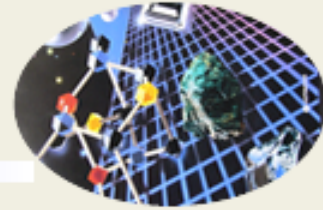


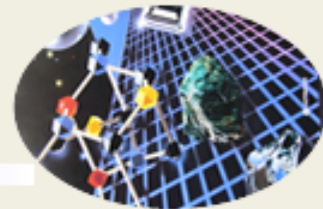
X射线衍射方法的实际应用

点阵常数的精确测定



- 任何一种晶体材料的点阵常数都与它所处的状态有关。
- 当外界条件（如温度、压力）以及化学成分、内应力等发生变化，点阵常数都会随之改变。
- 这种点阵常数变化是很小的，通常在 10^{-5} nm量级。
- 精确测定这些变化对研究材料的相变、固溶体含量及分解、晶体热膨胀系数、内应力、晶体缺陷等诸多问题非常有作用。所以精确测定点阵常数的工作有时是十分必要的。

(一) 点阵常数的测定



- X射线测定点阵常数是一种间接方法，它直接测量的是某一衍射线对应的 θ 角，然后通过晶面间距公式、布拉格公式计算出点阵常数。以立方晶体为例，其晶面间距公式为：

$$a = d\sqrt{(H^2 + K^2 + L^2)}$$

- 根据布拉格方程 $2d\sin\theta = \lambda$ ，则有：

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

- 在式中， λ 是入射特征X射线的波长，是经过精确测定的，有效数字可达7位数，对于一般分析测定工作精度已经足够了。干涉指数是整数无所谓误差。所以影响点阵常数精度的关键因素是 $\sin\theta$ 。

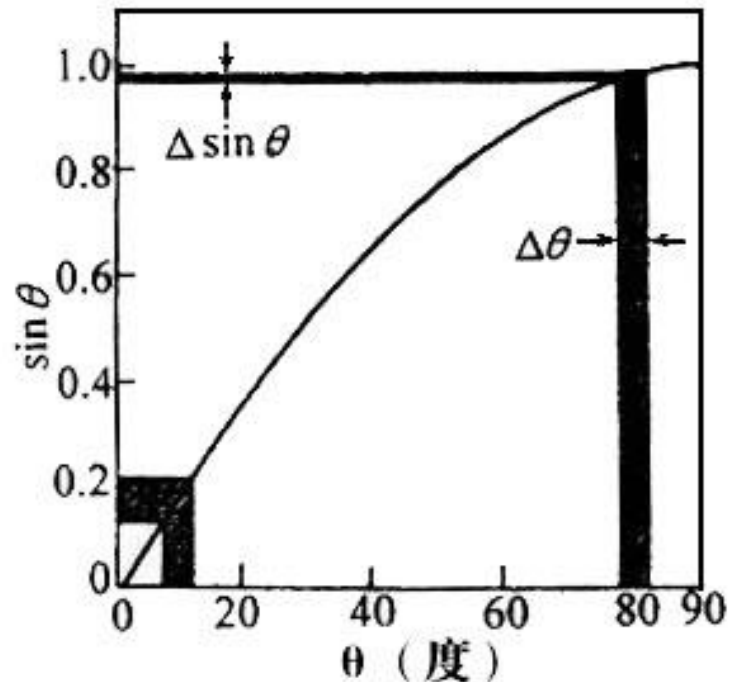
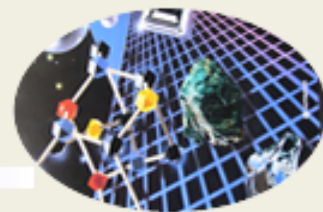


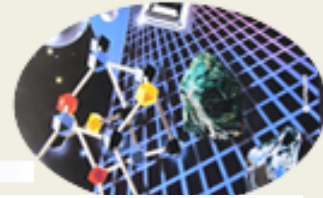
图 4-1 $\theta - \sin\theta$ 关系曲线

影响点阵常数精度的关键因素是 $\sin \theta$



- 由图可见，当 θ 角位于低角度时，若存在一 $\Delta \theta$ 的测量误差，对应的 $\Delta \sin \theta$ 的误差范围很大；当 θ 角位于高角度时，若存在同样 $\Delta \theta$ 的测量误差，对应的 $\Delta \sin \theta$ 的误差范围变小；当 θ 角趋近于 90° 时，尽管存在同样大小的 $\Delta \theta$ 的测量误差，对应的 $\Delta \sin \theta$ 的误差却趋近于零。

直线外推法



- 如果所测得的衍射线条 θ 角趋近 90° ，那么误差 $(\Delta a/a)$ 趋近于 0。
- 但是，要获得 $\theta = 90^\circ$ 的衍射线条是不可能的。于是人们考虑采用“外推法”来解决问题。
- 所谓“外推法”是以 θ 角为横坐标，以点阵常数 a 为纵坐标；求出一系列衍射线条的 θ 角及其所对应的点阵常数 a ；在所有点阵常数 a 坐标点之间作一条直线交于 $\theta = 90^\circ$ 处的纵坐标轴上，从而获得 $\theta = 90^\circ$ 时的点阵常数，这就是精确的点阵常。

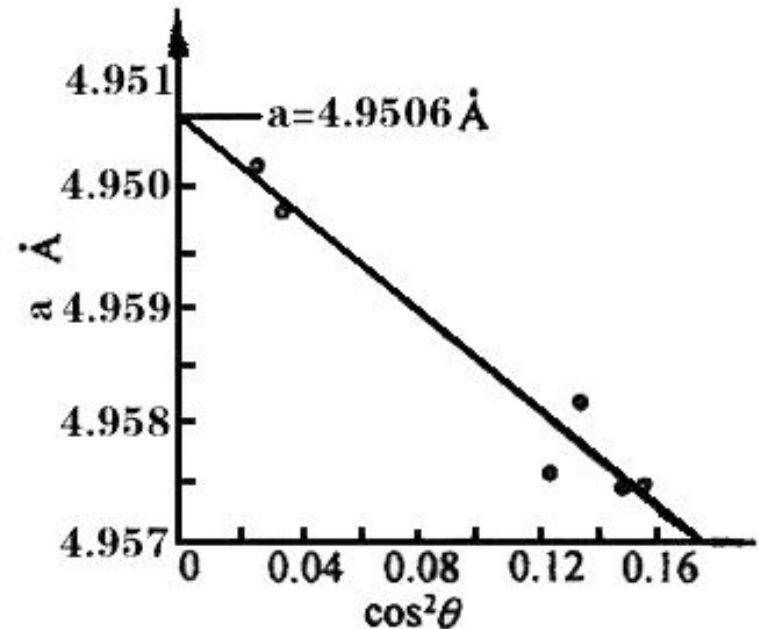
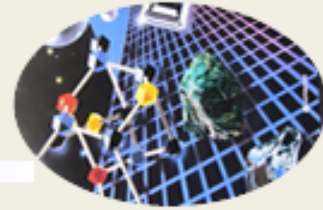


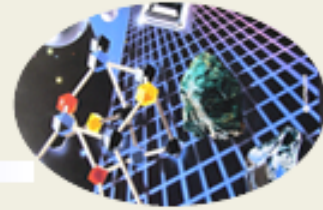
图 4-2 用外推法测纯铅的点阵常数
(25.0°C , CuK_α)

柯亨法



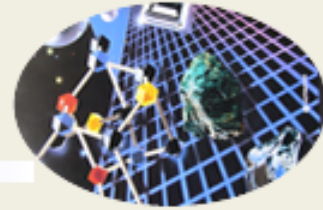
- 直线图解外推法仍存在一些问题。首先在各个坐标点之间划一条最合理的直线同样存在主观因素；其次坐标纸的刻度不可能很精确。
- 为避免这些问题，另一种方法是采用最小二乘法。这种实验数据处理的数学方法是由柯亨 (M. U. Cohen) 最先引入到点阵常数精确测定中的，所以也常常称之柯亨法。

(二) 误差来源与消除



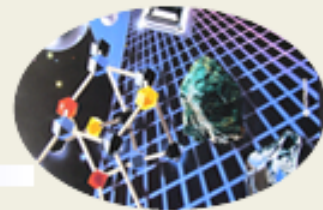
- 上述方法只是点阵常数精确测定中的数据处理方法，若要获得精确的点阵常数，首先是获得精确的X射线衍射线条的 θ 角。不同的衍射方法， θ 角的误差来源不同，消除误差的方法也不同。
- 德拜照相法的系统误差来源主要有：相机半径误差，底片伸缩误差，试样偏心误差，试样吸收误差等
- 解决上述问题的方法常常采用精密实验来最大限度地消除误差。为了消除试样吸收的影响，粉末试样的直径做成 $< \phi 0.2\text{mm}$ ；为了消除试样偏心的误差，采用精密加工的相机，并在低倍显微镜下精确调整位置；为了使衍射线条更加峰锐，精确控制试样粉末的粒度和处于无应力状态；为了消除相机半径不准和底片伸缩，采用偏装法安装底片；为了消除温度的影响，将试样温度控制在 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

(二) 误差来源与消除



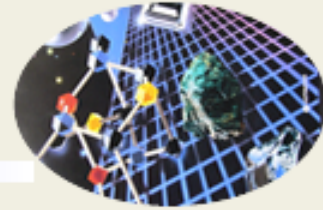
- 用衍射仪法精确测定点阵常数，衍射线的 θ 角系统误差来源有：未能精确调整仪器；计数器转动与试样转动比（2：1）驱动失调； θ 角 0° 位置误差；试样放置误差，试样表面与衍射仪轴不重合；平板试样误差，因为平面不能替代聚焦圆曲面；透射误差；入射X射线轴向发散度误差；仪器刻度误差等。
- 试样制备中晶粒大小、应力状态、样品厚度、表面形状等必须满足要求。
- 直线外推法，柯亨法等数据处理方法也用来消除上述二种方法的误差。

X射线物相分析



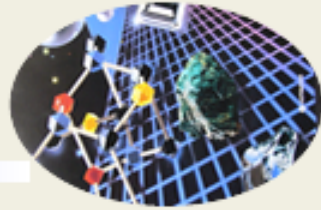
- 材料或物质的组成包括两部分：一是确定材料的组成元素及其含量；二是确定这些元素的存在状态，即是什么物相。
- 材料由哪些元素组成的分析工作可以通过化学分析、光谱分析、X射线荧光分析等方法来实现，这些工作称之为成份分析。
- 材料由哪些物相构成可以通过X射线衍射分析加以确定，这些工作称之为物相分析或结构分析。

X射线物相分析



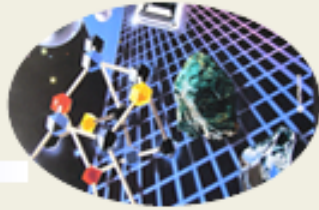
- 例如对于钢铁材料（Fe-C合金），成份分析可以知道其中C%的含量、合金元素的含量、杂质元素含量等等。但这些元素的存在状态可以不同，如碳以石墨的物相形式存在形成的是灰口铸铁，若以元素形式存在于固溶体或化合物中则形成铁素体或渗碳体。究竟Fe-C合金中存在哪些物相则需要物相分析来确定。用X射线衍射分析可以帮助我们确定这些物相；
- 进一步的工作可以确定这些物相的相对含量。前者称之X射线物相定性分析，后者称之X射线物相定量分析

X射线物相定性分析原理



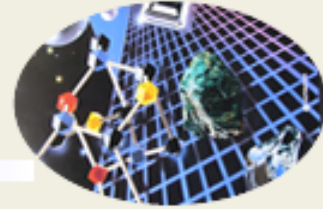
- X射线物相分析是以晶体结构为基础，通过比较晶体衍射花样来进行分析的。
- 对于晶体物质中来说，各种物质都有自己特定的结构参数（点阵类型、晶胞大小、晶胞中原子或分子的数目、位置等），结构参数不同则X射线衍射花样也就各不相同，所以通过比较X射线衍射花样可区分出不同的物质。
- 当多种物质同时衍射时，其衍射花样也是各种物质自身衍射花样的机械叠加。它们互不干扰，相互独立，逐一比较就可以在重叠的衍射花样中剥离出各自的衍射花样，分析标定后即可鉴别出各自物相。

