

# 定性相分析（物相鉴定）

- **目的：**分析试样属何物质，那种晶体结构，并确定其化学式。
- **原理与方法：**任何结晶物质均具有特定结晶结构（结晶类型，晶胞大小及质点种类，数目，分布）和组成元素。一种物质有自己独特衍射谱与之对应，多相物质的衍射谱为各个物相衍射谱的叠加。

衍射谱可由  $d-I$  值数据组表示。JCPDS 制定的 PDF 卡为标准物质衍射谱，已有 52 组 14 万多张。用微机检索/匹配待测样与标样  $d-I$  值为物相鉴定的主要方法。

新一代检索物相方法是利用数据谱而非  $d-I$  值，用衍射谱扣背景直接检索

SS-NNNN	Compound Name	Formula	System
34-0427 (*)	Boron Lanthanum	LaB6	Cubic
42-1191 (*)	Lanthanum Nickel	LaNi5	Hexagonal
25-1135 (*)	Barium Chloride Hydrate	BaCl2·H2O	Monoclinic
04-0850 (*)	Nickel, syn	Ni	Cubic

## ■ 特点：

- ① 不是单纯的元素分析，能确定组元所处的化学状态。
- ② 可区别同素异构物相，分析同构异素有困难，但可用 Tune Cell 调整解决。
- ③ 试样由多组份构成时，可区别是固溶体或是混合相。
- ④ 可分析粉末状，块状，线状试样。样品易得耗量少，与实体系相近。
- ⑤ 物相必是结晶态，可检出非晶物及结晶度。

■ **重要性：**当今材料科学研究中，功能意识加强以及结构与性能联系意识提高，期望以性能为导向寻求和设计最适宜结构化合物付诸实现。

性能与基本相和析出相种类，数量相关，相的形成又决定材料成份和工艺制度，在新材料研制与开发，冶金生产过程，表面处理，腐蚀产物等分析中均有重要应用。

■ **具体分析方法与实例：**关键数据库（PDF2—CD 盘）。

- ① 利用 JCPDS 的 PDF 粉末卡（数据库） $d-I$  值检索，对已知可能相用文字索引（物质名称）或卡片号，对未知相用数据索引（可加数据）。
- ② 扣本底直接检索。
- ③ 添加判据，利用剩余检索，文字索引，数据索引，晶胞调整等。
- ④ Bruker AXS search/march 软件，物相检索实例。

A)  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>（石英），调入 .RAW 原文件，可扣本底直接检查。

生成 .DIF 文件，作  $d-I$  值检查。如已知物相，输卡片号或化学名。

可选判据 如化学元素”有、无、可能有“等。

可指标化（对 PDF2 有者）。

可由 K 值法和绝热法给出定量分析结果。

B) AUSTRIA 矿物，调入 VM1.RAM（原始数据）

扣本底直接检索 45—0946, (MGO)

调整 Y 满刻度，可见宽化弱峰，用剩余检索 33-0302, (Ca2Si4)

选 CRI.=1 检索，见 37-1492, (CAO),P/B=5

C) AB<sub>5</sub>型储氢电池材料为 LAlNi<sub>5</sub>相(Hex.晶系), 固溶效应用 Tune Cell 调整。

$$a = b = 5.0125 \rightarrow a = b = 4.99269 \checkmark$$

$$c = 3.9838 \rightarrow c = 4.0539 \checkmark$$

根据  $\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$  中, a 或 c 那些与 hkl 有关调整。

!异常的公式结尾

## 定量相分析

### ■ 原理及普适公式

目的是在物相鉴定基础上, 测定物质中各相含量。

根据衍射强度与该物质参与衍射的体积或重量的增加而增加关系(非线性)。表示为 n 相混合物中, j 相某衍射线的强度与参与衍射的该相的体积 V<sub>j</sub> 或重量分数 W<sub>j</sub> 的关系式:

$$I_j = CK_j V_j / \rho_j \sum_{j=1}^n W_j \mu_{mj}$$

$$I_j = CK_j W_j / \rho_j \sum_{j=1}^n W_j \mu_{mj}$$

为定量分析普适公式(Alexander 定量分析公式), 其中

$$\text{常数 } C = \frac{1}{32\pi r} I_o \frac{e^4}{m^2 c^4} \lambda^3 \cdot \frac{1}{2}$$

$$\text{强度因子 } K_j = \frac{1}{v_0^2} F_{hkl}^2 P_{hkl} \frac{1 + k \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \cdot e^{-2M}$$

$$\text{结构因子 } F_{hkl}^2 = \sum_{i=1}^n f_i e^{-2\pi i(hx_i + hy_i + lz_i)} \quad (i \text{ 为晶胞中原子})$$

