

小木虫经典出品 (C) emuch.net

MDI Jade 使用手册

X 射线衍射实验操作指导

黄继武 编

中南大学

2006 年 6 月 5 日修改版

E-mail: huangjw@mail.csu.edu.cn

Telephone: 0731-8836426

QQ: 406089079

写在前面

X 射线衍射技术在材料、化工、物理、矿物、地质等学科越来越受到重视，由于现代 X 射线衍射实验技术的不断完善、数据处理之自动化程度越来越高，受到研究者的欢迎。

本手册编写之目的，是为了培养大材料学科之学生的实验动手能力、科研参与能力、数据处理能力、对现代衍射仪实验方法的理解和运用能力。因此，文中多以材料研究中的实际问题为例。

本手册完全凭个人使用经验编写，文中的表达方法、遣词用句完全凭个人喜好。

由于 Jade 版本不同，操作界面也有不同，某些功能在低版本中无法看到，而低版本中的某些功能不知什么原因被删除。无法全部顾及，编写时主要参照了 MDI Jade 5.0 版和 6.5 版。因此，文中图片可能是前者也可能是后者中的截图，使用时注意。

本手册只介绍了本人认为有必要介绍的内容，那些简单的操作未作介绍。

由于本人水平有限，文中必然存在各种错误，使用此手册者若能及时将问题反映回来，就是对本人劳动的最大肯定和最高回报。联系方式欢迎使用下面所列之任何一种。

感谢理学北京事务所的苗荣先生和上海事务所的潘力先生的指导。

黄继武

2006 年 5 月 18 日于中南大学

E-mail: huangjw@mail.csu.edu.cn

Telephone: 0731-8836426

QQ: 406089079

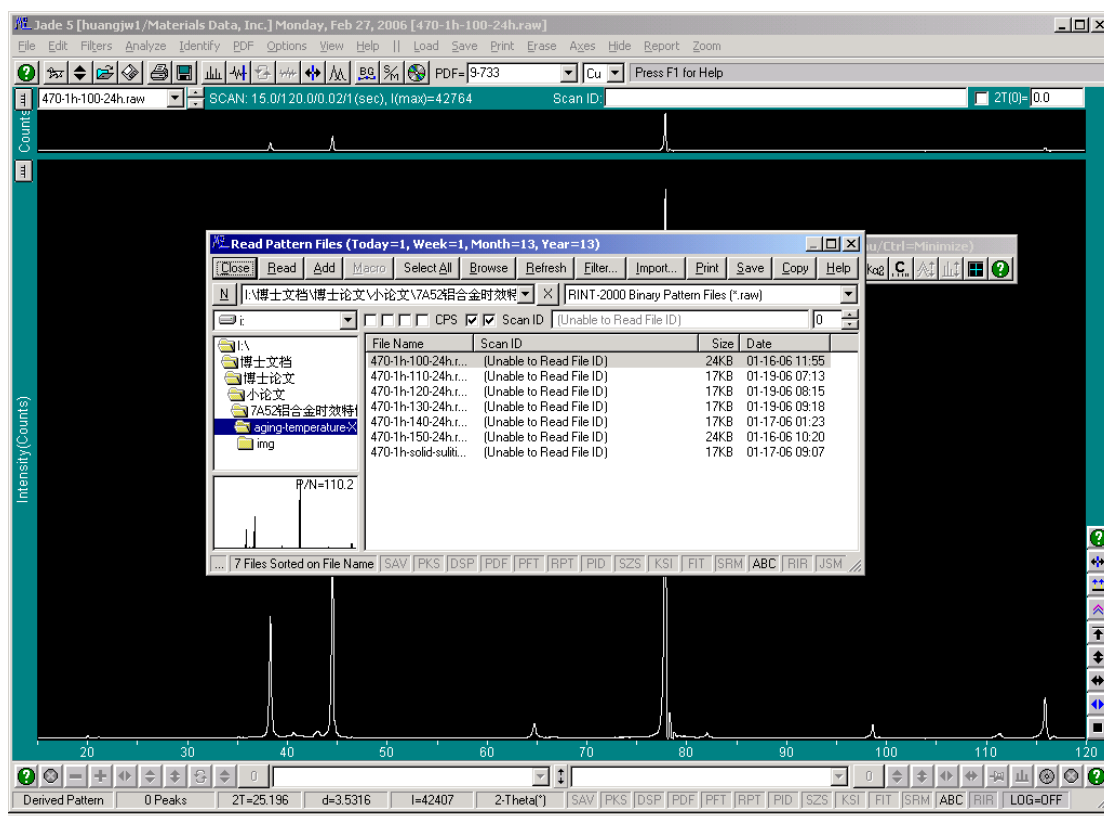
目 录

进入Jade	1
读入文件.....	2
设置文本文件格式.....	4
基本功能操作.....	9
基本显示操作.....	14
PDF卡片索引的建立	15
物相检索.....	16
PDF卡片查找	20
寻峰.....	22
RIR方法计算物相质量分数.....	24
计算结晶化度.....	26
打印预览.....	28
图谱拟合.....	29
制作仪器半高宽校正曲线.....	31
计算晶粒大小及微观应变.....	33
角度校正曲线的制作.....	36
计算点阵常数.....	37
计算已知结构的衍射谱.....	39
计算残余应力.....	40
多谱显示.....	44
多谱拟合.....	46
计算RIR.....	49
后记.....	50

进入 Jade

下面是一个简单的例子，开始我们的讲解：

- 1 在开始菜单或桌面上找到“MDI Jade”图标，双击，一个简单的启动页面过后，就进入到 Jade 的主窗口。
- 2 选择菜单“File | Patterns...” 打开一个读入文件的对话框。



在文件名上双击，这个文件就被“读入”到主窗口并显示出来。

如果 Jade 尚未建立 PDF 卡片索引，就不能做很多工作，如果 Jade 是安装好了的而且使用过，那么，你进入 Jade 时会显示最近一次关闭 Jade 前窗口中显示的文件。