X射线物相定性分析原理



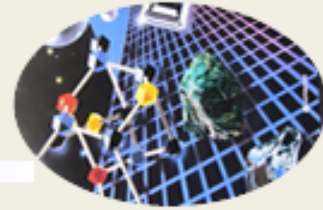
- 目前已知的晶体物质已有成千上万种。事先在一定的规范条件下对所有已知的晶体物质进行X射线衍射，获得一套所有晶体物质的标准X射线衍射花样图谱，建立成数据库。
- 当对某种材料进行物相分析时，只要将实验结果与数据库中的标准衍射花样图谱进行比对，就可以确定材料的物相。
- X射线衍射物相分析工作就变成了简单的图谱对照工作。

X射线物相定性分析



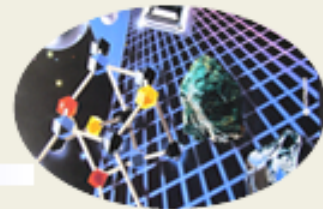
- 1938年由Hanawalt提出，公布了上千种物质的X射线衍射花样，并将其分类，给出每种物质三条最强线的面间距索引（称为Hanawalt索引）。
- 1941年美国材料实验协会（The American Society for Testing Materials，简称ASTM）提出推广，将每种物质的面间距 d 和相对强度 I/I_1 及其他一些数据以卡片形式出版（称ASTM卡），公布了1300种物质的衍射数据。以后，ASTM卡片逐年增添。

X射线物相定性分析



- 1969年起，由ASTM和英、法、加拿大等国家的有关协会组成国际机构的“粉末衍射标准联合委员会”，负责卡片的搜集、校订和编辑工作，所以，以后的卡片成为粉末衍射卡（the Powder Diffraction File），简称PDF卡，或称JCPDS卡（the Joint Committee on Powder Diffraction Standards）。

粉末衍射卡的组成



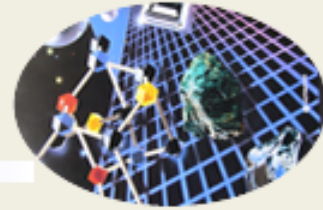
- 粉末衍射卡（简称**ASTM**或**PDF**卡）卡片的形式如图所示

①		②			③		④						
5 - 6 2 8		d	2.82	1.99	1.63	3.26	NaCl						
		I/I ₁	100	55	15	13	Sodium Chloride (Halite) ★						
⑤		Rad. CuKα, λ	1.5405	Filter Ni	Dia.		d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl	
		Cut off		I/I ₁ Diffractometer	I/I cor.		3.258	13	111				
		Ref. Swanson and Fuyat, NBS Circular 539, Vol. 2, 41 (1953)					2.821	100	200				
							1.994	55	220				
							1.701	2	311				
							1.628	15	222				
⑥		Sys. Cubic		S.G. Fm3m (225)			1.410	6	400				
		a ₀ 5.6402	b ₀	c ₀	A 4 C 2.164		1.294	1	331				
		Ref. Ibid	β	γ	Z		1.261	11	420				
							1.1515	7	422				
							1.0855	1	511				
⑦		εα 2V	n ω β	1.542	εγ	Sign	0.9969	2	440				
		Ref. Ibid.	D	mp	Color	Colorless	9533	1	531				
							9401	3	600				
							8917	4	620				
							8601	1	533				
⑧		An ACS reagent grade sample recrystallized twice from hydrochloric acid.						8503	3	622			
		X-ray pattern at 26°C						8141	2	444			
		Merck Index, 8th Ed., p. 956.											
		FORM M-2						⑨					

图 4-3 PDF 卡片的结构

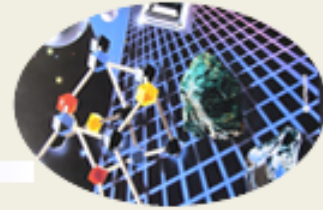
- b*——宽线或漫散线；
- d*——双线；
- n*——不是所有的资料上都有的线；
- nc*——与晶胞参数不符的线；

粉末衍射卡的组成



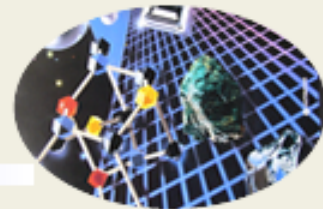
- 1栏：卡片序号。
- 2栏：1a、1b、1c是最强、次强、再次强三强线的面间距。2a、2b、2c、2d分别列出上述各线条以最强线强度(I_1)为100时的相对强度 I/I_1 。
- 3栏：1d是试样的最大面间距和相对强度 I/I_1 。
- 4栏：物质的化学式及英文名称
- 5栏：摄照时的实验条件。
- 6栏：物质的晶体学数据。
- 7栏：光学性质数据。
- 8栏：试样来源、制备方式、摄照温度等数据
- 9栏：面间距、相对强度及密勒指数。

粉末衍射卡片的索引



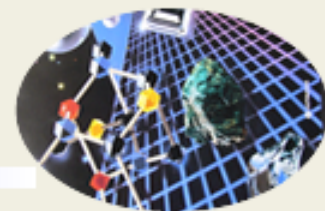
- 在实际的X射线物相分析工作中，通过对比方法从浩瀚的物质海洋中鉴别出实验物质的物相决非易事。为了从几万张卡片中快速找到所需卡片，必须使用索引书。目前所使用的索引有以下二种编排方式：
 - (1) 数字索引
 - (2) 字母索引

(1) 数字索引



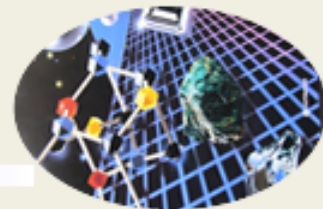
- Hanawalt数字索引是将已经测定的所有物质的三条最强线的 d_1 值从大到小的顺序分组排列，目前共分45组。
- 在每组内则按次强线的面间距 d_2 减小的顺序排列。考虑到影响强度的因素比较复杂，为了减少因强度测量的差异而带来的查找困难，索引中将每种物质列出三次，一次将三强线以 $d_1 d_2 d_3$ 的顺序列出，然后在索引书的其他地方以 $d_2 d_3 d_1$ 和 $d_3 d_1 d_2$ 的顺序再次列出。
- 每条索引包括物质的三强线的 d 和 I/I_1 、化学式、名称及卡片的顺序号，例如在索引书中可以查到：

Hanawa It 数字索引



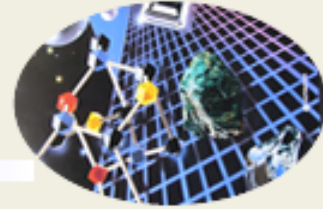
- **i** 2.497 2.89x 2.659 2.367 2.166 1.886 1.456 1.456
Sr₂VO₄Br 22-1445 1-158-E2
- 2.49x 2.898 2.51x 5.077 3.546 2.046 1.776 2.035
KMnCl₃ 18-1034 1-97-E12
- **○** 2.53x 2.88x 2.608 3.364 1.714 1.514 3.013 2.323
CaAl_{1.9}O₄C_{0.4} 21-130 1-132-B12
- **★** 2.53x 2.88x 2.58x 2.777 1.665 1.432 1.952 1.542
Zn₅In₂O₈ 20-1440 1-130-C12
- **C** 2.52x 2.877 2.607 2.656 3.126 5.045 3.183 2.643
C₂H₂K₂O₆ 22-845 1-152-E12

Fink数字索引



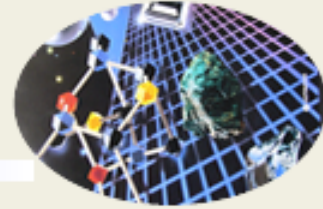
- 随着被测标准物质的增加，卡片数量增多，因此，用三强线检索时常得出多种结果。
- 为了克服这一困难，又出现Fink索引。该索引是用8强线循环排列组成，故所占篇幅太大，
- 1977年产生了改进型的Fink索引，它仍以8强线作为一物质的代表而成，不过，在8个d值中d1 d2 d3和d4为最强线，然后再从剩下的线条中按强度递减的顺序选出4个附于其后。
- 每条索引的顺序是：附有强度脚标的8个d值，化学式，卡片编号，显微检索顺序号（72年的索引述中才有显微检索顺序号）。脚标标明的强度分为10级，最强者为10，以X标注，其余则直接标明数字。

字母索引



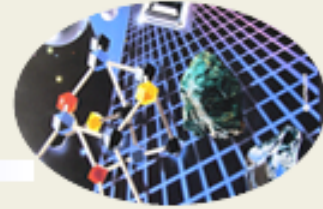
- 在不少物相分析工作中，被测物的化学成分或被测物中可能出现的相常常是知道的。在此情况下，利用字母索引能迅速地检索出各可能相的卡片，使分析工作大为简化。
- Davey字母索引是按物质的英文名称的首字母的顺序编排的。在索引中每一物质的名称占一行，其顺序是：名称、化学式、三强线晶面间距、卡片顺序号和显微检索顺序号（72年的索引述中才有显微检索顺序号）。例如：

字母索引



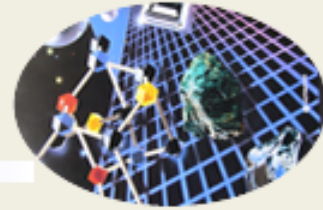
- **i** Copper Molybdenum Oxide **CuMoO4** **3.72x** **3.268**
2.717 **22-242** **1-147-B12**
- **○** Copper Molybdenum Oxide **Cu3Mo2O9** **3.28x**
2.638 **3.396** **22-609** **1-150-D9**
- 无机字母索引由化学名称索引和矿物名称索引两部分组成。无论按物质的化学名称或矿物名称均可查出卡片编号。

物相定性分析方法



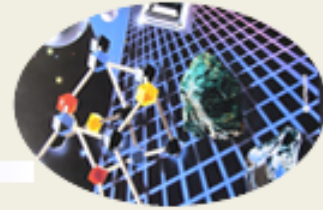
- **如待分析试样为单相**，在物相未知的情况下可用Hanawalt索引或Fink索引进行分析。用数字索引进行物相鉴定步骤如下：
 - 1 根据待测相的衍射数据，得出三强线的晶面间距值 d_1 、 d_2 和 d_3 （并估计它们的误差）。
 - 2 根据最强线的晶面间距 d_1 ，在数字索引中找到所属的组，再根据 d_2 和 d_3 找到其中的一行。

物相定性分析方法



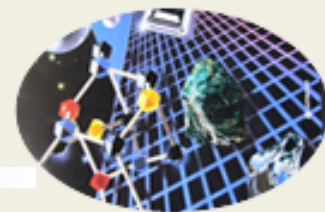
- **3** 比较此行中的三条线，看其相对强度是否与被摄物质的三强线基本一致。如 d 和 I/I_1 都基本一致，则可初步断定未知物质中含有卡片所载的这种物质。
- **4** 根据索引中查找的卡片号，从卡片盒中找到所需的卡片。
- **5** 将卡片上全部 d 和 I/I_1 与未知物质的 d 和 I/I_1 对比如果完全吻合，则卡片上记载的物质，就是要鉴定的未知物质。

多相混合物物相定性分析方法



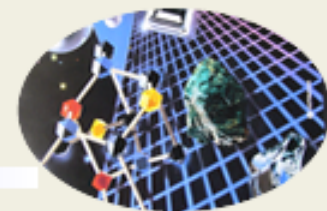
- 当待分析样为多相混合物时，根据混合物的衍射花样为各相衍射花样的叠加，也可对物相逐一进行鉴定，但手续比较复杂。具体过程为：
- 用尝试的办法进行物相鉴定：先取三强线尝试，吻合则可定；不吻合则从谱中换一根（或二根）线再尝试，直至吻合。
- 对照卡片去掉已吻合的线条（即标定一相），剩余线条归一化后再尝试鉴定。直至所有线条都标定完毕。

表4-1 待测相的衍射数据



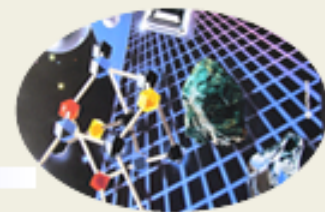
$d/\text{\AA}$	I/I1	$d/\text{\AA}$	I/I1	$d/\text{\AA}$	I/I1
• 3.01	5	1.50	20	1.04	3
• 2.47	72	1.29	9	0.98	5
• 2.13	28	1.28	18	0.91	4
• 2.09	100	1.22	5	0.83	8
• 1.80	52	1.08	20	0.81	10