注意: 公式中, 因各相 μ<sub>m</sub> 不同, 每相 V<sub>j</sub> 或 W<sub>j</sub> 的变化引起 μ<sub>m</sub> 总体变化, 导致 I<sub>j</sub> ~ V<sub>j</sub> 或 W<sub>j</sub> 的非线性。由处理 K<sub>j</sub> 与总体 μ<sub>m</sub> 的不同引伸出多种定量分析方法, 以满足实际需求, 此处介绍常用方法。Rietveld 无标样定量方法将专论。试样要求: 晶粒足够细, 大小相当, 混合均匀, 无择优取向等。

### ■ 外标法

要纯标样, 它不加入到待测样中, 该法实用于大批量试样中某相定量测量。

要在相同的实验条件, 测选定的同一衍射线强度。

① 当 μ<sub>m</sub> 均同 (同素异构)

$$I_j / I_{js} = (CK_j W_j / \rho_j \sum_{j=1}^n W_j \mu_{mj}) / (CK_j \cdot W_{js} / \rho_s \mu_{mj}) = C' W_j / C' = W_j$$

∵  $\mu_m$  均同,  $\sum W_j = 1$  (对待测样相), 对纯相  $W_{js} = 1$

② 当  $\mu_m$  不同时

a) 对两相混合物 i、j, 用 j 相作外标可导出

$$W_j = I_j \mu_{mj} / [I_{js} \mu_{mj} - I_j (\mu_{mj} - \mu_{mi})]$$

其中  $\mu_{mi}$ ,  $\mu_{mj}$  已知,  $I_j$  和  $I_{js}$  可测, 从而可计算出 j 相在混合相中的重量百分数  $w_j$ , 如

$\mu_{mj} = \mu_{mi}$  既为上例。

b) 可配制三个以上不同 j 相含量试样, 则  $I_j$  及纯相 j 相的  $I_{js}$  (同一衍射线) 作  $I_j / I_{js} \sim W_j$

曲线, 利用曲线可求  $W_j$ 。

对多相试样欲求关心的相, 均可按 b) 类同处理

### ■ 内标法

待测试样为 n 相,  $\mu_{mj}$  不同, 加恒量  $W_s$  的标样到混合样中的定量方法。

标样可选  $\alpha - Al_2O_3$ , ZnO, KCl, LiF,  $CaF_2$ , MgO,  $SiO_2$ ,  $CaCO_3$ , NaCl, 或 NiO 之一, 优选吸收系数与颗粒大小相近, 衍射线不重叠的作标样。

混合试样中 i 相某衍射线积分强度:

$$I_i = CK_i W_i' / \rho_i \sum_{j=1}^{n+1} W_j \mu_{mj}$$

$$\text{混合试样中 S 相 } I_s = CK_s W_s / \rho_s \sum_{j=1}^{n+1} W_j \mu_{mj}$$

待测相中 i 相重量分数  $W_i$ , 加入标样 S 相后, i 相的重量分数为  $W_i' = (1 - W_s) W_i$

$$I_i / I_s = K_i W_i' \rho_s / K_s \rho_i W_s = K_i W_i (1 - W_s) \rho_s / K_s \rho_i W_s = K W_i$$

因为 i 和 s 相物质已知,  $\rho_i \rho_s$  为常数, 当  $\lambda$  一定,  $2\theta$  (即 hkl 线一定), K 为常数, 所以

$I_i / I_s \sim W_i$  成正比。通常配置制三个以上已知  $W_i$  重量不等的试样, 且三个试样均加入恒定

$W_s$ , 制  $I_i / I_s \sim W_i$  定标曲线利用来测  $W_i$ 。

### ■ K 值法 (1974 年 F. H. Chang 创立)。

它是内标法的发展, K 值与加入标样含量无关, 无需作定标曲线, 且 K 值易求, 称 K 值法也称基本冲洗法。

原理:

$$I_j / I_s = [CK_j W_j' / \rho_j \sum_{j=1}^{n+1} W_j \mu_{mj}] / [CK_s W_s / \rho_s \sum_{j=1}^{n+1} W_j \mu_{mj}]$$

$$= \frac{K_j \rho_s}{K_s \rho_j} \cdot \frac{W_j'}{W_s} = K_s^j \frac{W_j'}{W_s} \quad \therefore W_j' = \frac{W_s}{K_s^j} \cdot \frac{I_j}{I_s} \quad (W_j = W_j' / 1 - W_s)$$

$$K_s^j = \frac{K_j \rho_s}{K_s \rho_j} = K \quad \text{称 } j \text{ 相对标样 } S \text{ 的 } K \text{ 值}$$

