缺陷、研究晶体的完整性等。

(2) 在金属、陶瓷、建筑材料、矿物等研究方面, 应用最多的是 X 射线物相分析, 也就是根据试样的衍射线的位置、数目及相对强度等确定试样中包含有哪些结晶物质以及它们的相对含量。

(3) 根据 X 射线定性定量物相分析以及晶格常数随固溶度的变化等来测定相图或固溶度等。

(4) 根据 X 射线衍射线的线形及宽化程度等来测定多晶试样中晶粒大小、应力和应变情况等。

1.1.1.1 X 射线具有波粒二象性

A X 射线的波动性

X 射线本质上说是一种电磁波, 其波长范围在 $0.001 \sim 100\text{nm}$, 介于紫外线和 γ 射线之间, 它的传播速度是光速 c , 我们可以用电磁波的特征参数: 振幅 (E_0 、 H_0)、振动频率 ν 和波长 λ 将 X 射线波表示出来。

$$E(x, t) = E_0 e^{i\frac{2\pi}{\lambda}(x - ct)} \quad (1-1)$$

$$H(x, t) = H_0 e^{i\frac{2\pi}{\lambda}(x - ct)} \quad (1-2)$$

B X 射线的粒子性

X 射线同时也是一种微粒子流, 称之为 X 光子, 每个光子的能量为

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

其动量为 $P = h k$, k 称作波矢, 方向为波传播的方向, 大小为 $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ 。

X 射线的粒子性表现为与物质的相互作用, X 射线具有较强的穿透能力, 能使荧光屏发光、使底片感光, 还可使气体电离、能杀死生物细胞及组织等。

1.1.1.2 X 射线的强度

X 射线是一种电磁波, 具有一定能量, 即具有一定的强度。一般以单位时间内通过垂直于 X 射线传播方向的单位面积上的能量来表示其强度。

将 X 射线看作波时其强度 I 为 $I = \frac{c}{8\pi} E_0^2$ 。

将 X 射线看作光子流时其强度为光子流密度 J 与每个光子能量的乘积。 $I = EJ$ 。

1.1.1.3 X 射线的检验

X 射线不仅能使荧光屏发光、使底片感光、使气体电离, 而且荧光屏的发光亮度、底片感光黑度和气体电离的程度都与 X 射线的强度有关。因此, 我们可以利用这些效应来检验 X 射线的存在和强度。这些设备是荧光屏、照相底片、计数管和半导体探测器等。

1.1.2 X 射线的产生和 X 射线管

目前, 产生 X 射线的主要设备有 X 射线管 (X 射线机)、同步辐射源和放射性同位素 X 射线源, 在 X 射线衍射分析时主要使用 X 射线管作为 X 射线源。

1.1.2.1 X 射线机与 X 射线管

A X 射线管产生 X 射线的条件

X 射线管产生 X 射线须具备的条件:

- (1) 产生自由电子的电子源, 如加热钨丝发射热电子。
- (2) 设置自由电子撞击的靶子, 如 Cu、Co 靶, 用以产生 X 射线。
- (3) 在阳极与阴极之间加高压, 给电子加速, 使电子高速轰击到阳极靶上。加速电压一般 30 ~ 50kV。

- (4) 在阳极与阴极之间抽高真空 (真空度可达 10^{-5} Pa), 保证电子的加速运动。

B 封闭式 X 射线管的结构

- (1) X 射线管的结构如图 1-1 所示。

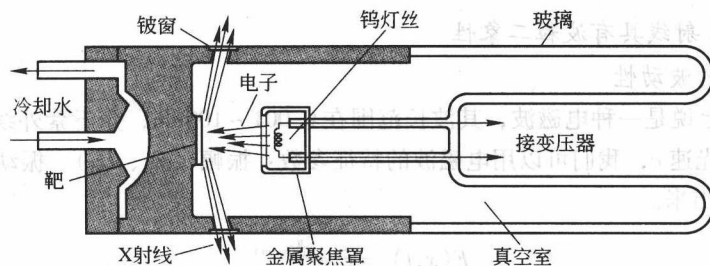


图 1-1 X 射线管的结构

灯丝: 即热阴极由绕成螺线形的钨丝制成, 通电炽热后发出热电子。

聚焦罩: 阴极丝外面的一个金属聚焦罩, X 射线管使用时, 聚焦罩上的电压比灯丝负

300V 左右，这样可以起到使电子束聚焦的作用。

阳极：X 射线管的阳极通常是在铜质底座上镶嵌以阳极靶材料制成；常用的靶材有 W、Ag、Mo、Cu、Mn、Co、Fe、Cr 等。

窗口：X 射线管窗口是用对 X 射线吸收极小的材料，如铍、铝、硼酸盐玻璃等制成的。

管壳：主要用以维持真空状态。

管座：用以固定、冷却靶材。X 射线管工作时，高速电子流打到靶材上以后，一部分能量转化为 X 射线，而大部分能量却变为热能，使靶（阳极）的温度急剧升高。因此，为防止 X 射线管损坏，必须对阳极以适当方式进行冷却，通常是通水冷却。