表4-2 与待测试样中三强线晶面间距符合较好的一些物相



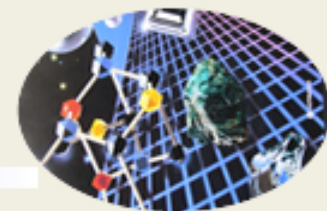
物质	卡片顺序号	d/Å			相对强度I/I ₁		
待测物质		2.09	1.81	1.28	100	50	20
Cu-Be _(2.4%)	9-213	2.10	1.83	1.28	100	80	80
Cu	4-836	2.09	1.81	1.28	100	46	20
Cu-Ni	9-206	2.08	1.80	1.27	100	80	80
Ni ₃ (AlTi)C	19-35	2.08	1.80	1.27	100	35	20
Ni ₃ Al	9-97	2.07	1.80	1.27	100	70	50

表4-3 4-836卡片Cu的衍射数据



• d/Å	I/I1	d/Å	I/I1
• 2.088	100	1.0436	5
• 1.808	46	0.9038	3
• 1.278	20	0.8293	9
• 1.090	17	0.8083	8

表4-4 剩余线条与Cu₂O的衍射数据



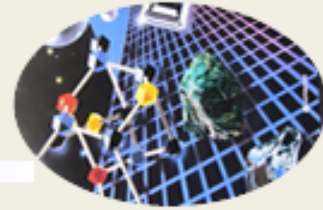
- 待测试样中的剩余线条

d/Å	I/I ₁	
	观测值	归一值
3.01	5	7
2.47	70	100
2.13	30	40
1.50	20	30
1.29	10	15
1.22	5	7
0.98	5	7

- 5-667号的Cu₂O衍射数据

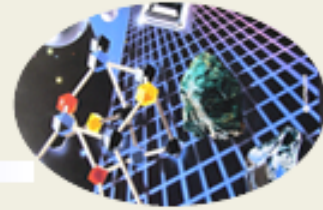
d/Å	I/I ₁
3.020	9
2.465	100
2.135	37
1.510	27
1.287	17
1.233	4
1.0674	2
0.9795	4
0.9548	3
0.8715	3
0.8216	3

应用字母索引进行物相鉴定的步骤



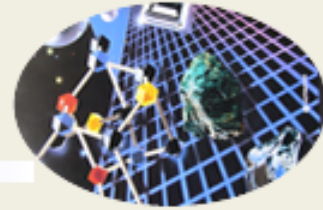
- 1. 根据被测物质的衍射数据，确定各衍射线的d值及其相对强度。
- 2. 根据试样成分和有关工艺条件，或参考有关文献，初步确定试样可能含有的物相。按照这些物相的英文名称，从字母索引中找出它们的卡片号，然后从卡片盒中找出相应的卡片。
- 3. 将实验测得的面间距和相对强度，与卡片上的值一一对比，如果某张卡片的数据能与实验数据的某一组数据吻合，则待分析样中含有卡片记载的物相。同理，可将其他物相一一找出。

物相分析注意事项：



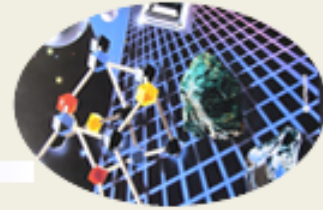
- 检索未知试样的花样和检索与实验结果相同的花样的过程，本质上是一回事。
- 在物相为3相以上时，人工检索并非易事，此时利用计算机是行之有效的。Johnson和Vand于1986年用FORTRAN编制的检索程序可以在2分钟内确定含有6相的混合物的物相。
- 要注意的是，计算机并不能自动消除式样花样或原始卡片带来的误差。如果物相为3种以上是，计算机根据操作者所选择的 Δd 的不同，所选出的具有可能性的花样可能超过50种，甚至更多。所以使用者必须充分利用有关未知试样的化学成分、热处理条件等信息进行甄别。

物相分析注意事项：



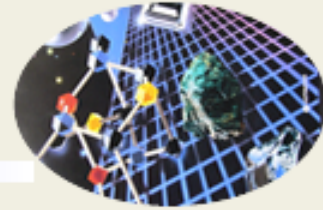
- 理论上讲，只要PDF卡片足够全，任何未知物质都可以标定。但是实际上会出现很多困难。
- 主要是试样衍射花样的误差和卡片的误差。例如，晶体存在择优取向时会使某根线条的强度异常强或弱；强度异常还会来自表面氧化物、硫化物的影响等等。
- 粉末衍射卡片确实是一部很完备的衍射数据资料，可以作为物相鉴定的依据，但由于资料来源不一，而且并不是所有资料都经过核对，因此存在不少错误。尤其是重校版之前的卡片更是如此。
- 美国标准局（NBS）用衍射仪对卡片陆续进行校正，发行了更正的新卡片。所以，不同字头的同一物质卡片应以发行较晚的大字头卡片为准。

物相分析注意事项:



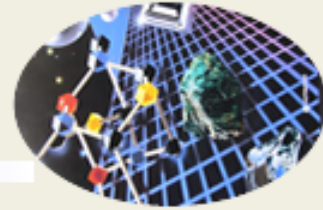
- 从经验上看，晶面间距 d 值比相对强度重要。
- 待测物相的衍射数据与卡片上的衍射数据进行比较时，至少 d 值须相当符合，一般只能在小数点后第二位有分歧。
- 由低角衍射线条测算的 d 值误差比高角线条要大些。较早的PDF卡片的实验数据有许多是用照相机测得的，德拜法用柱形样品，试样吸收所引起的低角位移要比高角线条大些；相对强度随实验条件而异，目测估计误差也较大。吸收因子与 2θ 角有关，所以强度对低角线条的影响比高角线条大。
- 而衍射仪法的吸收因子与 2θ 角无关，因此德拜法的低角衍射线条相对强度比衍射仪法要小些

物相分析注意事项：



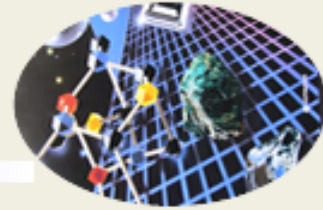
- 多相混合物的衍射线条有可能有重叠现象，但低角线条与高角线条相比，其重叠机会较少。倘若一种相的某根衍射线条与另一相的某根衍射线重叠，而且重叠的线条又为衍射花样中的三强线之一，则分析工作就更为复杂。
- 当混合物中某相的含量很少时，或某相各晶面反射能力很弱时，它的衍射线条可能难于显现，因此，X射线衍射分析只能肯定某相的存在，而不能确定某相的不存在。

物相分析注意事项:



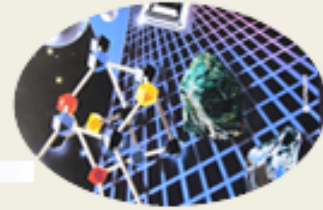
- 任何方法都有局限性, 有时X射线衍射分析时往往要与其他方法配合才能得出正确结论. 例如, 合金钢中常常碰到的TiC、VC、ZrC、NbC及TiN都具有NaCl结构, 点阵常数也比较接近, 同时它们的点阵常数又因固溶其他合金元素而变化, 在此情况下, 单纯用X射线分析可能得出错误的结论, 应与化学分析、电子探针分析等相配合。

物相定量分析方法



- 多相物质经定性分析后，若要进一步知道各个组成物相的相对含量，就得进行X射线物相定量分析
- 根据X射线衍射强度公式，某一物相的相对含量的增加，其衍射线的强度亦随之增加，所以通过衍射线强度的数值可以确定对应物相的相对含量。
- 由于各个物相对X射线的吸收影响不同，X射线衍射强度与该物相的相对含量之间不成正比关系，必须加以修正。
- 德拜法中由于吸收因子与 2θ 角有关，而衍射仪法的吸收因子与 2θ 角无关，所以X射线物相定量分析常常是用衍射仪法进行。

物相定量分析方法原理

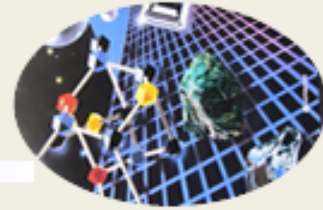


$$I = I_0 \frac{\lambda^3}{32\pi r} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{V_j}{V_c^2} P |F|^2 \varphi(\theta) \frac{1}{2\mu} e^{-2M}$$

- 对于含n个物相的多相混合的材料，上述强度公式是其中某一j相的一根衍射线条的强度。 V_j 是j相的体积， μ 是多相混合物的吸收系数。当j相的含量改变时，衍射强度随之改变；吸收系数 μ 也随j相含量的改变而改变。上式中其余各项的积 C_j 不变，是常数。若j相的体积分数为 f_j ，被照射体积 V 为1， $V_j = Vf_j = f_j$ ，则有：

$$I_j = \frac{C_j f_j}{\mu}$$

物相定量分析方法原理

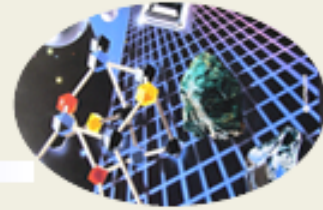


- 测定某相的含量时，常用质量分数，因此将 f_j 和 μ 都变成与质量分数 ω 有关的量，则有：

$$I_j = C_j \left(\frac{\omega}{\rho} \right)_j \left/ \sum_{i=1}^n \omega_i (\mu_m)_i \right.$$

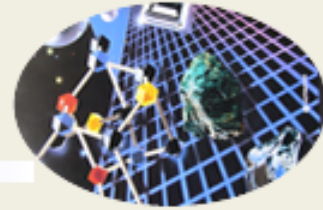
- 上式是定量分析的基本公式，它将第j相某条衍射线的强度跟该相的质量分数及混合物的质量吸收系数联系起来。
- 该式通过强度的测定可以求第j相的质量分数，但此时必须计算 C_j ，还应知道各相的 μ_m 和 ρ ，这显然十分繁琐。
- 为使问题简化，建立了有关定量分析方法如：外标法、内标法、K值法、直接对比法、绝热法、任意内标法、等强线对法和无标样定量法等。

外标法



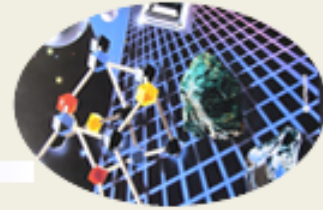
- 外标法是将待测样品中j相的某一衍射线条的强度与纯物质j相的相同衍射线条强度进行直接比较，即可求出待测样品中j相的相对含量。
- 在含n个物相的待测样品中，若各项的吸收系数 μ 和 ρ 均相等，根据（4-6）j相的强度为：
- $$I_j = C_j \left(\frac{\omega}{\rho} \right)_j / \mu_m = C_j \omega_j / \mu = C \omega_j$$
- 纯物质j相的质量分数 $\omega_j = 100\% = 1$ ，其强度为：
- $(I_j)_0 = C$
- 将（4-7）与（4-8）式相比得：
$$\frac{I_j}{(I_j)_0} = \frac{C \omega_j}{C} = \omega_j$$

外标法



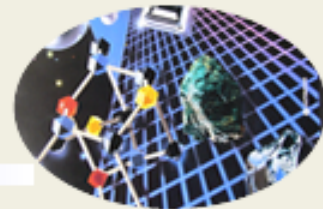
- 如果混合物由两相组成，它们的质量吸收系数不相等，则有：
- $$\frac{I_1}{(I_1)_0} = \omega_1 \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_1 \left/ \left\{ \omega_1 \left[\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_1 - \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_2 \right] + \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_2 \right\} \right. = \omega_1 (\mu_m) / \{ \omega_1 [(\mu_m)_1 - (\mu_m)_2] + (\mu_m)_2 \}$$
- 两相的质量吸收系数 $(\mu_m)_1$ 和 $(\mu_m)_2$ 若已知，则实验测出两相混合物中第1相衍射线的强度 I_1 和纯第1相的同一衍射线强度 $(I_1)_0$ 之后，由 (4-10) 式就能求出混合物中第1相的质量分数 ω_1 。