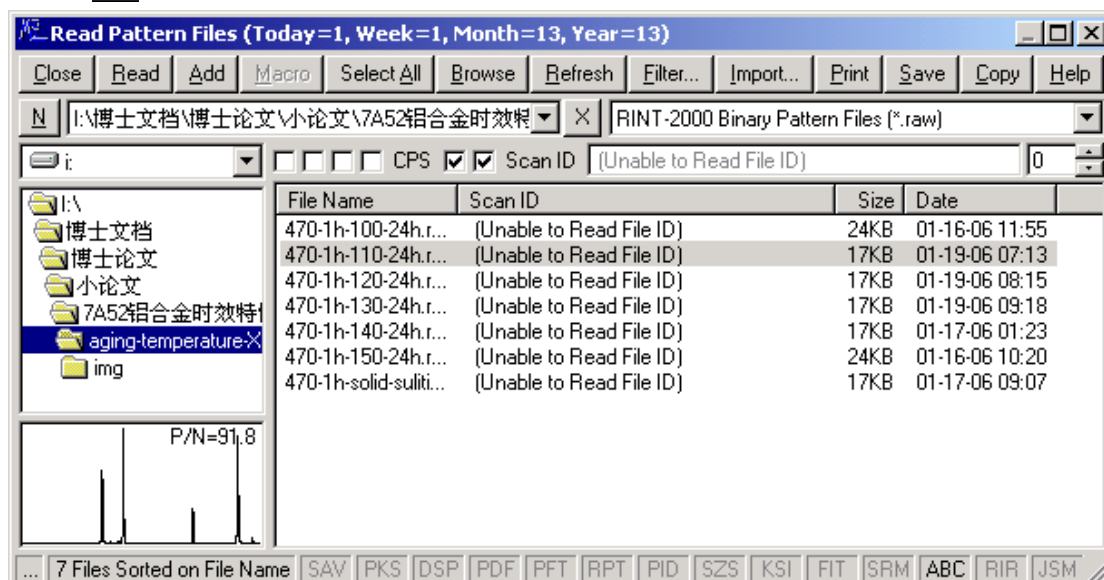
Jade 的另一种进入方式是在 Windows 的“我的电脑”窗口，双击一个“.Raw”（X 射线衍射谱二进制格式数据文件），也会进入 Jade，并将该文件读入。使用这种方式时，必须是建立了文件关联，有时会出现意想不到的结果，例如，电脑里安装了 AutoCAD，计算机可能会将衍射数据文件当作 CAD 文件读入到 CAD 窗口里去。

读入文件

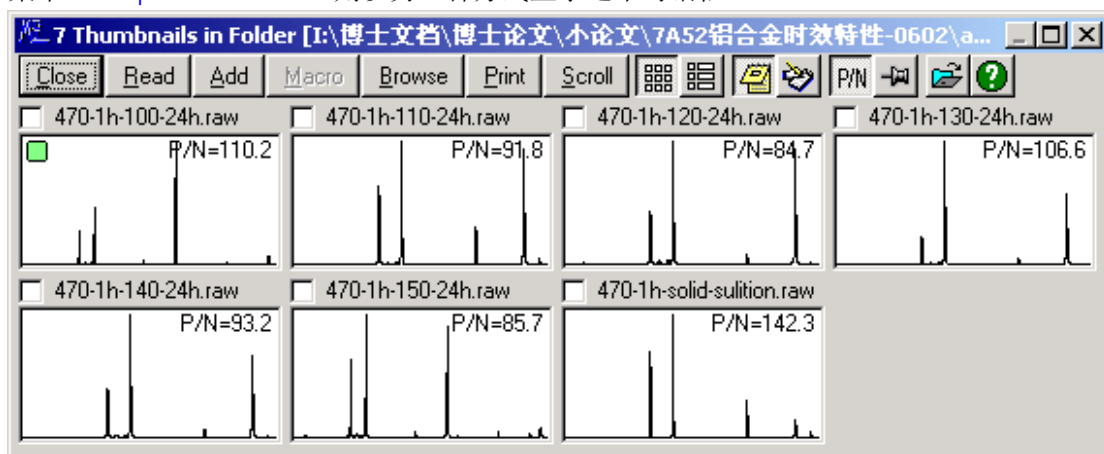
1 显示“读入文件”对话框

菜单“**File | Patterns...**”打开一个读入文件的对话框。

工具“”具有同样的功能：



菜单“**File|Thumbnail...**”则以另一种方式显示这个对话框：



还有其它方式读入文件，在“File”菜单或工具栏中。

2 读入文件的参数设置

(1) 选择文件（仪器类型）格式。

Jade 可读取的数据类型很多，如：

MDI ASCii Pattern Files(*.mdi) JADE 的默认数据格式，也是一种通用的纯文本格式，被很多其它软件所使用。第一次进入 JADE，所见到的就是这种文件，另外，JADE 也附带了很多这种类型的文件作为学习的实例，这些文件保存在 JADE\demofiles 文件夹下。