旋转阳极 X 射线管，采用一种特殊的运动结构以大大增强靶面的冷却，是目前最实用的高强度 X 射线发生装置。管子的阳极设计成圆柱体形，柱面作为靶面用水流冷却。工作时阳极圆柱以高速旋转，这样靶面受电子束轰击的部位不再是一个点或一线段而是被延展成阳极柱体上的一段柱面，使受热面积展开，从而有效地加强了热量的扩散。所以，这种管子的功率可以做得很大。对于铜或钨靶密封式管，其额定功率目前最高可达 90kW 以上。

(2) X 射线管的工作过程。现在人们已发现了许多 X 射线的产生机制，但是目前最实用的有足够强度的 X 射线源还是采用伦琴当年获得 X 射线的方法：用阴极射线（高速电子束）轰击对阴极（靶）的表面。这是现在各种各样专门用以发生 X 射线的 X 射线管的工作原理。X 射线管实质上是一支真空二极管，它有两个电极：作为阴极的发射电子的灯丝（钨丝）和作为阳极的接受电子轰击的靶（又称对阴极）。阳极是强制冷却的。供电部分至少包含有一个供灯丝加热的低压电源和给两极施加高电压的高压发生器；当灯丝被通电加热至高温时（达 2000℃），产生大量的热电子，在极间的高电压作用下电子被加速，热电子将以高速轰击到靶面上。高速的电子射到靶面上，运动受到突然的制止，其动能传递给靶面，这些能量的一部分将转变为辐射能，以 X 射线的形式辐射出来。所以，这种机制产生的辐射又叫韧致辐射。但是，转变为 X 射线的能量只占轰击到靶面上的电子束总能量极小的一部分（约 0.5%）。其余转化为热能。

(3) X 射线管的焦点、点焦点、线焦点。阳极靶上被电子束轰击的区域称为焦点。X 射线管的窗口总是开在与焦点的长边和短边相垂直的位置，并使 X 射线束能以与靶面成 $3^\circ \sim 6^\circ$ 的角射出。这样，在与焦点的短边相垂直的方向的两个窗口，得到的是表观面积为 $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的正方形点焦点。在与焦点长边相垂直的方向上的两个窗口，所得的是表观面积为 $0.1\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的线焦点，如图 1-2 所示。

1.1.2.2 同步辐射 X 射线源

在某些研究工作中，要用强度特别高的 X 射线源，这时常应用同步辐射 X 射线源。由电动力学理论可知，带电粒子做加速运动时，会辐射光波。在电子同步加速器或电子储存环中，高能电子在强大的磁偏转力的作用下做轨道运动时，会发射出一种极强的光辐射，称为同步辐射，它的频谱范围包括从红外区域直到硬 X 射线的各个频段，其中包括波长范围在 $0.01 \sim 40\text{nm}$ 之间的连续的各个波长的 X 射线。同步辐射 X 射线源的特点是强度高，比通常的 X 射线管所发出的 X 射线约大 10^5 倍左右。因此，有些工作用通常的 X 射线管进行要几小时甚至几个星期，但利用同步辐射源则只需要几分钟就能解决。此外，同步辐射还具有发散度小、稳定性好，而且是纯粹的线

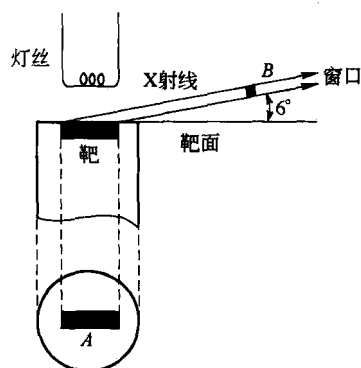


图 1-2 X 射线管的焦点

偏振光等特点。

同步辐射是速度接近光速的带电粒子在磁场中沿弧形轨道运动时放出的电磁辐射。由于它最初是在同步加速器上观察到的，便被称为“同步辐射”。开始时，同步辐射并不受高能物理学家的欢迎，因为它消耗了加速器的能量，阻碍了粒子能量的提高。但是，人们很快便了解到同步辐射是具有从远红外到 X 光范围内的连续光谱、高强度、高度准直、高度极化、特性可精确控制等优异性能的脉冲光源，可以用来开展其他光源无法实现的许多前沿科学技术研究。于是在几乎所有的高能电子加速器上，都建造了“寄生运行”的同步辐射光束线及各种应用同步光的实验装置。