外标法



- 混合物试样中j相的某一衍射线的强度，与纯j相试样的同一衍射线条强度之比，等于j相在混合物中的质量分数。例如，当测出混合物中j相的某衍射线的强度为标样同一衍射线强度的30%时，则j相在混合物中的质量分数为30%
- 但是，影响强度的因素比较复杂，常常偏离（4-9）式的线性关系。实际工作中，常按一定比例配制的样品作定标曲线，并用事先作好的定标曲线进行定量分析。

内标法



- 若混合物中含有n个相，各相的 μ_m 不相等，此时可往试样中加入标准物质，这种方法称为内标法，也称掺和法。如加入的标准物质用S表示，其质量分数为 ω_s ；被分析的j相在原试样中的质量分数为 ω_j ，加入标准物质后为 ω_j' ，则（4-6）式变成：

$$I_j = C_j \left(\frac{\omega_j'}{\rho_j} \right) \left/ \sum_{i=1}^{n+1} \omega_i (\mu_m)_i \right.$$

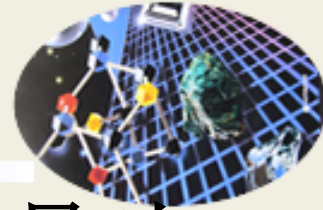
- $I_s = C_s \left(\frac{\omega_s}{\rho_s} \right) \left/ \sum_{i=1}^{n+1} \omega_i (\mu_m)_i \right.$ 和 $\frac{I_j}{I_s} = \frac{C_j}{C_s} \cdot \frac{\omega_j' \rho_j}{\omega_s \rho_s}$ 故

- 假如在每次实验中保持 ω_s 不变，则 $(1-\omega_s)$ 为常数，而 $\omega_j' = \omega_j (1-\omega_s)$ 。对选定的标准物质和待测相， ρ_1 和 ρ_s 均为常数，因此，（4-11）式可以写成：

$$k = \frac{C_j}{C_s} \cdot \frac{\rho_j}{\rho_s} \cdot \frac{(1-\omega_s)}{\omega_s}$$

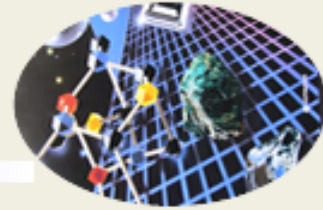
$$\frac{I_j}{I_s} = k \omega_j$$

直接比较法



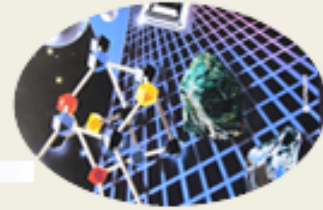
- 直接比较法测定多相混合物中的某相含量时，是将试样中待测相某衍射线的强度与另一相某衍射线的强度相比较，而不必掺入外来标准物质。因此，它既适用于粉末，又适用于块状多晶试样，在工程上具有广泛的应用价值。常用于测定淬火钢中残余奥氏体的含量。
- 当钢中奥氏体的含量较高时，用定量金相法可获得满意的测定结果。但当其含量低于10%时，其结果不再可靠。
- 磁性法虽然也能测定残余奥氏体，但不能测定局部的、表面的残余奥氏体含量，而且标准试样制作困难。

直接比较法



- 而X射线测定的是表面层的奥氏体含量，当用通常的滤波辐射时，测量极限为4%~5%（体积）；当采用晶体单色器时，可达0.1%（体积）。
- 假定在淬火钢中仅含有马氏体和残余奥氏体两相，采用直接比较法测定钢中残余奥氏体含量时，应在同一衍射花样上测定残余奥氏体和马氏体的某对衍射线条的强度比。

直接比较法



- 根据衍射仪法的强度公式，令

$$R = \frac{I_0}{32\pi R} \cdot \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \lambda^3$$

$$K = \frac{1}{V_0^2} \cdot |F|^2 P \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot e^{-2M}$$

则衍射强度公式为： $I = (RK/2\mu)V$

由此得马氏体的某对衍射线条的强度为 $I_\alpha = (RK_\alpha/2\mu)V_\alpha$ ，

残余奥氏体的某对衍射线条的强度为 $I_\gamma = (RK_\gamma/2\mu)V_\gamma$ 。

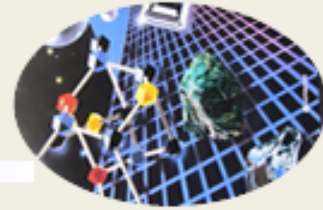
两相强度之比为：

$$\frac{I_\gamma}{I_\alpha} = \frac{K_\gamma V_\gamma}{K_\alpha V_\alpha} = \frac{K_\gamma f_\gamma}{K_\alpha f_\alpha}$$

- 残余奥氏体和马氏体的体积分数之和为 $f_\gamma + f_\alpha = 1$ 。则可以求得残余奥氏体的百分含量：

$$f_\gamma = \frac{1}{\left(1 + \frac{K_\gamma I_\alpha}{K_\alpha I_\gamma}\right)}$$

直接比较法



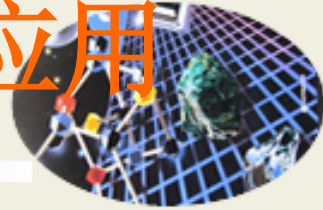
- 如果钢中除残余奥氏体和马氏体外，还有碳化物存在，则可同时测定衍射花样中碳化物的某条衍射线的积分强度 I_c ，同样可以求得类似于（4-14）的 I_γ / I_c 强度比关系式。由于 $f_\gamma + f_\alpha + f_c = 1$ ，则又可以求得残余奥氏体的百分含量：

4-16

$$f_\gamma = \frac{1 - f_c}{\left(1 + \frac{K_\gamma I_\alpha}{K_\alpha I_\gamma} \right)}$$

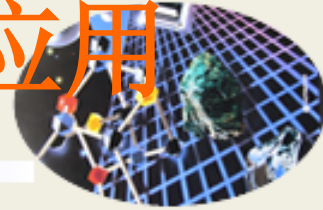
- 上式在求得 f_c 后即可求得残余奥氏体的百分含量。钢中碳化物的含量可以用电解萃取方法测定。

计算机在X射线物相分析中的应用



- 早在60年代人们就开始了在X射线物相分析中应用计算机进行晶体学计算和物相分析。
- 早期建立的算法适宜用于大容量、快速数据处理的计算机。这种方法可以把PDF中的每一个参考图与未知的衍射图进行对比，并能计算出每一次对比的优值，这个优值以匹配 d 和 I 时的平均误差为基础，并选出50个匹配最好的图待进一步评估。这种方法有不少缺点，常常导致分析出错。

计算机在X射线物相分析中的应用



- 60年代是第一代计算机检索算法，到上世纪90年代已经发展第四代算法，此时粉末衍射卡全数值化版本及其CD-ROM产品显著地提高了物相识别与表征的能力。PDF-2版本包含物相的单胞、晶面指数、实验条件等全部数据。
- 该版本包括60,000粉末衍射卡，在PC机上60秒即可以完成所有工作。为了更新PDF卡，现在衍射数据国际中心（ICDD）每年出版一期粉末衍射卡片集（PDF），将新收集的衍射图编入其中。每年还出版一本字母顺序与Hanawalt法的检索手册，而Fenk检索法和常见物相手册则不定期出版。
- 现在衍射粉末卡集已经发展到PDF-4版本，许多X射线衍射仪已经将这些分析方法嵌入仪器设计中，图4-4是岛津公司仪器中分析界面。

PDF # 050628, Wavelength = 1.54056 (Å)

05-0628 Quality: ^

CAS Number: 7647-14-5

Molecular Weight: 58.44

Volume[CD]: 179.43

Dx: 2.163 Dm: 2.168

S.G.: Fm3m (225)

Cell Parameters:

a 5.640 b c

 α β γ

SS/FOM: F17=93(.0108, 17)

I/cor: 4.40

Rad: CuK α 1

Lambda: 1.5405

Filter: Ni

d-sp:

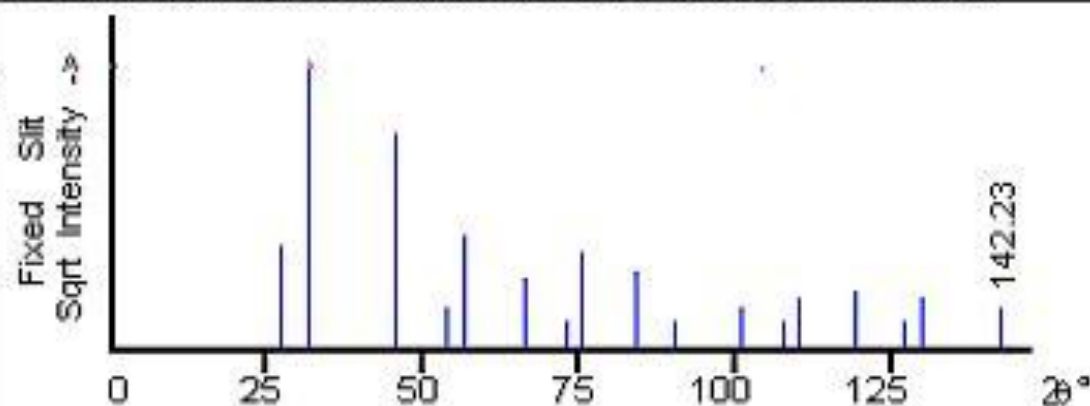
Mineral Name:

Halite, syn

Na Cl

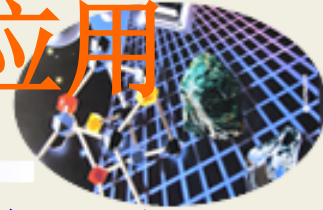
Sodium Chloride

Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, II, 41 (1953)



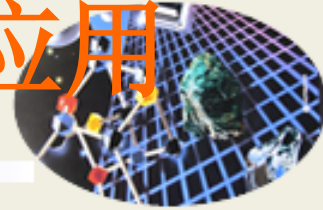
2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l
27.334	13	1	1	1	73.064	1	3	3	1	110.04	3	6	0	0
31.692	100	2	0	0	75.302	11	4	2	0	119.50	4	6	2	0
45.449	55	2	2	0	83.970	7	4	2	2	127.16	1	5	3	3
53.852	2	3	1	1	90.406	1	5	1	1	129.88	3	6	2	2
56.477	15	2	2	2	101.19	2	4	4	0	142.23	2	4	4	4
66.227	6	4	0	0	107.80	1	5	3	1					

计算机在X射线物相分析中的应用



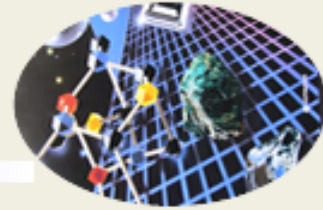
- ICDD也出版晶体数据库，这个数据库包括各种已经发表的材料单胞资料，目前已经收集了大约150,000个单胞。现在已有计算程序可以根据未知物相的衍射图推出单胞，及其可能的超单胞和亚晶胞，然后检索晶体数据库有无该相或可能的同构物相。
- 这个数据库可用于现代计算机指标化程序进行物相识别或者给出可能的结构模型。根据晶体学关系和晶体数据库中的单胞资料可以计算出相应的粉末衍射图。

计算机在X射线物相分析中的应用



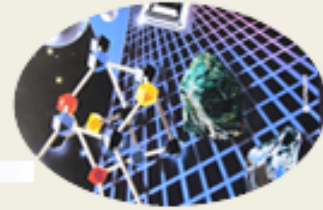
- 目前计算的衍射图和PDF卡合起来形成了超过200,000的衍射图数据库。这个数据库只给出高d值，它特别适用于分析电子衍射图，因此称它为电子衍射数据库（EDD）。把物相所含元素也列入EDD的相应条目中，就是元素和面间距索引（EISI）。在进行物相分析时，这个索引可提供相当宽的检索范围。
- 物相定量分析工作也有应用计算机分析程序进行的工作，但是这方面的工作还很少。