$\therefore j$  和  $S$  相物质已知,  $\rho_j, \rho_s$  为常数, 当  $\lambda$  一定时  $2\theta$  (即衍射线选定)  $K_s^j$  为恒定, 由上式可求  $W_j'$ , 从而求出  $W_j$ 。

$$W_j' = \frac{W_s}{K_s^j} \cdot \frac{I_j}{I_s} \quad \text{从而求出 } W_j \quad (W_j = W_j' / 1 - W_s)$$

关于  $K$  值:

①  $K$  值对一定相物质, 随选用的钹波长, 选测衍射线而定,  $K = f(s, j, \lambda, \theta)$  只要求  $s, j, \lambda, \theta$  一定  $K$  为常数。

② 国标规定以  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  (刚玉) 为标样, 测  $S$  和  $j$  相最强衍射线, 新测算的  $K$  值, 并列在 PDF2 卡右下角  $I/I_{cor} = ?$

③  $K$  值来源: “计算, 查, 实测”。后者作法选  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  最强线 (113), 取  $W_s = 50\%$  与  $j$  相均混

$$K_j / K_s = \frac{50\% I_j}{50\% I_s} = I_j / I_s$$

⑤  $K$  值换算  $K_s^j = \frac{K_j P_s}{K_s P_j} \quad K_s^R = \frac{K_R P_s}{K_s P_R}$

$$\text{则 } K_s^j / K_s^R = \frac{K_j P_R}{K_R P_j} = K_R^j$$

对非最强线的  $K$  值, 只需乘以相对强度。

试样要求: 称重  $0.1\% <$ ,  $s$  与  $j$  相颗粒  $D = 0.1 - 50 \mu\text{m}$ ,  $|u_j - u_{混}| \cdot \frac{D}{2} \leq 100$ 。试样厚度  $\geq$

$$\frac{3.45 \sin \theta}{\mu_l \rho'}$$

( $\mu_l$  为线吸收系数;  $\rho, \rho'$  为混合粉末计算与实测密度)

$K$  值法测量步骤: 求  $K_s^j = K$  值, 测  $I_j$  和  $I_s$  衍射线积分强度, 求加  $S$  后  $W_j'$ , 还原为  $W_j$

$K$  值法的优缺点:

- 1、与内标法相比无需求它标曲线，K 值易求。
- 2、只要内标物质，待测相与实验条件相同 K 值恒定，故有普适性。
- 3、只作一次扫描即可得所有强度数据。
- 4、可以对感兴趣的 j 相进行测量，试样中可有非晶。
- 5、缺点是要加入 S 相稀释样品，只适用粉末试样。

### ■ 绝热法

原理：在 n 相待测样中，均为结晶相（不可有非晶相），各相的 K 值已知，可不加标样（由待测样中 j 相充当标样，只要实测各相的  $I_{i,hkl}$ ， $i=1.2\dots j\dots n$ ，且对应 K 值为已知）即可求所有结晶相含量。

$$\sum_{i=1}^n W_i = \sum_{i=1}^n \frac{W_j I_i}{K_j^i I_j} = 1$$

j 为内标，在  $\lambda$ 、 $2\theta$  等条件相同时， $I_j$  恒定，上式  $\frac{W_j}{I_j}$  可提出来，

$$\sum_{i=1}^n W_i = 1 = \frac{W_j}{I_j} \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{K_j^i} \quad \therefore W_j = I_j / \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{K_j^i} \quad \text{代入下式}$$

$$W_i = \frac{I_i}{I_j} \frac{W_j}{K_j^i} = I_i / K_j^i \cdot \sum_{i=1}^n (I_i / K_j^i)$$

可见若测各相 i 的  $I_i$ ，且  $K_j^i$  已知，即可求各相的重量分数  $W_i$ 。

### 优缺点：

- 1、不加内标，不作定标曲线，不稀释基体，不增加额外谱线。
- 2、可用块状和粉末状试样。
- 3、用一个试样可测全部物相含量。
- 4、缺点：不能有非晶相和含未鉴定的相，各相 K 值均需已知。