RINT-2000 Binary pattern files(*.raw) 日本理学仪器数据二进制格式。

Jade import ascii pattern files(*.TXT) 通用文本格式，这种格式的文件可由 Jade 产生，也可读入到 Jade 中。

如果不知道文件类型，或者不愿意选择文件类型，可选文件类型为“*.*”。

(2) 选择文件存贮路径

操作方式与 Windows 其它应用软件相同。

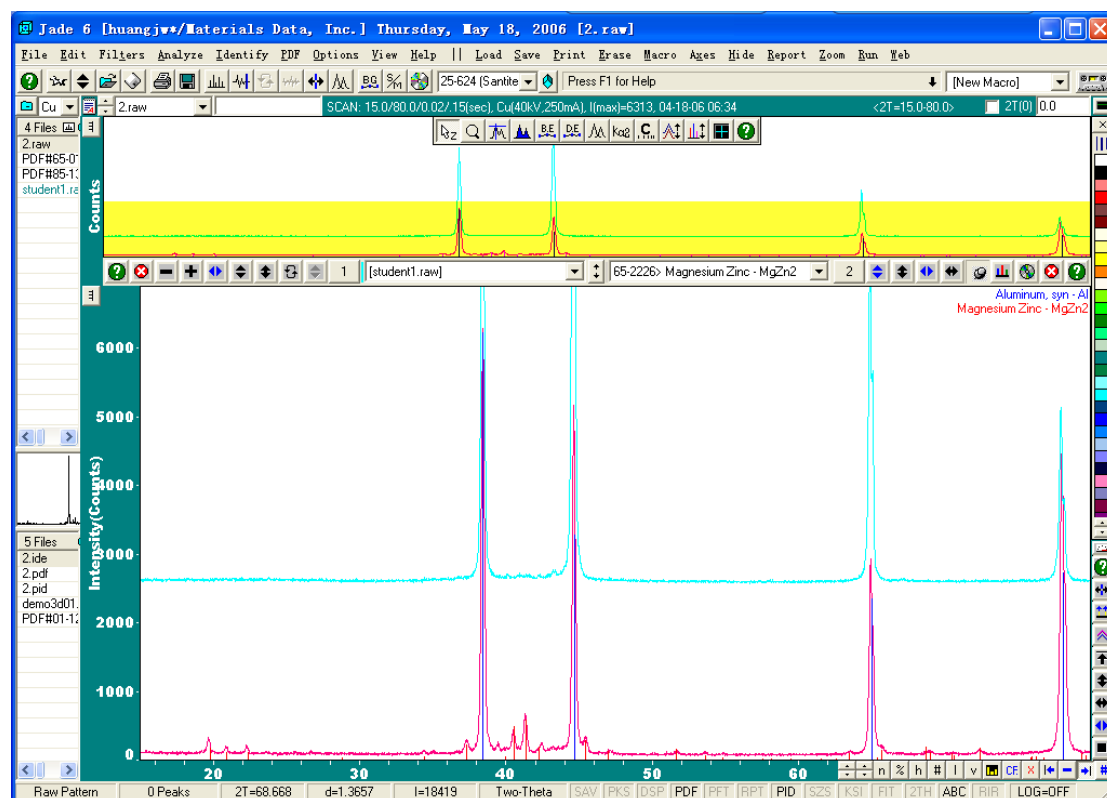
3 文件的读入方式

文件的读入方式有两种，一种是读入，另一种是添加。

(1) Read: 读入单个文件或同时读入多个选中的文件。读入时，原来显示在主窗口中的图谱被清除；

(2) Add: 增加文件显示。如果主窗口中已显示了一个或多个谱，为了不被新添加的文件清除，使用增加的方式读入文件。在做多谱线对比时，多用这种方式。

如果需要有序地排列多个谱，建议一个一个地 Add 谱，这在后面的图谱排列中一直有序，否则，Jade 按默认的方式排列谱。



设置文本文件格式

文本格式的图谱文件总是受到人们的欢迎，而使用上可能被某个小问题卡住了，因此，这里举一个实例介绍。

如果你的文本格式设置不对，可能的情况有两种：

一是根本不能读入，显示一个错误提示：



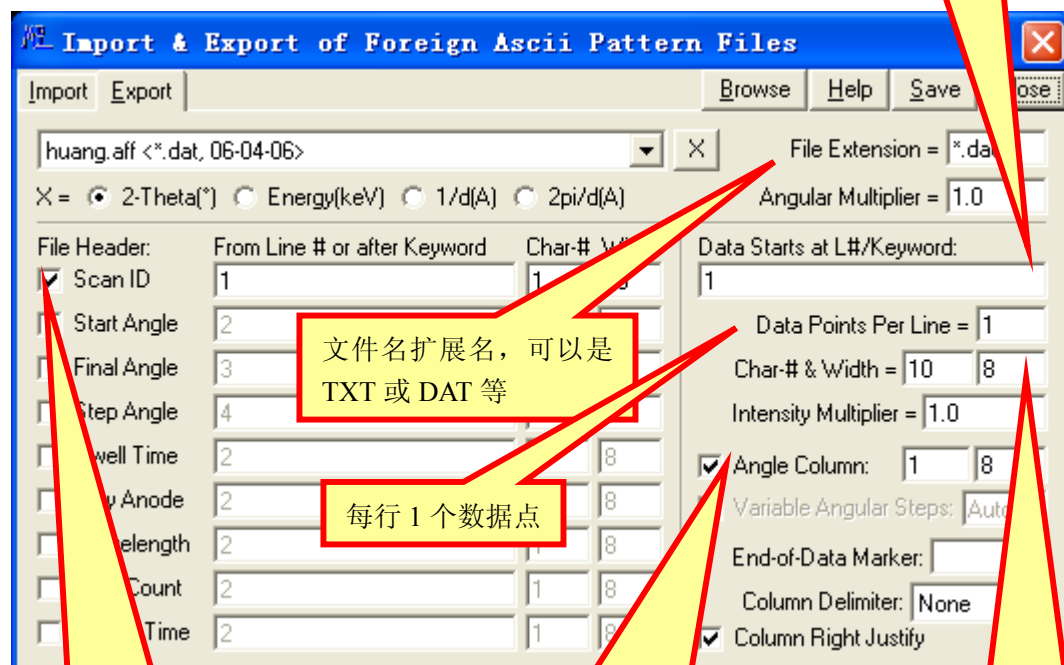
第一种情况是读入的角度不对。

对于后一种情况是特别要注意的，因为各人使用的 JADE 设置不同，可能导致结果完全不同。实际上，JADE 所需要的只是两个数据，一是角度，二是强度，因此，这里介绍最简单的办法：

下面分三种情况以实例说明设置方法：

A 最简单的设置

选择菜单 File-Save-Setup Ascii Export……命令，打开下面的对话框



正确选择文件扩展名、角度和数据点位置。

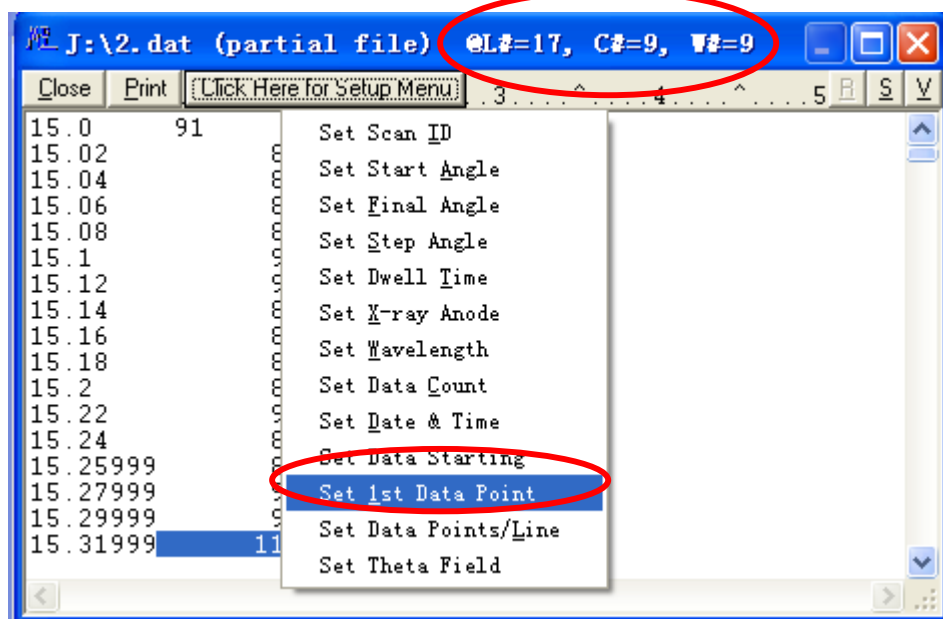
按完全相同的格式设置好此两页中的数据。本对话框有两页，Import 和/Export 分别表示输入文件和输出文件的格式页。