X射线应力测定



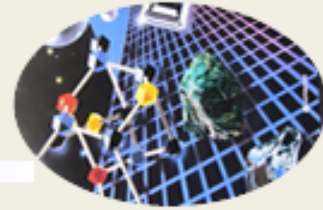
- 金属材料及其制品在冷、热加工（如切削、装配、冷拉、冷轧、喷丸、铸造、锻造、热处理、电镀等）过程中，常常产生残余应力。残余应力对制品的疲劳强度、抗应力腐蚀疲劳、尺寸稳定性和使用寿命有着直接的影响。
- 研究和测定材料中的宏观残余应力有巨大的实际意义，例如可以通过应力测定检查消除应力的各种工艺的效果；可以通过应力测定间接检查一些表面处理的效果；可以预测零件疲劳强度的贮备等等。因此研究和测定材料中的宏观残余应力在评价材料强度、控制加工工艺、检验产品质量、分析破坏事故等方面是有力的手段

残余应力



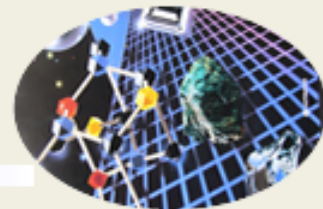
- **残余应力是材料及其制品内部存在的一种内应力，是指产生应力的各种因素不存在时，由于不均匀的塑性变形和不均匀的相变的影响，在物体内部依然存在并自身保持平衡的应力。通常残余应力可分为宏观应力、微观应力和点阵静畸变应力三种，分别称为第一类应力、第二类应力和第三类应力。**

X射线应力测定



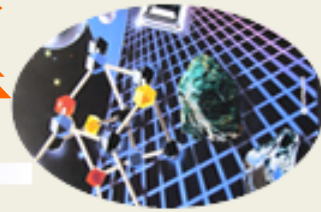
- 测定残余应力的方法有电阻应变片法、机械引伸仪法、小孔松弛法、超声波、光弹性复膜法和X射线法等。但是用X射线测定残余应力有以下优点：
 1. X射线法测定表面残余应力为非破坏性试验方法。
 2. 塑性变形时晶面间距并不变化，也就不会使衍射线位移，因此，X射线法测定的是纯弹性应变。用其他方法测得的应变，实际上是弹性应变和塑性应变之和，两者无法分辨。
 3. X射线法可以测定1~2mm以内的很小范围内的应变，而其他方法测定的应变，通常为20~30mm范围内的平均。
 4. X射线法测定的是试样表层大约10 μm 深度内的二维应力。采用剥层的办法，可以测定应力沿层深的分布。
 5. 可以测量材料中的三类应力。

X射线法的不足之处



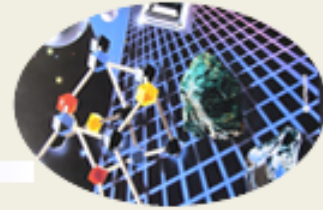
- X射线法也有许多不足之处：测试设备费用昂贵；受穿透深度所限，只能无破坏地测表面应力，若测深层应力，也需破坏试样；当被测工件不能给出明锐的衍射线时，测量精确度不高。能给出明锐衍射峰的试样，其测量误差约为 $\pm 2 \times 10^7 \text{ Pa}$ ($\pm 2 \text{ kgf/mm}^2$)；试样晶粒尺寸太大或太小时，测量精度不高；大型零件不能测试；运动状态中的瞬时应力测试也有困难。

X射线残余应力测定原理



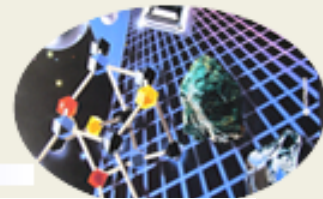
- 在诸多测定残余应力的方法中，除超声波法外，其他方法的共同点都是测定应力作用下产生的应变，再按虎克定律计算应力。X射线残余应力测定方法也是一种间接方法，它是根据衍射线条的 θ 角变化或衍射条形状或强度的变化来测定材料表层微小区域的应力。

残余应力分类



- 当残余应力在整个工件范围或相当大的范围内达到平衡时，称宏观残余应力或第一类应力。这使 θ 角发生变化，从而使衍射线位移。测定衍射线位移，可求出宏观残余应力
- 残余应力在一个或几个晶粒范围内平衡时，称微观应力或第二类应力。有微观应力存在时，各晶粒的同一{HKL}面族的面间距将分布在 $d_1 \sim d_2$ 范围内，衍射谱线变宽，根据衍射线形的变化，就能测定微观应力。
- 残余应力在一个晶粒内上百个或几千个原子之间达到平衡时，称点阵畸变应力或第三类应力。这导致衍射线强度降低。根据衍射线的强度下降，可以测定第三类应力。

单轴应力测定原理



- 在理想的多晶体材料中，晶粒大小适中均匀，取向任意。当无应力作用时各个晶粒同一（HKL）晶面的间距不变，为 d_0 。当受到应力作用时，各个晶面间距因其与应力轴的夹角和应力大小而变化。上述分析可见，在应力 σ_y 作用下与试样表面垂直的晶面间距 d_0 扩张为 d_n 。若能测得该晶面间距的扩张量 $\Delta d = d_n - d_0$ ，则应变 $\varepsilon_y = \Delta d / d_0$ ，根据弹性力学原理，应力为：
 - $\sigma_y = E \varepsilon_y = E \Delta d / d_0$

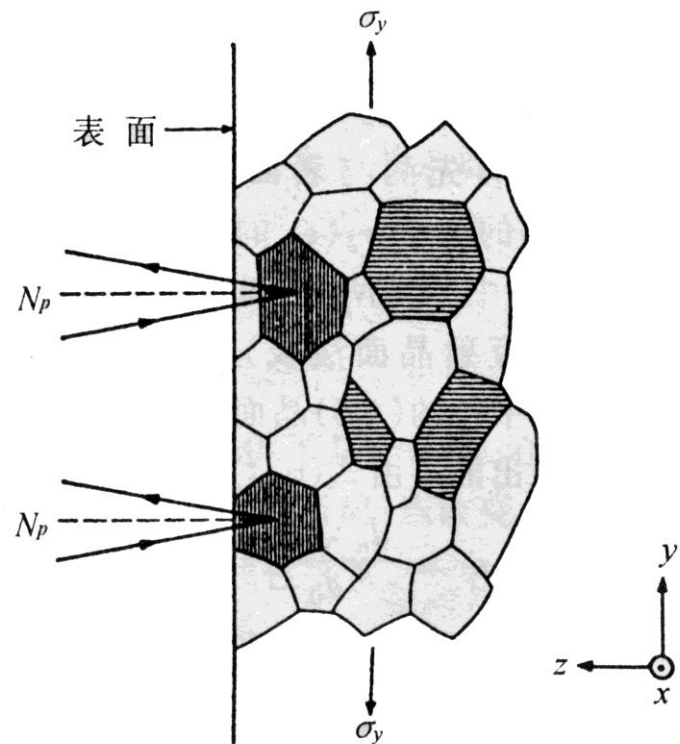
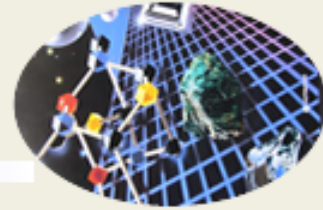


图 4-5 单轴应力测定原理
(图中所示晶面均为相同的 (hkl) 晶面)

单轴应力测定原理



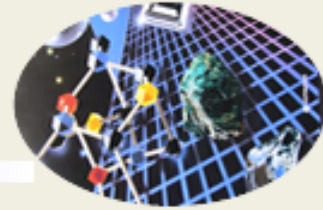
- 似乎问题可以解决。但从试验技术讲，X射线残余应力测定尚无法测得这个方位上的晶面间距变化。但由材料力学可知，从z方向和x方向的变化可以间接推算y方向的应变。对于均匀物质有

- $$\varepsilon_x = \varepsilon_z = -\nu \varepsilon_y \quad 4-18$$

- ν 为材料的泊松比。对于多晶体试样，总有若干个晶粒中的(hkl)晶面与表面平行，晶面法线为N，在应力 σ_y 作用下，这一晶面间距的变化（缩小）是可测的，如晶面间距在应力作用下变为 d_n ，则z方向反射面的晶面间距变化 $\Delta d = d_n - d_0$ ，则

- $$\varepsilon_z = (d_n - d_0) / d_0 \quad 4-19$$

单轴应力测定原理

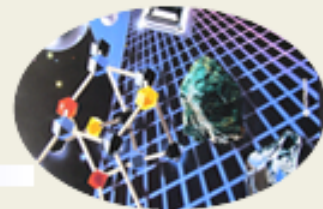


- 将 (4-19) 、 (4-18) 代入 (4-17) 可以算得 σ_y 。

$$\sigma_y = E\varepsilon_y = E\left(-\frac{\varepsilon_z}{\nu}\right) = -\frac{E}{\nu}\left(\frac{d_n - d_0}{d_0}\right)$$

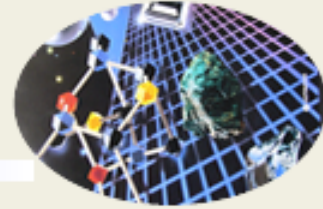
- 通过这种方法我们可以测定y方向的应力。Z方向的晶面间距的变化可以通过测量衍射线条位移 $\Delta \theta$ 获得。

平面应力测定原理



- 一般情况下，材料的应力状态并非是单轴应力那么简单，在其内部单元体通常处于三轴应力状态。由于X射线只能照射深度10-30 μm 左右的表层，所以X射线法测定的是表面二维的平面应力。
- 根据弹性力学，在一个受力的物体內可以任选一个单元体，应力在单元体的各个方向上可以分解为正应力和切应力。

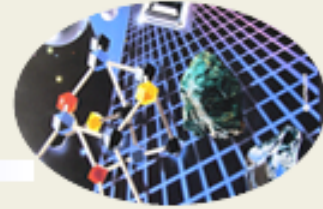
平面应力测定原理



- 适当调整单元体的方向，总可以找到一个合适的方位，使单元体的各个平面上切应力为零，仅存在三个相互垂直的主应力 σ_1 、 σ_2 、 σ_3 。对于平面应力来说（见图4-6），只存在两个主应力 σ_1 、 σ_2 与试样表面平行，垂直于表面的主应力 $\sigma_3 = 0$ 。但是垂直于表面的主应变 ε_3 不等于零。对各向同性的材料，有：

$$\varepsilon_3 = -\nu(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) = -\frac{\nu}{E}(\sigma_1 + \sigma_2)$$

平面应力测定原理

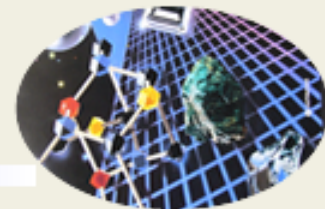


- 此时 ε_3 可由平行于试样表面的晶面间距 d 值的变化而测得，即：

$$\varepsilon_3 = \frac{d_n - d_0}{d_0} = -\frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2)$$

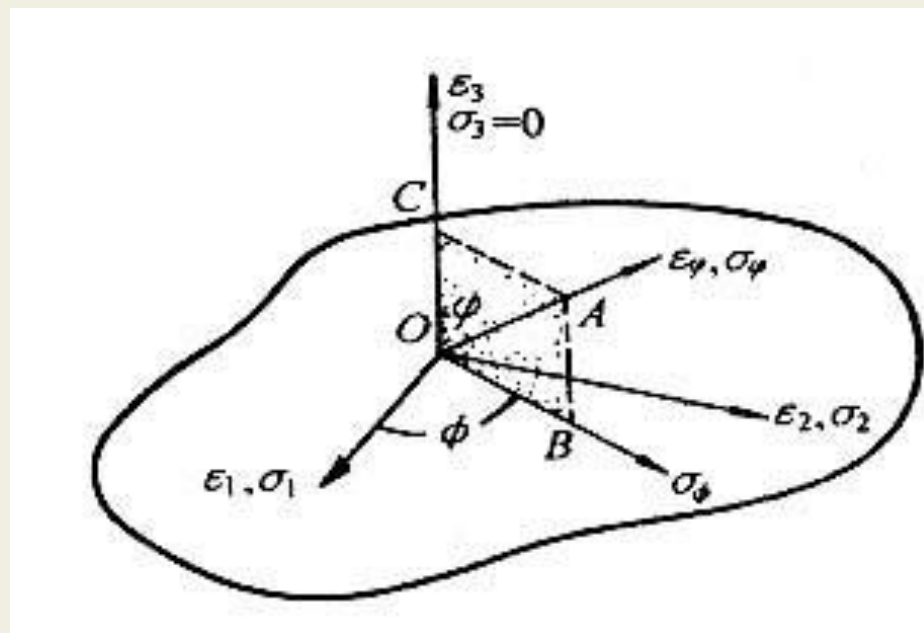
- 上式可见，此时测得的是平面内两个主应力的和 ($\sigma_1 + \sigma_2$)，但我们需要的是平面上某个方向上的应力如图4-6中与 σ_1 夹角为 ϕ 的 OB 方向的应力 σ_ϕ 。测定这一方向应力的思路是首先测定与试样表面平行的晶面的应变 ε_3 ，再将试样或入射线旋转 ψ 角，测定与试样表面成 ψ 角晶面的应变 ε_ψ ，通过 ε_3 和 ε_ψ ，根据弹性力学原理可求出 ϕ 方向的应力 σ_ϕ 。下面来推导求算应力的表达式。