至今，同步辐射装置的建造及其研究、应用，已经发展到了第三代。第三代同步光源的亮度比第二代光源至少高 100 倍，比通常实验室用的 X 光源要亮一亿倍以上！它使得同步辐射应用手段大大扩展，这就为众多的学科和技术应用领域带来了前所未有的新机遇。

同步辐射应用的领域之广泛，所涉及的学科之众多，是其他大科学装置无法比拟的。它广泛应用于材料科学、生命科学、物理学、化学、地质学、信息科学、环境科学和以微电子机械系统为代表的先进制造技术等领域。

当前，同步辐射装置的建设在世界上许多国家得到优先支持。上海浦东同步辐射装置 (SSRF) 的建成将对我国在 21 世纪初基础科学前沿领域和高新技术开发研究起到巨大的推动作用，是生命科学、材料科学、环境科学、地球科学、物理学、化学、信息科学等众多学科研究中不可替代的先进手段和综合研究平台，也是微电子、制药、新材料、生物工程、精细石油化工等先进产业技术研发的重要手段。

1.1.3 X 射线谱

1.1.3.1 连续 X 射线谱

A 连续 X 射线产生的机理

当 X 射线管中高速运动的电子和阳极靶碰撞时，产生极大的负加速度，电子周围的电磁场将发生急剧的变化，辐射出电磁波。由于大量电子轰击阳极靶的时间和条件不完全相同，辐射出的电磁波具有各种不同的波长，因而形成连续的 X 射线谱，图 1-3 为钨靶连续 X 射线谱。根据量子力学观点，光子能量有一频率上限或短波限 λ_0 与它相对应，可以表示为： $eV = h\nu = hc/\lambda_0$ 。

B 连续 X 射线的特点

(1) 当增加 X 射线管压时，各种波长射线的相对强度一致增高，最大强度 X 射线的波长 λ_m 和短波限 λ_0 变小。

(2) 当管压保持恒定、增加管流时，各种波长 X 射线的相对强度一致增高，但最大强度 X 射线的波长 λ_m 和短波限 λ_0 数值大小不变。

(3) 当改变阳极靶元素时，各种波长的相对强度随靶元素的原子序数增加。

1.1.3.2 特征 X 射线谱

A 特征 X 射线产生

对一定元素的靶，当管电压超过某一临界值 V 后，强度分布曲线将产生显著的变化，即在

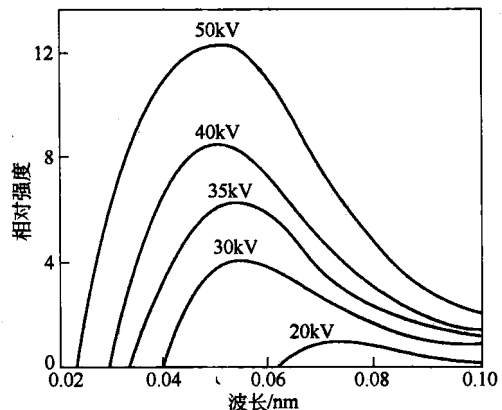


图 1-3 钨靶连续 X 射线谱

连续 X 射线谱某几个特定波长的地方，强度突然显著地增大。由于它们的波长反映了靶材料的特征，因此称之为特征 X 射线。并由它们构成了特征 X 射线谱，如图 1-4 所示。特征 X 射线产生的机理为：两个强度特别高的窄峰称为钨的 K 系 X 射线，波长为 0.063nm 的是 K_{β} 射线，波长为 0.071nm 的是 K_{α} 射线。

B 特征 X 射线的特点

每个特征谱线都对应一个特定的波长，与电压无关，不同的阳极靶特征谱线波长不同。不同阳极靶元素的原子序数 Z 与特征谱线波长 λ 之间的关系由莫塞莱定律确定。

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = k(Z - \sigma) \quad (1-4)$$