### ■ 实例（K 值法与绝热法）

试样：求莫来石(M)，石英(Q)，方解石(C)混合样相含量。

**K 值法解：**加入标样 刚玉(A)  $W_s=0.69$ 。

各相  $K_s^2$  值： $K_A^M = 2.47$ ， $K_A^Q = 8.08$ ， $K_A^C = 9.16$

实测得  $I_M(120+210)=922$  cps， $I_Q(10\bar{1}1)=8614$ ， $I_C(101)=6660$ ， $I_A(113)=4829$ （用

CrK $\alpha$  辐射）

计算公式：

$$W_j' = \frac{I_i W_s}{I_s K_s^i} \quad , \quad W_j = W_j' / (1 - W_s)$$

$$W_M = \frac{922 \cdot 0.69}{4829 \cdot 2.47} = 0.05334 \quad , \quad W_M = 0.05334 / (1 - 0.69) = 17.21\%$$

$$W_Q = \frac{8604}{4829} \frac{0.69}{8.08} = 0.15215, W_Q=49.08\%$$

$$W_c = \frac{6660}{4829} \frac{0.69}{9.16} = 0.10389, W_c=33.51\%$$

绝热法解:  $K_A^A = 1.00$

$$\text{计算公式: } W_i = \frac{I_i}{K_j^i \sum_{i=1}^n (I_i / K_j^i)}$$

$$W_A = I_A / K_A^A \left( \frac{I_A}{K_A^A} + \frac{I_m}{K_A^m} + \frac{I_Q}{K_Q^m} + \frac{I_c}{K_c^m} \right) = 69.64\%, \text{ 类推可得}$$

$$W_M=5.34\%, W_Q=15.22\%, W_c=10.40\%$$

### ■ 直接对比法:

不用外标或内标物质, 以同一试样中各相衍射强度直接对比进行分析, 常用于同素异构体定量测定, 公式中的 K 因子需理论计算。

原理: n 相各相体积分数  $V_i$  在衍射仪下测量

$$I_i = CK_i \frac{V_i}{\rho \sum_{i=1}^n W_i \mu_{mi}} \quad (i=1,2,3,\dots,n \text{ 共 } n \text{ 个方程})$$

其中  $K_i = \frac{1}{V_0^2} F_{hkl}^2 P \left( \frac{1 + K \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) e^{-2M}$  需计算出

$$\frac{I_i}{I_j} = \frac{K_i V_i}{K_j V_j}, \quad V_i = \frac{I_i K_j}{I_j K_i} V_j, \quad \sum_{i=1}^n V_i = 1$$

$$\text{则 } \sum_{i=1}^n V_i = \sum_{i=1}^n \frac{I_i K_j}{I_j K_i} V_j = 1, \quad \text{即 } \frac{K_j}{I_j} V_j \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{K_i} = 1, \quad V_j = \frac{I_j}{K_j} / \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{K_i}$$

$$\text{代入上式得: } V_i = \frac{I_i K_j}{I_j K_i} \frac{I_j}{K_j} / \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{K_i} = \frac{I_i}{K_i} / \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{K_i}$$

$$\text{而重量分数 } W_i = \frac{I_i \rho_i}{K_i \rho} / \sum_{i=1}^n (I_i / K_i)$$

奥氏体测定:

当  $V_a + V_v = 1$  (二相),

$$V_r = I_r / R_r \left( \frac{I_r}{R_r} + \frac{I_\alpha}{R_\alpha} \right) = 1 / \left( 1 + \frac{R_r}{R_\alpha} \frac{I_\alpha}{I_r} \right) = \frac{1}{1 + G \frac{I_\alpha}{I_r}}$$

六线对法由  $(200)_\alpha$  ,  $(211)_\alpha$  分别和  $(200)_\gamma$  ,  $(220)_\gamma$  ,  $(311)_\gamma$  组成。  $G = \frac{R_r}{R_\alpha}$  由

理论计算与结构, 成分和波长有关。

当  $V_\alpha + V_\gamma + V_c = 1$

$$V_r = 1_r / \left( \frac{I_r}{R_r} + \frac{I_\alpha}{R_\alpha} + \frac{I_c}{R_c} \right) R_r = \frac{1}{1 + \frac{R_r}{R_\alpha} \frac{I_\alpha}{I_r} + \frac{R_r}{R_c} \frac{I_c}{I_r}}$$