平面应力测定原理

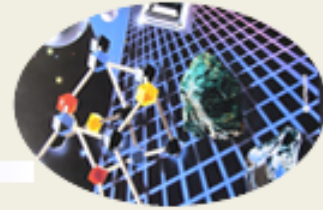


- 当切应力为零，仅存在三个相互垂直的主应力 σ_1 、 σ_2 、 σ_3 时。空间任一方向 ψ （图4-6中的 OA 方向）的正应力为：

$$\sigma_{\psi} = a_1^2 \sigma_1 + a_2^2 \sigma_2 + a_3^2 \sigma_3$$



平面应力测定原理



- 式中 α_1 、 α_2 、 α_3 为 σ_ψ 对应方向的方向余弦。有：

$$\begin{cases} a_1 = \sin \psi \cos \phi \\ a_2 = \sin \psi \sin \phi \\ a_3 = \cos \psi = \sqrt{1 - \sin^2 \psi} \end{cases} \quad 4-24$$

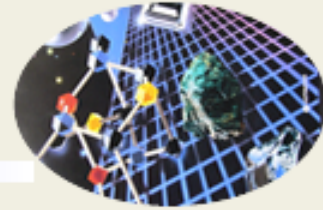
- 同理，任一方向的正应变为：

$$\varepsilon_\psi = a_1^2 \varepsilon_1 + a_2^2 \varepsilon_2 + a_3^2 \varepsilon_3 \quad 4-25$$

- 而描述主应力和主应变两者关系的广义胡克定律为：

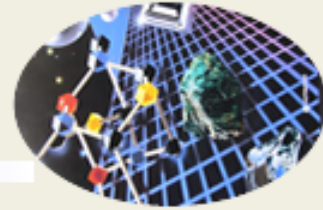
$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_1 &= \frac{1}{E} [\sigma_1 - \nu(\sigma_2 + \sigma_3)] \\ \varepsilon_2 &= \frac{1}{E} [\sigma_2 - \nu(\sigma_1 + \sigma_3)] \\ \varepsilon_3 &= \frac{1}{E} [\sigma_3 - \nu(\sigma_1 + \sigma_2)] \end{aligned} \right\} \quad 4-26$$

平面应力测定原理



- 将 (4-24) 代入 (4-23) 有:
- $\sigma_\psi = (\sin \psi \cos \phi)^2 \sigma_1 + (\sin \psi \sin \phi)^2 \sigma_2 + (1 - \sin^2 \psi) \sigma_3$ 4-27
- 因 $\sigma_3=0$, 由 (4-26) 式得:
- $\varepsilon_3 = -\frac{\nu}{E}(\sigma_1 + \sigma_2)$ 4-28
- 当 $\psi=90^\circ$ 时, σ_ψ 变为 σ_ϕ , 由 (4-27) 式得:
- $\sigma_\phi = \sigma_1 \cos^2 \phi + \sigma_2 \sin^2 \phi$ 4-29
- 因 $\varepsilon_\psi = (\sin \psi \cos \phi)^2 \varepsilon_1 + (\sin \psi \sin \phi)^2 \varepsilon_2 + (1 - \sin^2 \psi) \varepsilon_3$ 4-30
- 在 $\sigma_3=0$ 的条件下, 将 (4-26) 式代入 (4-30) 式得
- $\varepsilon_\psi = \frac{1+\nu}{E}(\sigma_1 \cos^2 \phi + \sigma_2 \sin^2 \phi) \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E}(\sigma_1 + \sigma_2)$ 4-31
- 将 (4-28) 和 (4-29) 式代入 (4-31) 式得:
- $\varepsilon_\psi - \varepsilon_3 = \frac{1+\nu}{E} \sigma_\phi \sin^2 \psi$ 4-32

平面应力测定原理



- 由式可见， ε_ψ 不仅与 ε_3 的大小有关，即与平面应力 ($\sigma_1 + \sigma_2$) 的大小有关，还与 ψ 方向有关。晶粒取向不同，在 σ_ϕ 的作用下， ε_ψ 将是不同的。应变 ε_ψ 可以用衍射晶面间距的相对变化表示，即

$$\varepsilon_\psi = \frac{\Delta d}{d} = \frac{d_\psi - d_0}{d_0} = -ctg\theta_0(\theta_\psi - \theta_0) \quad 4-33$$

- 式中 θ_0 为无应力时试样 (HKL) 晶面衍射线的布拉格角， θ_ψ 为有应力时，且在试样表面法线与晶面法线之间为 ψ 角时的布拉格角。

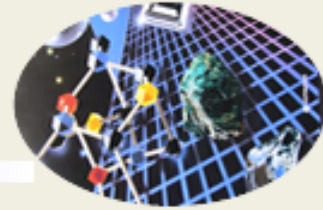
(4-33) 代入 (4-32) 得：

$$-ctg\theta_0(\theta_\psi - \theta_0) = \frac{1+\nu}{E} \sigma_\phi \sin^2 \psi + \varepsilon_3 \quad 4-34$$

- 在试样的应力状态一定的情况下， ε_3 不随 ψ 而变，故对 $\sin^2 \psi$ 求导可得：

$$\sigma_\phi = -\frac{E}{2(1+\nu)} ctg\theta_0 \frac{\partial(2\theta)}{\partial(\sin^2 \psi)} \quad 4-35$$

平面应力测定原理



- 上式中的 2θ 以弧度为单位。当以度为单位时，上式则为

- $$\sigma_{\phi} = -\frac{E}{2(1+\nu)} \operatorname{ctg} \theta_0 \frac{\pi}{180^{\circ}} \frac{\partial(2\theta)}{\partial(\sin^2 \psi)} \quad 4-36$$

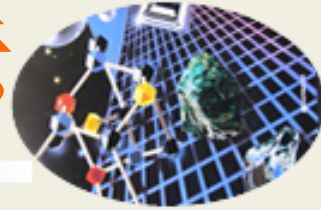
- 如令，

$$K_1 = -\frac{E}{2(1+\nu)} \operatorname{ctg} \theta_0 \frac{\pi}{180^{\circ}} \quad M = \frac{\partial(2\theta)}{\partial(\sin^2 \psi)}$$

- 则 $\sigma_{\phi} = K_1 M \quad 4-37$

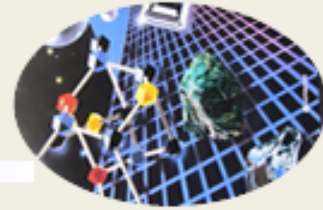
- 式中 K_1 为应力常数； M 为 2θ 对 $\sin^2 \psi$ 的斜率，是计算应力的核心因子，是表达弹性应变的参量。应力常数 K_1 ，随被测材料、选用晶面和所用辐射而变化，表4-5中列入了部份材料的 K_1 值。由此可见（4-37）是虎克定律在X射线应力测量中的特殊表达式，也是残余应力测定的最基本的公式。

X射线应力测量实验方法



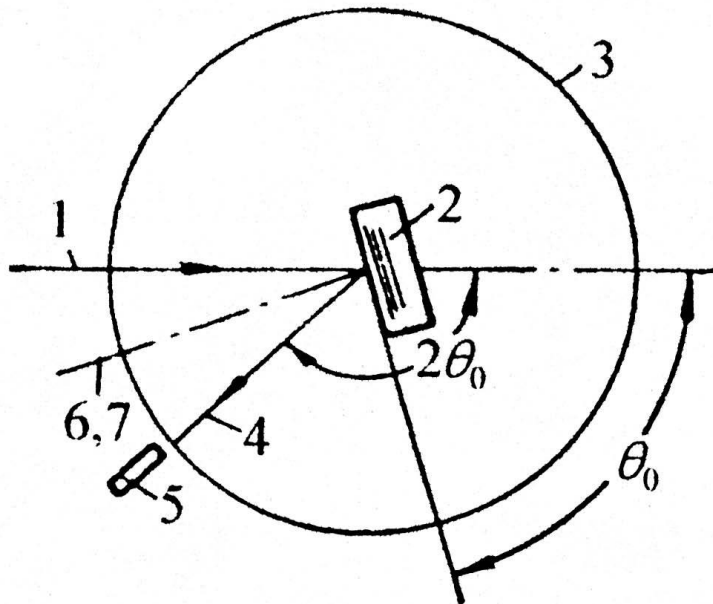
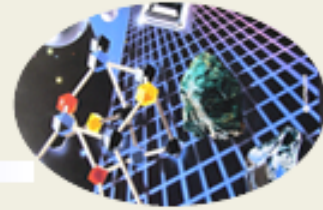
- 根据上述原理，用波长为 λ 的X射线，先后数次以不同的 λ 射角 ψ_0 照射试样上，测出相应的衍射角 2θ 对 $\sin^2 \psi$ 的斜率，便可算出应力。

(一) 用X射线衍射仪测定 应力 $1-\sin^2\psi$ 法

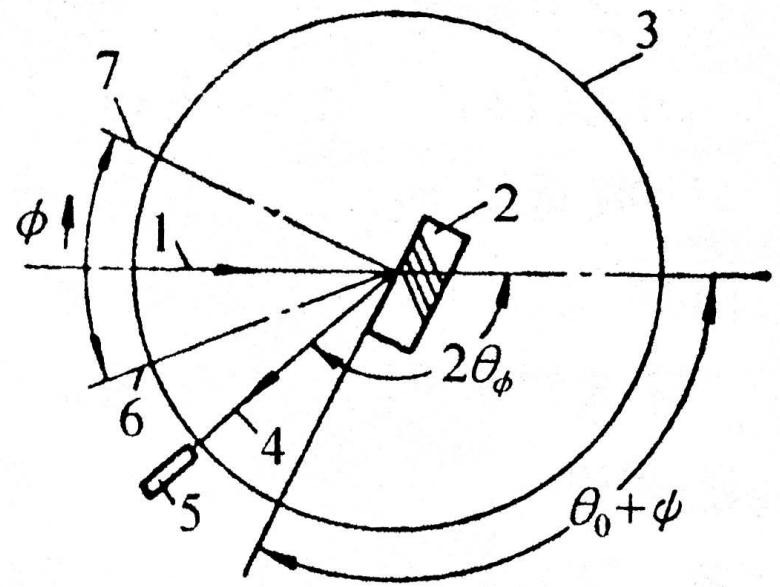


- 首先测定 $\psi_0=0^\circ$ 的应变，也就是和试样表面垂直的晶面的 2θ 角。一般地由布拉格方程先算出待测试样某条衍射线的 2θ ，然后令入射线与试样表面呈 θ 角即可，这正符合衍射仪所具备的衍射几何。如图4-7 (a)，这时计数管在 θ 角的附近（如 $\pm 5^\circ$ ）扫描，得到确切的 2θ 。
- 再测定 ψ 为任意角时的 $2\theta_\psi$ 。一般为画 $2\theta_\psi \sim \sin^2\psi$ 曲线，通常取 ψ 分别为 0° ， 15° ， 30° ， 45° 四点测量。如测 45° 时，让试样顺时针转 45° ，而计数器不动，始终保持在 2θ 附近。几何光学位置如4-7 (b)所示。此时记录在这个空间位置上试样内部的 (hkl) 晶面反射，得到 $\psi=45^\circ$ 时的 2θ 值，而 $\sin^2 45^\circ$ 的值。再测 $\psi=15^\circ$ ， $\psi=30^\circ$ 的数据。
- 将以上获得的 ψ 为 0° ， 15° ， 30° ， 45° 时的 2θ 值和 $\sin^2\psi$ 的值作 $2\theta_\psi \sim \sin^2\psi$ 直线，用最小二乘法求得直线斜率 M ，查表获得 K_1 ，这样就可求得试样表面的应力。