式中， k 与 σ 为与谱线系有关的常数。

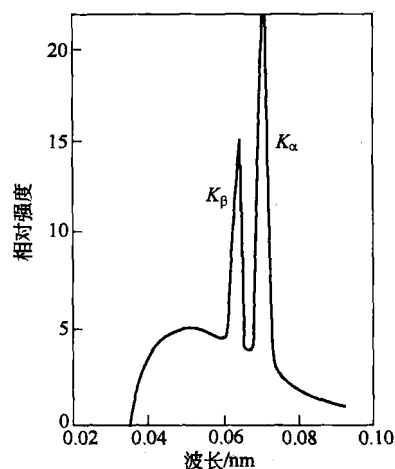


图 1-4 钨靶特征 X 射线

1.1.4 X 射线与物质相互作用

X 射线照射在固体物质上，可以产生多种相互作用，如图 1-5 所示。

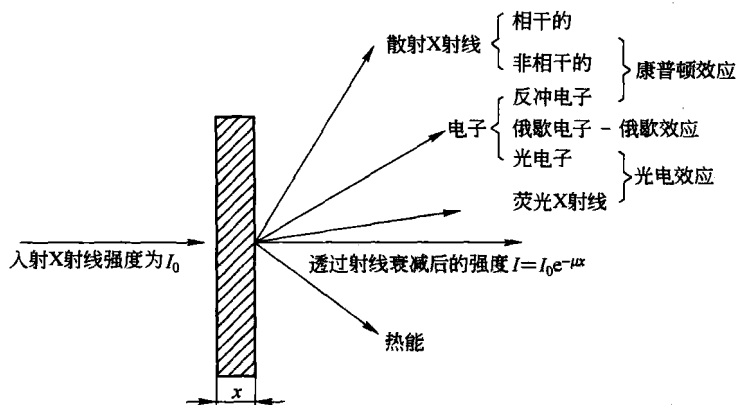


图 1-5 X 射线与物质相互作用示意图

1.1.4.1 散射现象

A 相干散射

当 X 射线光子与原子内的紧束缚电子相碰撞时，发生弹性碰撞，光子的能量不受损失，只改变方向。散射线的波长与入射线相同，并且有一定的位相关系，它们可以相互干涉，形成衍射图样，所以称为相干散射（又称经典散射）。

B 非相干散射

当 X 射线光子与自由电子或束缚很弱的电子碰撞时，发生非弹性碰撞，光子的部分能量传递给电子，损失了部分能量，因而波长变长了，电子获得一部分动能成为反冲电子。原子序数愈小的物质，其非相干散射愈大。

1.1.4.2 光电吸收（光电效应）

A 定义

当 X 射线的光子的能量很大时，能把原子中处于某一能级上的电子打出来，而它本身则被

吸收。它的能量传递给该电子，使之成为具有一定能量的光电子，并使原子处于高能激发态。这种过程我们称之为光电吸收或光电效应。

B 俄歇电子

伴随光电吸收而发生的有荧光 X 射线和俄歇电子。因为光电吸收后，原子处于高能激发态，内层出现了空位，这时外层电子往此空位跳，就会产生特征 X 射线，这种由 X 射线激发出的 X 射线称为荧光 X 射线。另一方面，当外层电子跃入内层空位时，其多余的能量也可以不以 X 射线的形式放出，而是传递给其他外层的电子，使之脱离原子，而成为俄歇电子。

1.1.4.3 X 射线的吸收及其应用

当 X 射线穿过物体时，由于受到散射、光电效应等的影响，强度将会减弱，这种现象称为 X 射线的吸收。

A 强度衰减规律

X 射线穿过物体其强度是按指数规律下降的。

$$I = I_0 \exp(-\mu_1 x) \tag{1-5}$$

式中 I_0 ——入射到物体上的 X 射线束的原始强度；

I ——穿过厚度为 x 的匀质物体后的强度；

μ_1 ——线吸收系数， $\mu_1 = \mu_m \rho$ ， μ_m 为质量吸收系数。

B 元素的质量吸收系数

μ_m 与 X 射线的波长近似有如如图 1-6 的关系曲线，它由一系列吸收突变点和这些突变点之间的连续曲线段构成。吸收限的存在实际上与光电吸收有关。随着入射 X 射线波长的减小，光子能量越来越大，穿透力也愈大，即吸收系数减小，但当波长短于某一临界值 λ_k 时，则光子的能量大到足以将对应能级 E_k 上的电子打出来，这时光子就被大量吸收，造成吸收系数的突然增加，光子的能量转变为荧光 X 射线、光电子及俄歇电子的能量。当波长继续减小时，虽然它已足够能撞出内层电子，但由于穿透力相应增加，所以吸收系数又趋向减小。这样就造成在长波方向具有明显边缘的吸收带。