按下“Save”，保存设置。

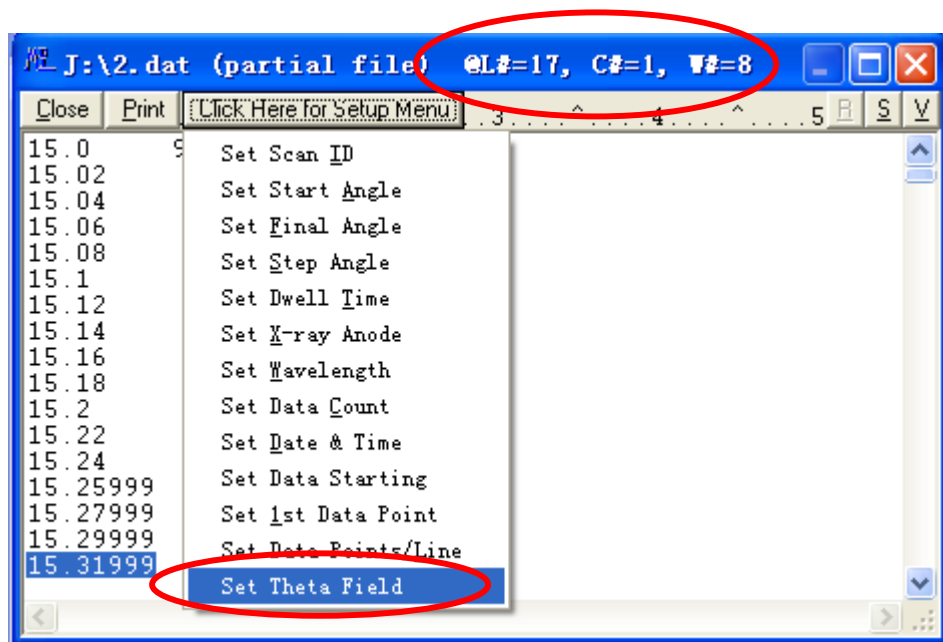
B 如果需要读入外来数据，则应按“数据文件”的既成格式来设置。

按下上面窗口中的“Browse”按钮，打开数据文件。

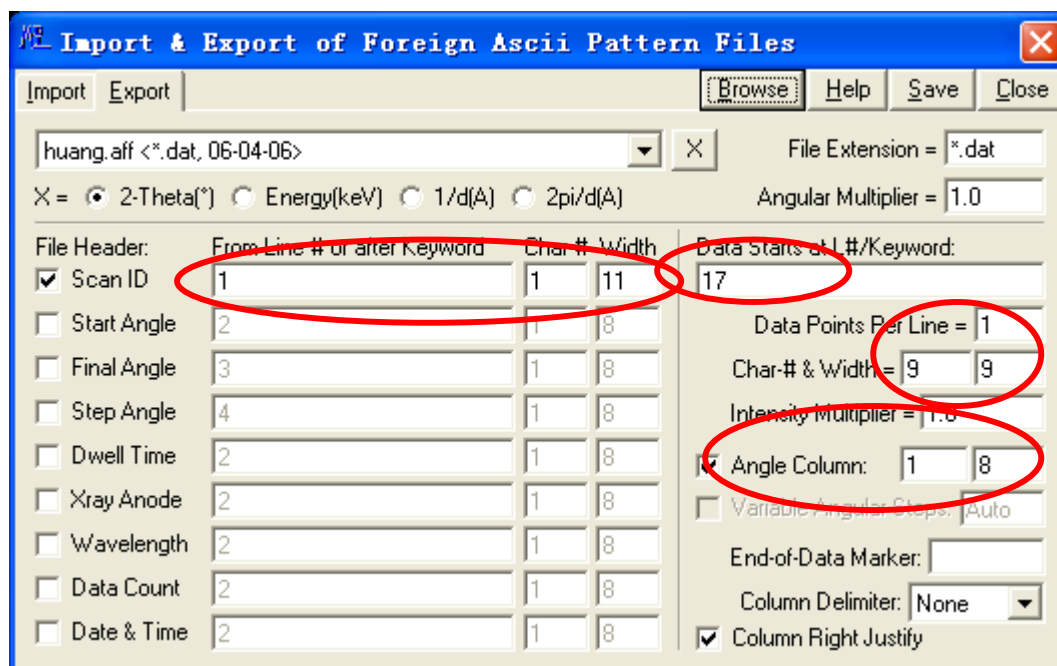
观察一下数据保存的特点，先选择一个强度数据的位置列范围，可见到所选数据的行（L）、列（C）和宽度（W）数据显示在窗口的标题栏中，然后，按下“Click Here for Setup Menu”按钮，弹出下列菜单，单击“Setup 1st Data Point”，设置第一个数据点的位置。



同样的方法设置角度位置“Set Theta Field”和其它需要的格式项。



此时，回到前一窗口，会观察到如下的设置：



观察设置是否正确，注意图中的数据开始行为 17 行，是不对的，因为前面在设置第一个数据点时，选择的不是第一个数据，而是第 16 个数据。所以应当将 17 改为“2”。第一行是文件 ID。