1. $\sin^2 \psi$ 法衍射仪法残余应力测定时的测量几何关系

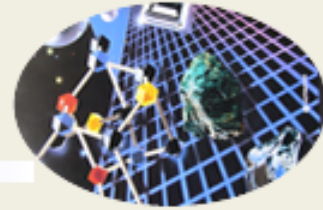


(a) $\psi = 0^\circ$



(b) $\psi = \phi^\circ$

(一) 用X射线衍射仪测定 应力 $2\theta - 0^\circ - 45^\circ$ 法



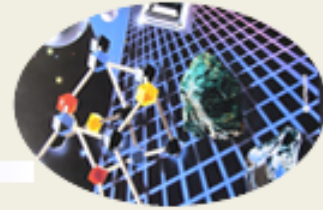
- $\text{Sin}^2 \psi$ 法的结果较为精确，缺点是测量次数较多。但是，随着测试设备和计算手段的进步，测量和计算时间已不是主要矛盾，所以在科学研究中推荐使用 $\text{Sin}^2 \psi$ 法。当晶粒较细小，织构少，微观应力不严重时， $2\theta - \text{Sin}^2 \psi$ 直线的斜率也可以由首尾两点决定，就是说可以只测定 0° 、 45° 两个方向上的应变来求得斜率M，计算应力。这种方法称为 $0^\circ - 45^\circ$ 法，其应力计算公式由(4-36)可以得到

$$\begin{aligned}\sigma_\phi &= -\frac{E}{2(1+\nu)} \text{ctg} \theta_0 \frac{\pi}{180^\circ} \frac{(2\theta_{45} - 2\theta_0)}{(\sin^2 45^\circ - \sin^2 0^\circ)} \\ &= -\frac{E}{2(1+\nu)} \text{ctg} \theta_0 \frac{\pi}{180^\circ} \frac{(2\theta_{45} - 2\theta_0)}{\partial(\sin^2 45^\circ)} = K_2(2\theta_0 - 2\theta_{45})\end{aligned}$$

4-38

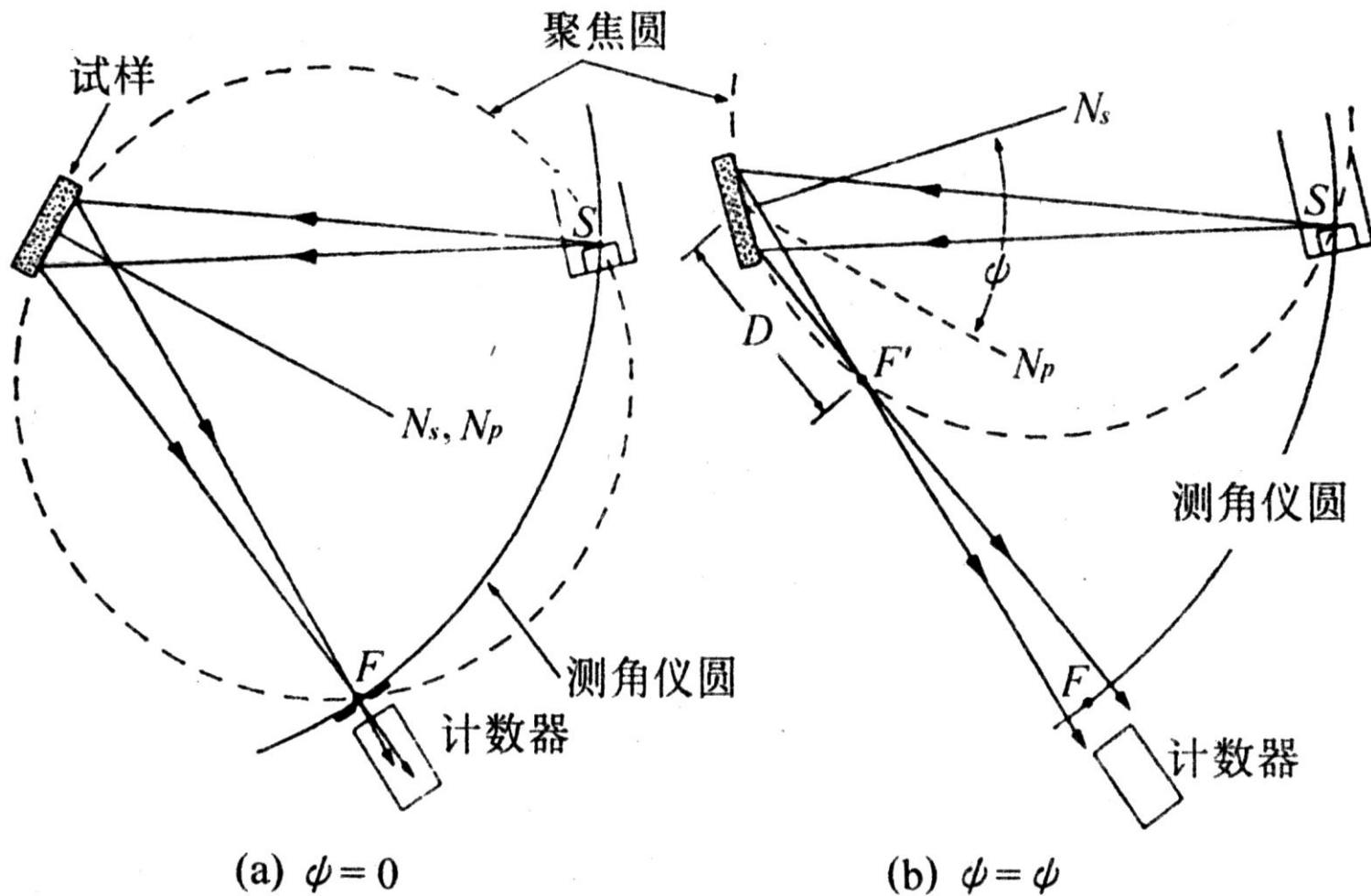
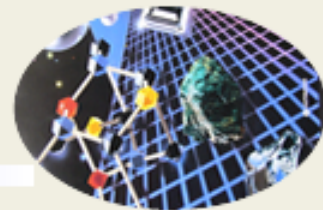
- 式中 K_2 是 $0^\circ - 45^\circ$ 法的应力常数，它不同于 $\text{sin}^2 \psi$ 法中的 K_1 。部分材料的 K_2 值列于表4-5中。

(一) 用X射线衍射仪测定应力

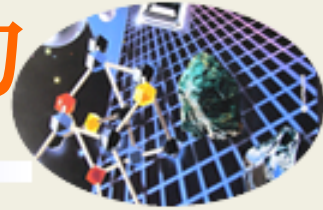


- 用X射线衍射仪可测定小试样的残余应力。根据多晶衍射仪的设计原理，参与衍射的晶面始终平行于试样表面。因此，当衍射仪在正常状态工作时，试样表面法线 n 和衍射晶面法线 N 平行。由图4-8 (a)可知，此时 $\psi=0^\circ$ 。为了测出不同 ψ 值时同一 $\{HKL\}$ 面族的 2θ 值在X射线管和计数管位置不变的情况下，让试样表面法线转动 ψ 角。但是如图4-8 (b)所示，此时位于测角仪上的计数管已经不在聚焦圆上。为了探测到聚焦的衍射线，必须将计数管沿衍射线移动距离 D ，且
$$\frac{D}{R} = \frac{\sin(\theta - \psi)}{\sin(\theta + \psi)} \quad 4-39$$
- 近代衍射仪带有应力附件，可使上述条件得到满足。为使操作简便，也可保持 R 不变，而将入射束的发散度限制在 1° 左右，并尽可能减小接收狭缝的宽度。

宏观应力测定时的衍射仪聚焦几何

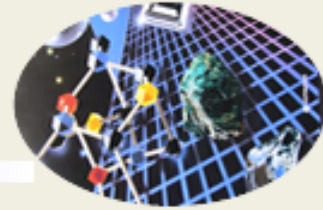


(二) 用X射线应力仪测定应力



- 用X射线应力仪可以在现场对工件进行实地残余应力检测。
- 用计算机控制，可自动打印出峰位、积分宽、半高宽、斜率和应力等。
- 应力仪法测定应力可以有 $\sin^2 \psi$ 法、 0° – 45° 法、固定 ψ 法、侧倾法等。

X射线应力仪



- X射线应力仪的结构示意图如图4-9，其核心部份为测角仪。
- 应力仪的测角仪为立式，测角仪上装有可绕试件转动的X射线管和计数管（即辐射探测器）。
- 通过 ψ 调节使X射线管转动，以改变入射线的方向。从X射线管1发出的X射线，经入射光阑2照到位于试样台3的试样4上，衍射线则通过接收光阑5进入计数管6。计数管在测角仪圆上的扫描速度可以选择，扫描范围为 $110^{\circ} \sim 170^{\circ}$ 。

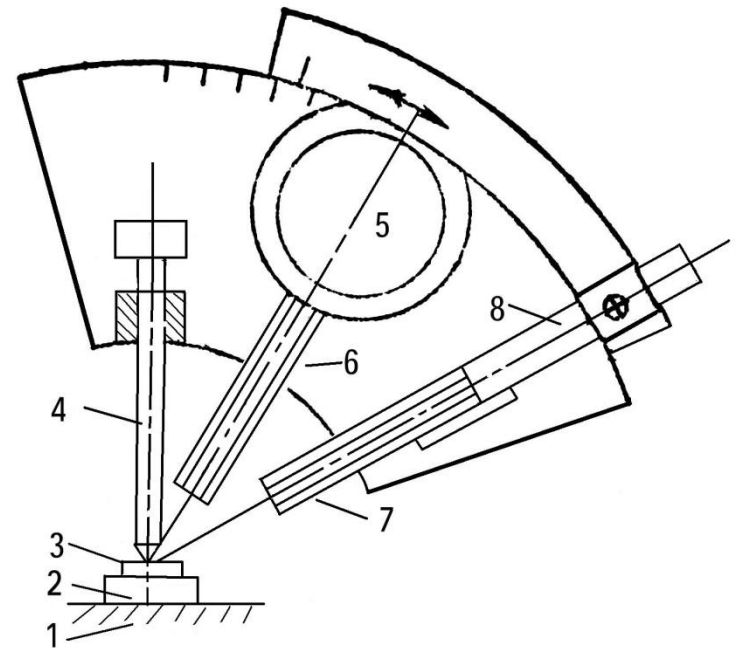


图 4-9 应力仪结构示意图

- 1- 试样台 2- 试样 3- 小镜 4- 标距杆 5-X 射线管
6- 入射光阑 7- 接收光阑 8- 计数管

X射线应力测定的注意事项



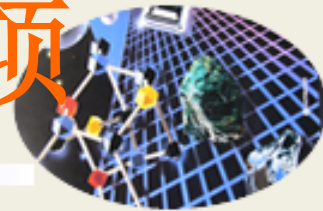
- 在X射线应力测定工作中还存在许多影响分析测试结果的因素。正确的选择和处理这些问题才可以获得精确的测试结果。
- 辐射的选择对测量精度有直接的影响。首先应该使待测衍射面的 θ 角接近 90° （一般在 75° 以上），其次是应兼顾背影强度。对钢铁材料，常被选用的辐射和晶面为：CoKa, (310)晶面；FeKa, (220)晶面；CrKa, (211)晶面。

X射线应力测定的注意事项



- 试样的表面状态、形状、晶粒大小和织构等对应力测定都有影响。对多晶金属试样X射线照射深度一般在10微米左右。试样表面的污垢、氧化皮或涂层将使X射线的吸收或散射发生变化，从而影响试样本身的真实应力。测量前必须将它们除去。但是，当研究喷丸、渗碳、渗氮等表面处理产生的应力时，不能进行任何表面处理。对粗糙的试样表面，因凸出部份已释放掉一部份应力，从而测得的应力值一般偏小。故对表面粗糙的试样，应用砂纸将欲测部位磨平，再用电解抛光去除加工层，然后才能测定。