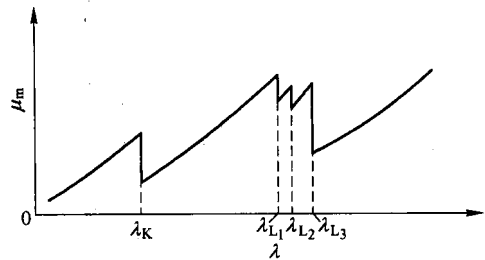


图 1-6 质量吸收系数随波长的变化

C X 射线吸收的应用

利用吸收限两边吸收系数相差十分悬殊的特点，可制作 X 射线滤波片。滤波片材料的原子序数一般比 X 射线管靶材的原子序数小 1 或 2。例如，铜靶要用镍片作滤波片，钴靶要用铁片作滤波片等等。滤波片太厚则 X 射线强度损失太大，太薄则滤波片作用不明显，一般控制厚度使滤波后的 K_α 线和 K_β 线的强度比约为 600 : 1。这时 K_α 线的强度也将降低 30% ~ 50%，如图 1-7 所示。

1.1.4.4 X 射线的防护

X 射线等短波谱域的电磁波具有杀伤生物细胞的作用，过量照射将对人体产生有害影响，其影响程度取决于波长、强度、照射时间和人体接受部位等。由于铅可以强烈吸收 X 射线 (μ_m 很大)，故在实验室内可采用铅屏或铅玻璃屏屏蔽，必要时操作人员可使用铅玻璃眼镜、铅橡胶手套和铅围裙等防护工具，专业人员应经常检测个人接受的剂量，严格遵守国家标准规定。

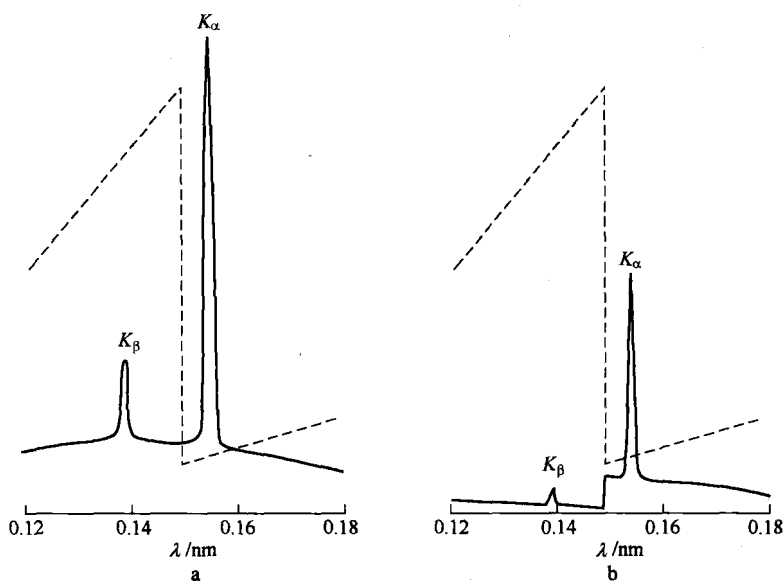


图 1-7 不带滤波片 (a) 和带滤波片 (b) 对 X 射线的吸收

1.1.5 布拉格定律与多晶衍射原理

X 射线照射晶体, 将被晶体内各原子中的电子所散射, 衍射现象是 X 射线被晶体散射的一种特殊表现。晶体最基本的特征是其微观结构 (原子、分子或离子的排列) 具有周期性。由于晶体具有周期性结构, 散射波中与原射线波长的相干散射波互相干涉, 在某些特定的方向上相互加强, 即形成了衍射波。晶体可能产生的衍射方向决定于晶体微观结构的类型 (晶胞类型) 及其基本尺寸 (晶面间距、晶胞参数等); 衍射线的强度决定于晶胞中各组成原子的元素种类及分布排列方式。晶体衍射方法是目前研究晶体结构最有力的方法。

1.1.5.1 布拉格定律

A 布拉格方程的导出

由于晶体结构的周期性, 可将晶体视为由许多相互平行且晶面间距 d 相等的原子面组成。X 射线具有穿透性, 可照射到晶体的各个原子面上, 光源及记录装置至样品的距离比 d 数量级大得多, 故入射线与反射线均可视为平行光。入射的平行光照射到晶体中各平行原子面上, 原子面各自产生的相互平行的反射线间的干涉作用导致了“选择反射”。据此, 可以导出布拉格方程。