若已知  $V_c$  则  $V_\alpha + V_\gamma = 1 - V_c$  则  $V_r = \frac{I_r(1 - V_c)}{R_r \left( \frac{I_r}{R_r} + \frac{I_\alpha}{R_\alpha} \right)}$

当  $V_r + V_\alpha + V_{Fe_3C} = 1$ , 用  $CrK\alpha$  辐照,  $\alpha$   $(200)$ ,  $(123) + (312)_{Fe_3C}$ ,  $r$   $(200)$  则

$$V_r = \left( 1 + 2.40 \frac{I_\alpha}{I_\gamma} + 8.74 \frac{I_c}{I_\gamma} \right)^{-1}$$

### ■ 定量相分析注意问题

#### ① 微吸收 $I_A$ 修正

各项颗粒和吸收系数差别大时, 衍射强度不仅与平均吸收系数  $\bar{\mu}$  有关, 也与颗粒大小  $D$  有关。

对球状颗粒  $(\mu_A - \bar{\mu})r < 0.01$  时,  $I_A$  可略, 如  $(\mu_A - \bar{\mu})r$  增加,  $I_A$  也增加。

#### ② 消光

晶体完整, 粗大, 要用动力学理论。

#### ③ 统计性

颗粒度	15—50 $\mu\text{m}$	5—50 $\mu\text{m}$	5—15 $\mu\text{m}$	< 5 $\mu\text{m}$
强度波动	18%	10%	2.1%	1.2%

上述三者为颗粒或晶粒尺寸敏感因子, 要力求用“微小颗粒”和“不太完整的晶体”试样

#### ④ 要均混, 如有织构要修正

Horto 公式 
$$P_{hkl} = \frac{N_{hkl} \frac{I_{hkl}}{I_{hklR}}}{\sum_{i=1}^n N_{hkl} \frac{I_{hkl}}{I_{hklR}}}$$

### ■ Software 简介

#### ● 数据采集

仪器调整, 测量方案 (策略) 标准测量, 定量测量, 高低测量, PSD, 织构, 应力, (残余)。

#### ● 数据处理

标准数据处理, 定性分析, 定量分解, 铝电解槽分析, 线形分析, 晶粒大小, 织构 ODF, 宏

观应力，点阵参数/指标化，精测点参，Rietveld，Refectarmtring，HRXRD，GADDS

- 现代化的软件

易于使用，强有力的图形动能，全谱拟合和自动精修（Rietveld methods），完善的应用，开放系统，高质量的外观（显示，图象）

- 标准图形用户界面（Windows95/NT）

通用的视屏，快速点击，易用，真正多任务，其余 Windows 应用的数据和图象输出，面向题目，上下文菜单。

- 物相检索。

- ✓ 对所有物相检索，能分析多样混合物，微量相和具有择优取向物相
- ✓ 化学元素选择
- ✓ 可括明用户数据库（实验、有机、矿务等），有那些元素，验某些元素，分析中全谱可位移等。
- ✓ 结果列表和显示，（给出卡号、化合物名与化学式、Y 标度
- ✓ 直接访问 PDF2 取数（由光盘直接检索）PDF2，给出 d、I、hkl 卡片号，还给出结晶学参数与相关数据。
- ✓ 用 microsofe word 打报告。

- Dquant 定量相分析（另有 Al 电解槽定量分析，常规多种含量分析方法）。

- Topas 线性分析拟合函数，给出峰参数。

- Crysige 软件，用 Wanren-Auerbach 法（给出结晶尺寸分布与相对柱长，均分根应变分布，累计柱长。

- Index and metric 软件，用 Treor 和 ITO 指标化，并求点阵。

- Rietvold (Topas) 粉末晶体结构精化，给出循环 n 次后的 Rwp（权重线性均方残差），一般  $\angle 10\%$  收敛即可，他表示总体计算谱计算与实测的吻合程度。

- Stress 软件，给出不同  $\psi$  角下  $I-2\theta$  曲线和经背底扣除，LPG 修正后  $K\alpha_1$  的峰形，给出  $\sin^2\psi-d$  曲线。

- Tex. ODF 分析。

- Refsim 软件，给出实测与模拟精修后如层厚，密度、表面与界面粗糙度和层序。