将同样的设置抄到另一个页面。按 SAVE 就完成了设置。

C MDI 格式的设置

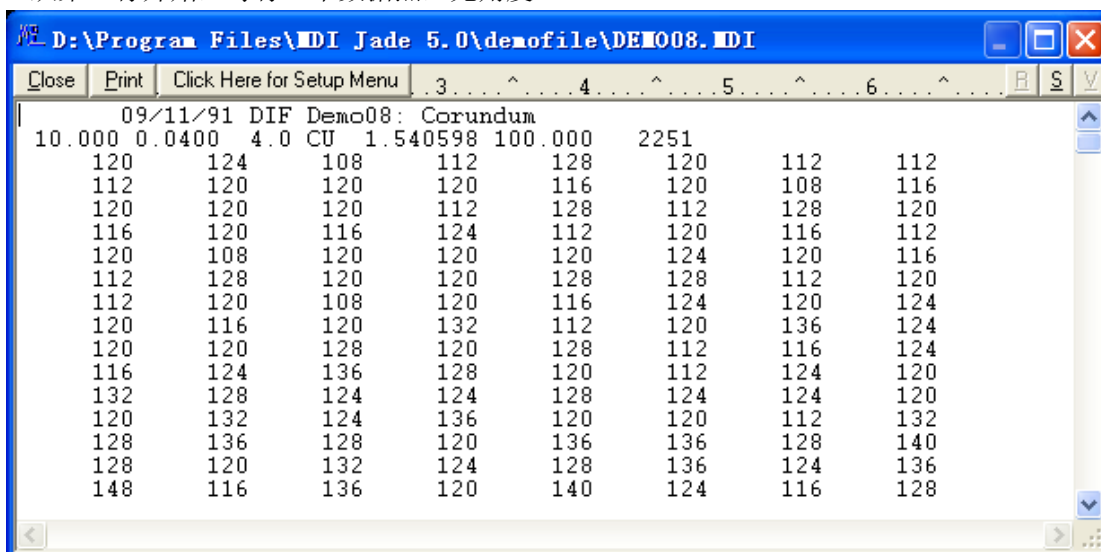
有些软件需要读 MDI 格式的文件，下面介绍 MDI 格式输出的设置：

按上面的方法打开一个 JADE 的实例文件（如 demo8.MDI）。显示如下：

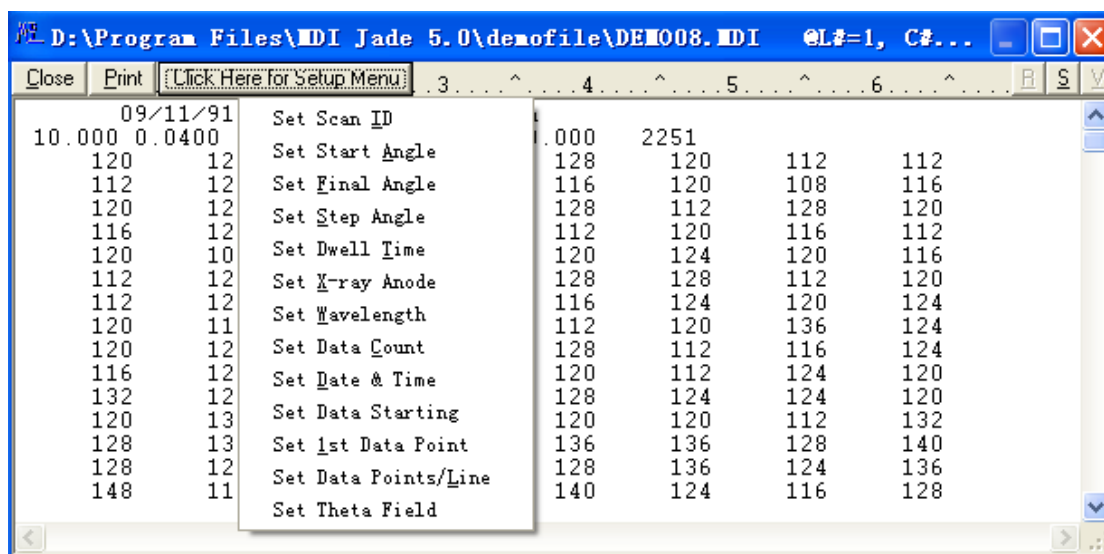
第一行：测试日期，样品名称

第二行：开始角，步长，扫描速度，靶名称，波长，结束角，数据点数。

从第三行开始，每行 8 个数据点，无角度



按上面的方法一个一个地设置好下图中所列的内容：



Setup Scan ID——样品名称

Set Start Angle——开始角

Set Final Angle——结束角

Set step angle——步长

Set Dwell Time——扫描速度

Set X-ray anode——靶名称

Set Wavelength——波长

Set Data Count——数据点数

Set Date & Time——测量日期

Set 1st Data Pint——第一个数据点

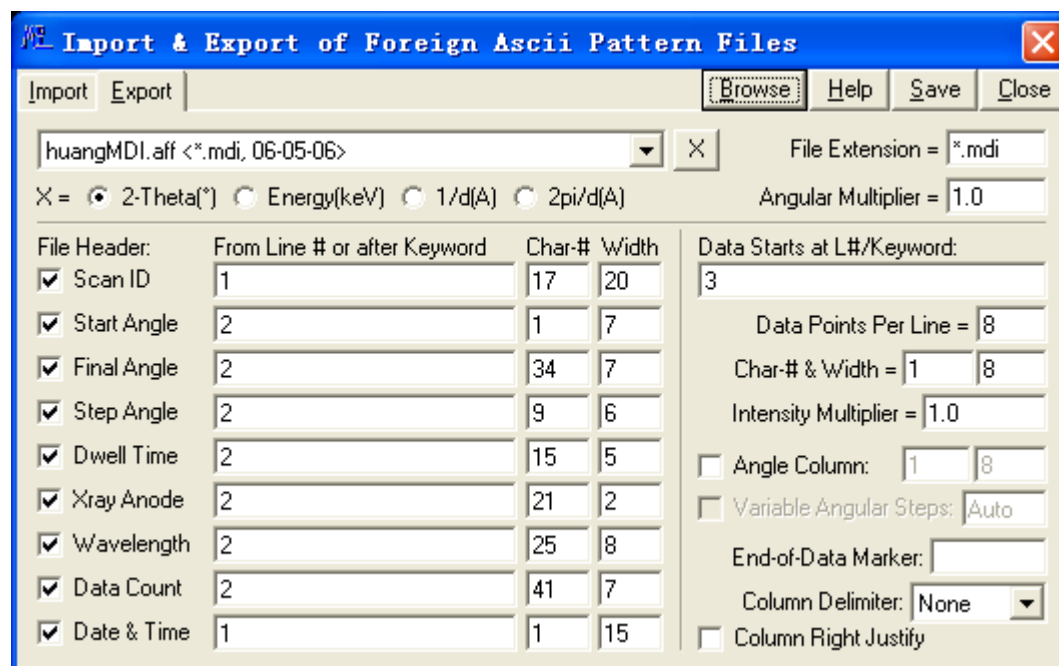
Set Data Pints/Line——每行数据点数

注意：

(1) 读取数据位置时，要顶左边格，如第 1 个数据应左窗口最左边划起，划到 0 结束，不能右边超过 0。

(2) 每行数据点数的设置应在取好第一个数据点之后，将整行划出，系统会自动识别为 8 个与第 1 个数据点等长的数据。

设置好的格式见下图。



注意，文件格式要改成 MDI。

以这种方式保存的文件实例为：

06-05-06 00:31

15.0	.02	.15	Cu	1.54056	80.0	3251		
91	87	81	82	89	93	90	88	
80	85	84	94	85	84	92	93	
115	91	112	93	85	87	88	85	