X射线应力测定的注意事项

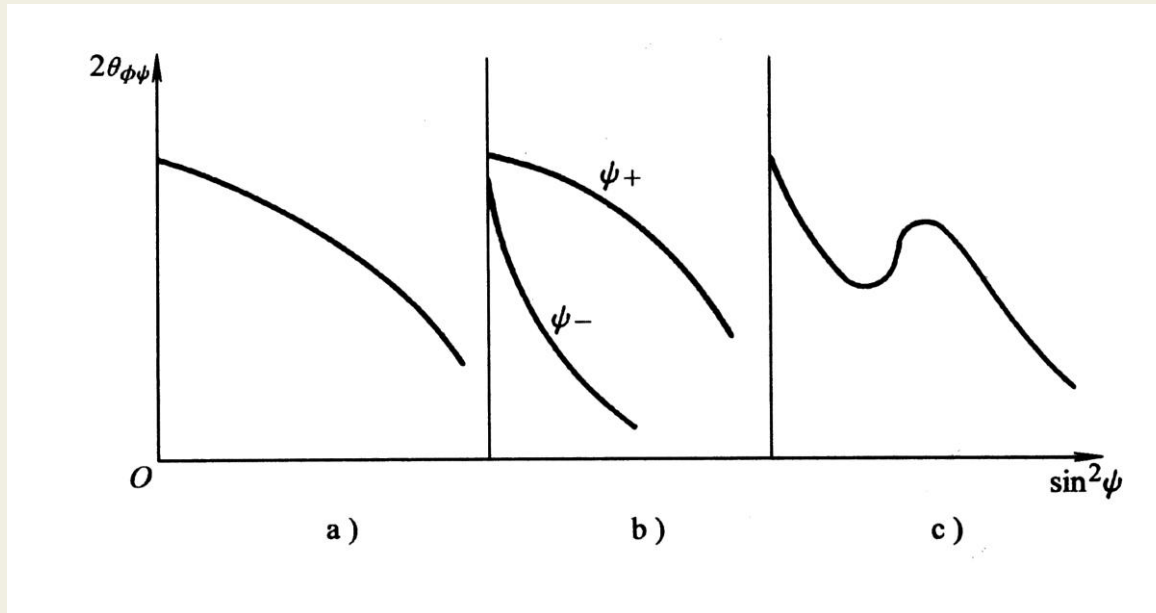


- 晶粒过大使参与衍射的晶粒数目减少，衍射线峰形出现异常，测定的应力值可靠性下降，重现性差。如果晶粒过小，将使衍射线宽化，测量精度下降。一般晶粒直径在30 μm 时测量结果最好。

X射线应力测定的注意事项



- 当试样表层存在应力梯度或三维应力时，残余应力测定方法中的 $2\theta - \sin^2\psi$ 偏离线性关系（图4-10， a， b）。残余应力测定原理和方法的导出是从材料具有各向同性出发的，当材料出现织构时，具有各向同性，测试结果必然出现偏差（见图4-9， c）。

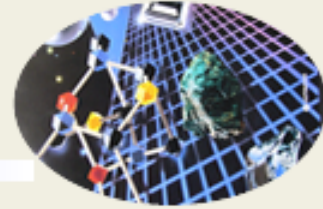


X射线应力测定的注意事项

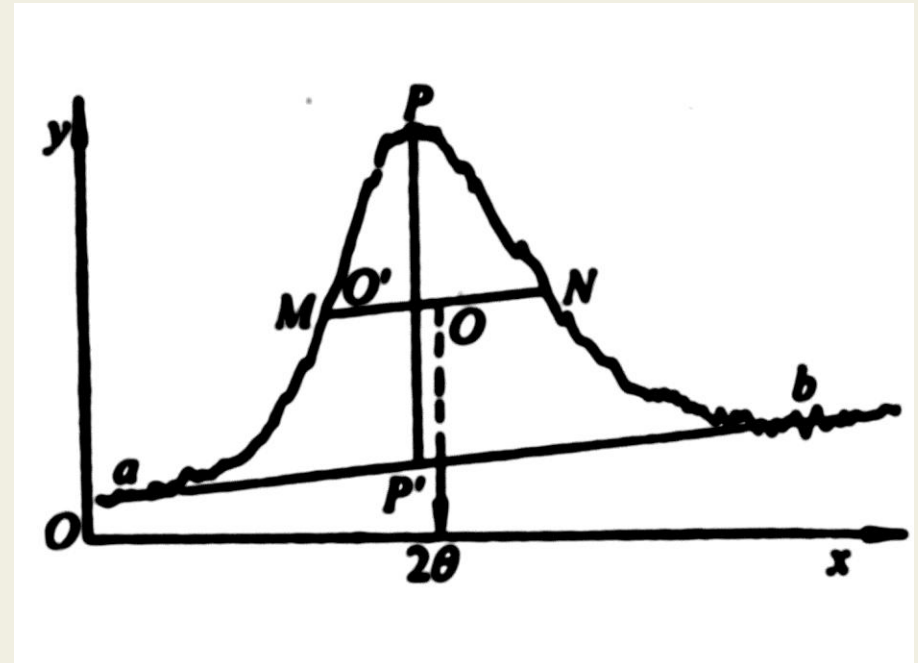


- 测定宏观残余应力是根据衍射线的位移进行的，因此，衍射线峰位的确定直接影响测量精度。由于试样和实验条件的差别，将得到形状各异的衍射线。定峰方法很多，有重心法、切线法、半高宽度法（或2/3、3/4、7/8宽度法）和中心连线法等。常用的半高宽法和三点抛物线法。

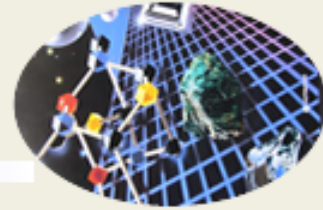
半高法



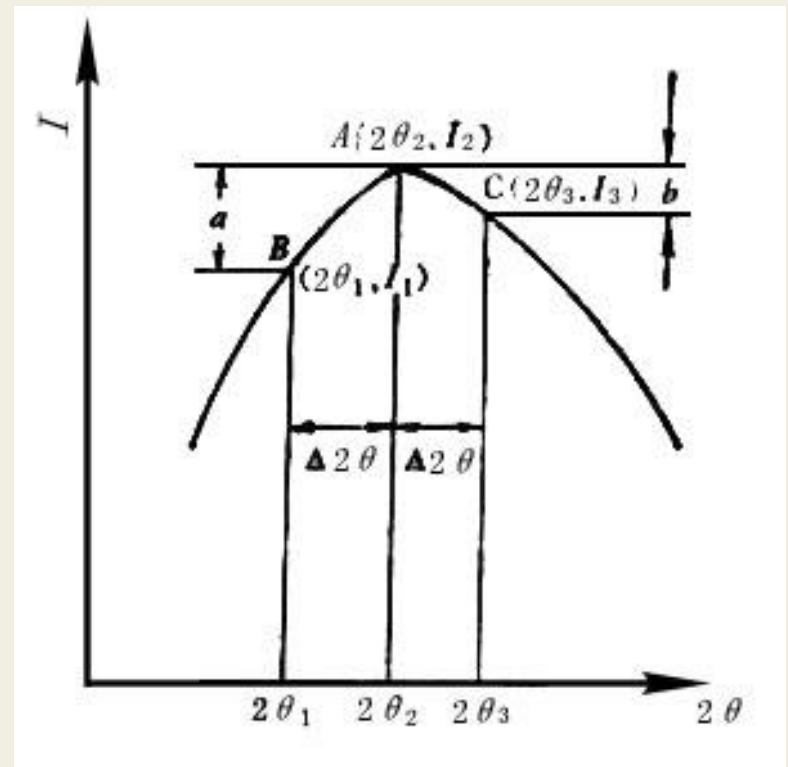
- 半高法是以峰高1/2处的宽度的中心作为衍射峰的位置的。其定峰过程如图（4-11）所示。其作法是自衍射峰底两旁的背底曲线作切线ab，过衍射峰最高点p作x轴的垂线，交直线ab于p'点。在pp'/2处作平行于ab的直线，该直线交衍射谱线于M、N两点，MN线段的中点O对应的横坐标 2θ 就是要定的峰位。



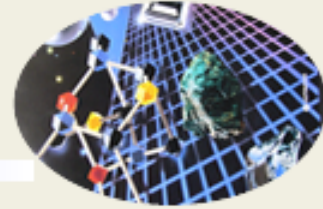
抛物线法



- 衍射谱的峰顶部份可近似看成抛物线，故可将抛物线的对称轴的横坐标作为峰位。图4-12为三点抛物线法定峰示意图。如图所示，在顶峰附近选一点A ($2\theta_2, I_2$) 后，在其左右等角距离 $\Delta 2\theta$ 处各选一点B ($2\theta_1, I_1$) 和C ($2\theta_3, I_3$)，最后用A、B、C三点的坐标按下式计算峰位

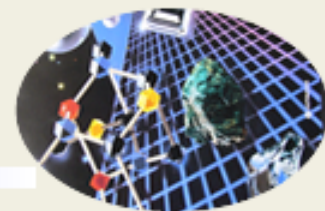


总结



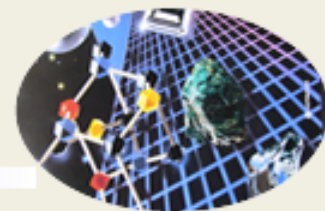
- 本章着重介绍三个问题：
 - 1 精确测量晶体的点阵常数
 - 2 物相分析
 - 3 应力测定

总结¹ 精确测量晶体的点阵常数



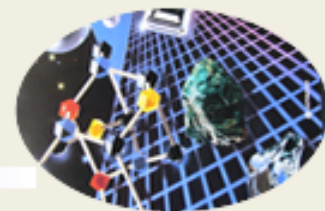
- X射线点阵常数精确测定中的关键是 θ 角，为获得精确的点阵常数要尽量选择高角度的 θ 角。
- 点阵常数精确测定常用德拜法。
- 数据处理（直线外推，柯亨法）是必要的。

总结2 物相分析



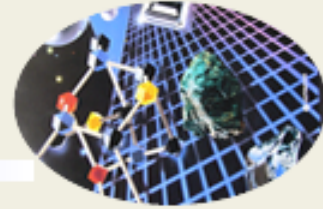
- 物相分析工作主要是定性分析。
- 定性分析原理是：至今还没发现有二个物相的衍射谱数据完全相同，因此可以根据衍射谱数据区分物相。
- 定性分析方法：将所有物相的衍射谱数据收集成数据库，定性分析就是将实验数据与数据库的数据比对。
- 定性分析工作主要是将获得的衍射谱数据与PDF卡片对照。其中难点是：1) 如何在索引书中找到可能的物相范围；2) 如何在混合物中逐一区分各个物相。
- 衍射数据中主要是晶面间距，衍射强度只辅助参考
- 定量分析原理是：各个物相的含量与其衍射峰强度成正比关系，各种方法只是确定具体比例关系

总结3 应力测定



- X射线应力测定本质上是测定晶体材料在应力作用下晶体结构发生的变化。
- 宏观应力测定是测应力作用下晶面间距的变化，晶面间距变化的表现是 θ 角变化。
- θ 角变化——晶面间距变化——反映的是应变——换算成应力。
- 具体应力测定方法有 $\sin^2\psi$ 法和 $0^\circ-45^\circ$ 法
- 衍射仪与应力仪结构不同，测定应力时机构运动不同。

总结



- X射线衍射在材料科学中的应用很广范，除了本章介绍的精确测量晶体的点阵常数、物相分析和应力测定外，X射线衍射还可以测定单晶体位向、测定多晶体的织构问题。但是，最为普遍的应用是X射线物相定性分析。在应用X射线进行上述工作是首先是根据要求准备好规范的试样，其次是选择辐射条件。另外每一项工作都存在一些主要影响因素，都有一些适合X射线衍射分析的条件，这些因素恰当考虑与控制才能获得满意的结果。