如图 1-8 所示, 设一束平行的 X 射线 (波长 λ) 以 θ 角照射到晶体中晶面指数为 (hkl) 的各原子面上, 各原子面产生反射。对同一原子面光程差

$$\delta = PAP' - QBQ' = AB\cos\theta - AB\cos\theta = 0$$

对不同原子面, 其光程差

$$\delta = QA'Q' - PAP' = SA' + A'T = 2d\sin\theta = n\lambda,$$

式中, n 为干涉级数, $n=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 。

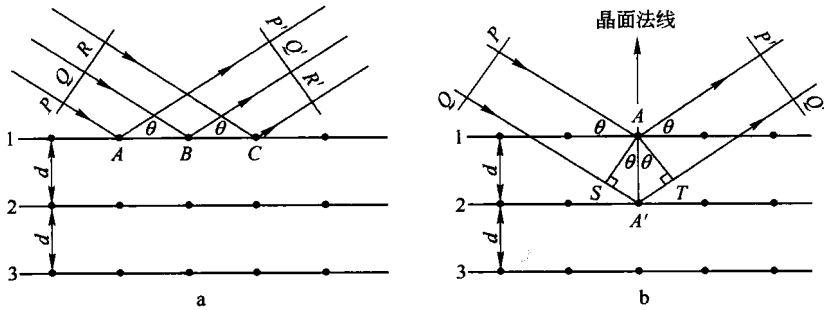


图 1-8 晶体的 X 射线衍射
a—同一原子面的光程差；b—不同原子面的光程差

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{1-6}$$

即称为布拉格方程。

B 布拉格方程的性质

布拉格方程描述了“选择反射”的规律。产生“选择反射”的方向是各原子面反射线干涉一致加强的方向，即满足布拉格方程的方向。该方程建立了反射线空间方位 θ 与反射晶面面间距 d 及入射线方位 θ 和波长 λ 的相互关系。入射线照射各原子面产生的反射线实质是各原子面产生的反射方向上的相干散射线，而被接收记录的样品反射线实质是各原子面反射方向上散射线干涉一致加强的结果，即衍射线。布拉格方程由各原子面散射线干涉条件导出，即视原子面为散射基元。原子面散射是该原子面上各原子散射相互干涉（叠加）的结果，由光程差公式可知，同一原子面反射方向上各原子散射一致加强。

在日常工作中，为了方便将布拉格公式记作

$$2 \frac{d_{hkl}}{n} \sin\theta = \lambda \tag{1-7}$$

这样，可将晶面族 (hkl) 的第 n 级衍射作为设想的晶面族 (nh, nk, nl) 的一级衍射来考虑。指数 (nh, nk, nl) 称为衍射指数，衍射指数 (nh, nk, nl) 晶面上并不一定有原子。布拉格方程是产生“选择反射”的必要条件，即满足布拉格方程也不一定产生“反射线”。

1.1.5.2 粉末或多晶体衍射原理

用单色 X 射线照射多晶体或粉末试样的衍射方法是应用范围较广的衍射方法。若用照相底片来记录衍射图，则称为粉末照相法，简称粉末法或粉晶法，若用计数管来记录衍射图，则称为衍射仪法。这些方法可用来进行物相定性、定量分析，测定晶体结构、晶粒大小及应力状态，还可用来精密测定晶格常数等。

所谓粉末试样是指用物理方法（锉刀、研钵等）将待分析的物质粉碎成为粉末状的小颗粒，然后用黏结剂粘合或压制等办法制成的试样；而多晶体的试样一般是指由大量小单晶体聚合而成的样品，例如一般的陶瓷、金属丝、金属板等都是多晶体。多晶体试样中，若小晶体以完全杂乱无章的方式聚合起来，则称之为理想的无择优取向的多晶体。若小晶体聚集成多晶体时，沿某些晶向排列的小晶粒比较多或很多，则称该多晶体是有择优取向的。择优取向又称为织构，在轧制的硅钢片和金属丝中，常有择优取向存在。在本节中无特别说明，则认为多晶体是无织构的理想多晶体。粉末试样或多晶体试样相当于一个单晶体以入射线为轴，以衍射角 2θ 为半顶角旋转的圆锥面，对多晶面来说形成以入射线为轴，以顶角为 4θ 的一系列同顶点的衍