基本功能操作

<u>P</u> atterns...	Ctrl+O
<u>T</u> humbnail...	Ctrl+T
<u>R</u> ecall...	Ctrl+R
<u>M</u> ost-Recent	Ctrl+M
<u>F</u> loppy (A:)...	Ctrl+F
<u>U</u> ser or Project...	Ctrl+U
<u>R</u> ead...	Ctrl+L
<u>L</u> oad	
<u>S</u> ave	
<u>P</u> rint	
Print Setup...	Ctrl+S
* EPSON Stylus Pho...	
<u>S</u> ave & Exit	Ctrl+A
<u>E</u> xit	Ctrl+Q
<u>Q</u> uit	Alt+Q

File 菜单

在这一菜单中，主要命令包括读入数据文件的两种方式 **Patterns** 和 **Thumbnail**。

另一个特别有用的命令是 **Save**。这个命令具有下级菜单，其中主要的有：

Save-Primary Pattern as *.txt: 将当前窗口中显示的图谱数据以文本格式 (*.txt) 保存，以方便使用其它作图软件如 Origin 作图和作其它处理。

注意：

- (1) 该命令保存的是窗口中显示的图谱，如果窗口中显示的是某一个图谱的一部分，那么，保存的只有那么一部分。保存前注意设置显示为 **Full Range**(View 菜单)。
- (2) 如果保存前作过平滑处理 (smooth), 则保存的数据为平滑后的数据而非原始数据。

数据为平滑后的数据而非原始数据。

Save-Setup Ascii Export: 这个命令的作用是设置 Jade 保存数据的格式 (Export) 和读入数据的格式 (Import)。这个命令打开一个设置对话框。



最简单的做法是设置每行两列 (角度, 衍射强度) 数据的格式。其它参数如样品名 (Scan ID)、波长 (Wavelength, 默认为 Cu 辐射波长) 等等都不设。

文件可以是 ***.TXT** 类型, 也可以设置为 ***.DAT** 格式等等。但文件的保存类型都是纯文本文件。

Browse 是一个很有用的命令，它打开一个对话框。其作用是，按一个存在的数据文件格式来设置 Jade 的读入格式。

Edit 菜单

在这个菜单中，主要有用的命令是 **Preferences**，所以这里没有列出其它命令。如菜单中有三个

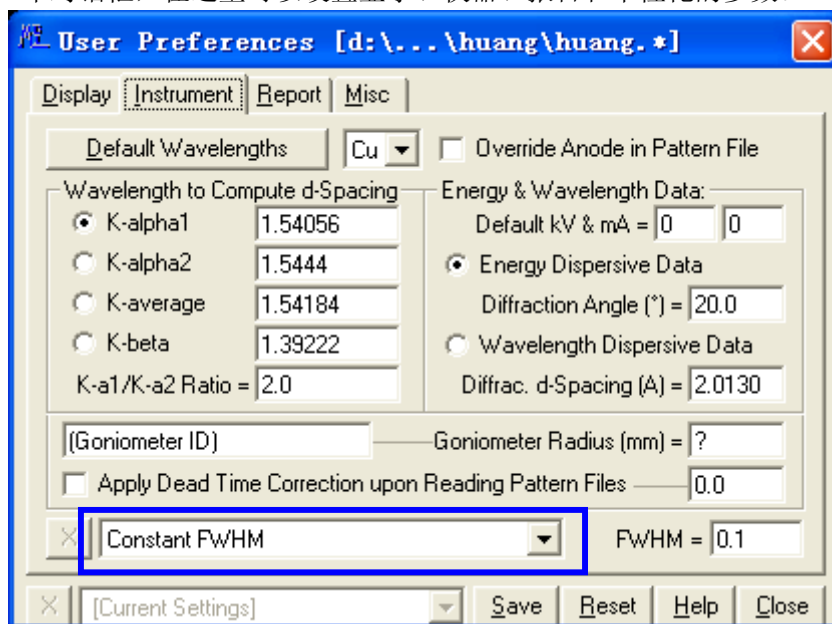
Preferences...

Ctrl+Z

Copy 命令，其中两个是复制当前窗口中的图象，可以在“打印预览”窗口中完成；另一个是复制数据到剪贴板，这时，可以新建一个文本文件，将数据点复制到文本文件中，这个功能被 **Files- Save-Primary Pattern as *.txt** 取代。操作更简单。

Preferences 命令打开一个对话框，在这里可以设置显示、仪器、报告和个性化的参数。

这里特别要提一下的是关于仪器半高宽曲线的设置，在计算晶粒尺寸和微观应变时都要用到一个参数，即仪器固有的半高宽。Jade 的做法是测量一个无应变和晶粒细化的标准样品，绘出它的半高宽-衍射角曲线，保存下来，以后在计算晶粒尺寸时，软件自动扣除仪器宽度。关于半高宽曲线的

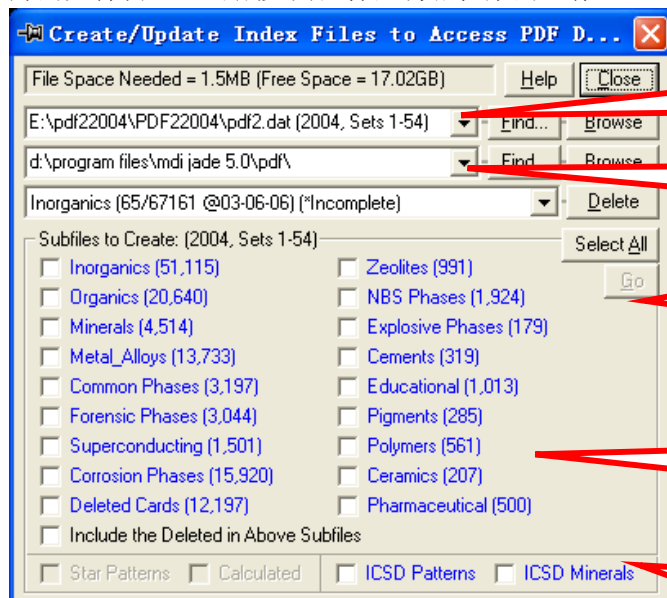


作法，在“**仪器半高宽校正曲线**”一节作详细介绍。

这个参数设置对话框是非常重要的，程序的大部分参数都在这里设置。如果改动其中的参数，可能导致数据分析的结果不正确。

这里介绍两个非常重要的设置：

Display-Keep PDF overlays for New Pattern File:保存前一图谱的物相检索结果到下一个打开的文件窗口，可减少同批样品物相检索的工作量。



PDF 卡片库文件 PDF2.dat 所在路径

PDF 卡片索引保存路径，一般由 Jade 指定

开始建立索引文件，需要几分钟时间才能完成

PDF 卡片库的各种子库，根据研究方向进行选择增

无机材料晶体学数据库

Report-Estimate Crystallite Size from FWHM Values: 在划峰（**计算峰面积**）时显示晶粒尺寸。

PDF 菜单

PDF-Setup 命令：这个命令的作用是导入 **ICDD PDF** 卡片索引。在拥有一个 MDI Jade 软件的同时，你必须拥有一套 ICDD PDF 卡片库。在 Jade 作物相检索前，必须导入 ICDD PDF 卡片索引。这个命令打开 **PDF-Setup** 对话框，建立 PDF 卡片索引。

Options 菜单

这个菜单中主要的功能有：

Cell Refinement: 晶胞晶修，即点阵常数精确测量。在“计算点阵常数”一节中有详细介绍。

Calculate Stress: 残余应力测量，在“残余应力”一节详细介绍。

View 菜单

这个菜单中主要有 **Zoom window-Full Range** 和 **Zoom Windows-Display Range** 命令，前者设置 Zoom 窗口显示全谱，后者设置该窗口中的显示范围。另外，还有窗口颜色设置，比较简单，就不详细说明了。

Report 菜单

这个菜单的作用是显示/打印/保存各种处理后的报告，如寻峰报告，物相检索报告，峰形拟合报告，晶粒尺寸和微观应变计算报告等等。这些报告既可以打印出来，也可以保存为文件，有些报告保存格式为纯文本文件，但有的报告以其它格式保存。报告统一以样品名作为文件名，但不同报告文件的扩展名不同。

常用工具栏和手动工具栏

把菜单下面总显示在窗口中的工具栏称为常用工具栏，而一个悬挂式的菜单，作为常用工具栏的辅助工具栏称为手动工具栏。

常用工具栏中的按钮及其作用：



手动工具栏中的按钮及其作用：



Jade 菜单下面的工具栏称为**常用工具栏**，另一个悬挂式工具栏称为**手动工具栏**或辅助工具栏，它是常用工具栏的补充或手动方式。常常要结合起来使用。

打开文件: 打开图谱文件，显示在当前窗口中，如果以 Read 方式读入，新图谱替换窗口中原有图谱，如果以 Add 方式读入，新图谱与旧图谱同时显示在窗口中，实现多谱显示。

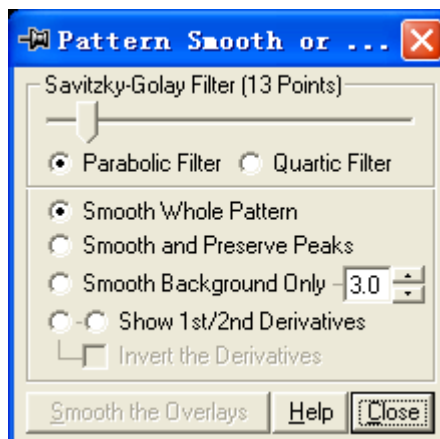
打印/预览: 鼠标左键点击，直接打印当前窗口中的图谱，右键点击，则显示“预览”窗口。关于预览，在“**打印预览**”一节作专门介绍。

寻峰: 自动标记衍射峰位置，强度，高度等数据，寻峰后，常常有误标，需要用手动寻峰方

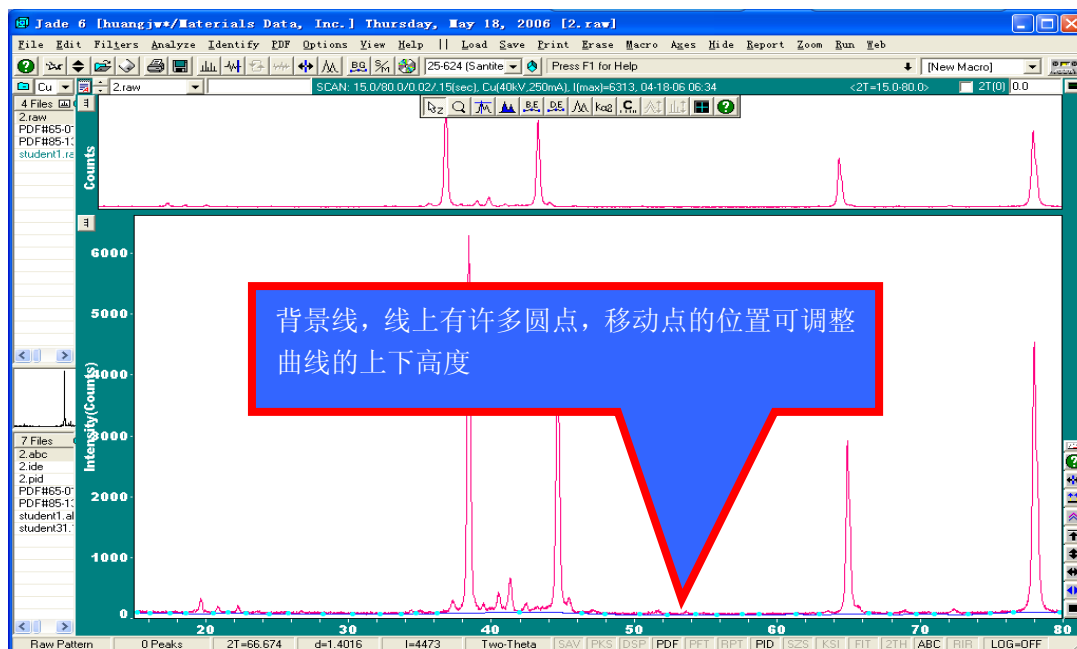
式来删除或添加峰标记。鼠标左键点击某处，增加一个标记，右键则删除一个标记。寻峰后，可查看寻峰报告。寻峰功能在“寻峰”一节有专门介绍。

图谱平滑：测量的曲线一般都因“噪声”而使曲线不光滑，在有些处理后也会出现这种情况，需要将曲线变得光滑一些，数据平滑的原理是将连续多个数据点求和后取平均值来作为数据点的新值，因此，每平滑一次，数据就会失真一次。一般采用 9-15 点平滑为好。

如果用鼠标右键点击平滑按钮，就会打开平滑参数设置对话框。可选择二次函数拟合或四次函数拟合。一般使用二次拟合。



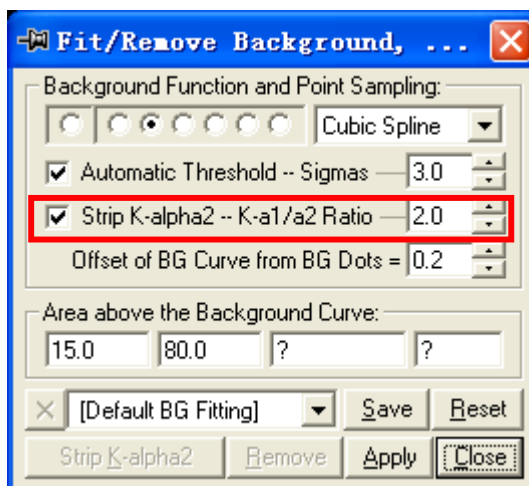
扣除背景：背景是由于样品荧光等多种因素引起的，在有些处理前需要作背景扣除，单击“BG”一次，显示一条背景线，如果需要调整背景线的位置，可以用手动工具栏中的“BE”按钮来调整背景线的位置，调整好以后，再次单击“BG”按钮，背景线以下的面积将被扣除。



如果鼠标右键单击“BG”按钮，弹出背景线扣除方式设置对话框。在此可选择背景线的线形，线形一般选择 Cubic Spline。

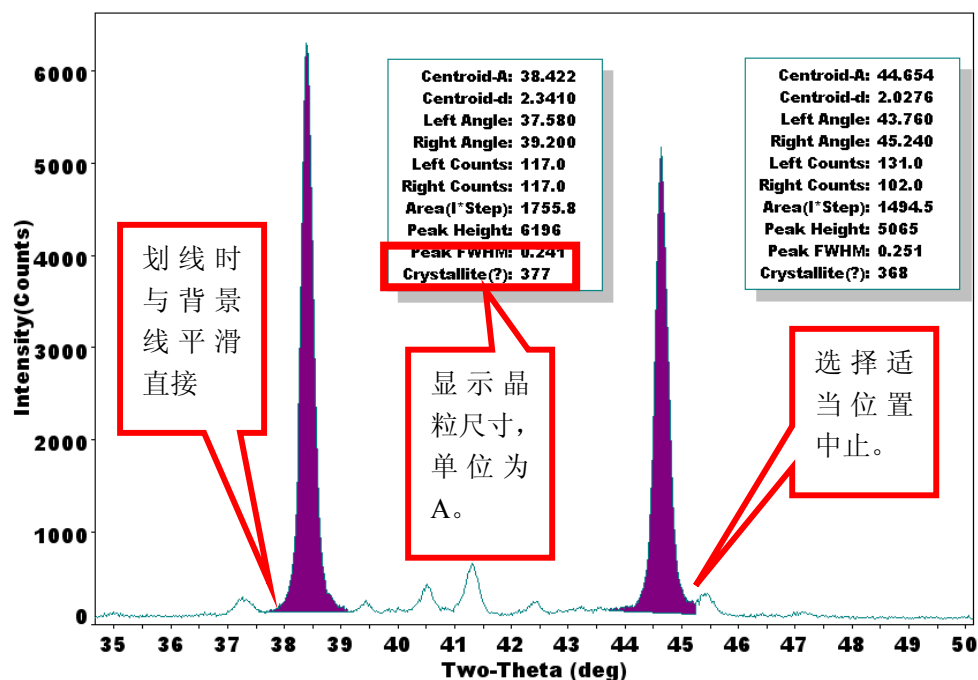
另外，在此还可设置是否扣除 $K\alpha_2$ 的成分 (Strip $K\alpha_2$ - $K\alpha_1/K\alpha_2$ Ratio 2.0)，如果选择了该项，在扣除背景的同时扣除了 $K\alpha_2$ 的成分。

Strip $K\alpha_2$ - $K\alpha_1/K\alpha_2$ Ratio 2.0：一般 X 射线衍射都是使用 K 系辐射，K 系辐射中包括了 $K\alpha$ 和 $K\beta$ 辐射，由于二者的波长相差较大， $K\beta$ 辐射一般通过“石墨晶体单色器”或“滤波片”被仪器滤掉了，



接收到的只有 $K\alpha$ 辐射。但是, $K\alpha$ 辐射中又包括两种波长差很小的 $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ 辐射, 它们的强度比一般情况下刚好是 2/1。在精确计算点阵常数前必须将 $K\alpha_2$ 扣除, 可以通过扣除背景的功能同时扣除掉 $K\alpha_2$ 。

计算峰面积: 选择计算峰面积的按钮, 然后在峰的下面选择适当背景位置画一横线, 所画横线和峰曲线所组成的部分的面积被显示出来, 这一功能同时显示了峰位、峰高、半高宽和晶粒尺寸 (需要在 **Edit- Preferences** 命令中设置: **Report-Estimate Crystallite Size from FWHM Values**) 等数据。画峰时, 注意要适当选择好背景位置, 一般以两边与背景线能平滑相接为宜。



删除峰: 在设备用久了以后, 或者因为偶然的原因, 在图谱中会出现异常的很窄的峰, 它们根本不是样品的峰, 需要删除掉, 此时可以用删除峰的功能, 选择该按钮后, 在峰下的背景线位置划线, 峰被删除。为了科学研究的严肃性, 请不要随意使用此功能。

峰形拟合: 衍射峰一般都可以用一种“钟罩函数”来表示, 拟合的意义就是把测量的衍射曲线表示为一种函数形式。在作“点阵常数精确测量”、“晶粒尺寸和微观应变测量”和“残余应力测量”等工作前都要经过“扣背景”——图形拟合”的步骤。常用工具栏中的拟合命令将全谱拟合, 但有时因为窗口中峰太多, 计算受阻而不能进行, 此时, 需要用到手工拟合按钮。拟合方法在“拟合”一节作详细介绍。

手工拟合: 有选择性地拟合一个或选定的几个峰, 其它未被选定的峰不作处理。单击此按钮, 在需要拟合的峰上单击, 作出选定, 依次选定所有需要拟合的峰后, 再次单击此按钮, 开始拟合。如果要取消一个峰的拟合, 在该峰上用鼠标右键单击。

拟合误差: 拟合时, 窗口中出现一条红线, 红线的波动表示误差的大小和出现误差的位置, 误差的数值用 R 表示, 一般情况下, 拟合误差需要小于 9%。

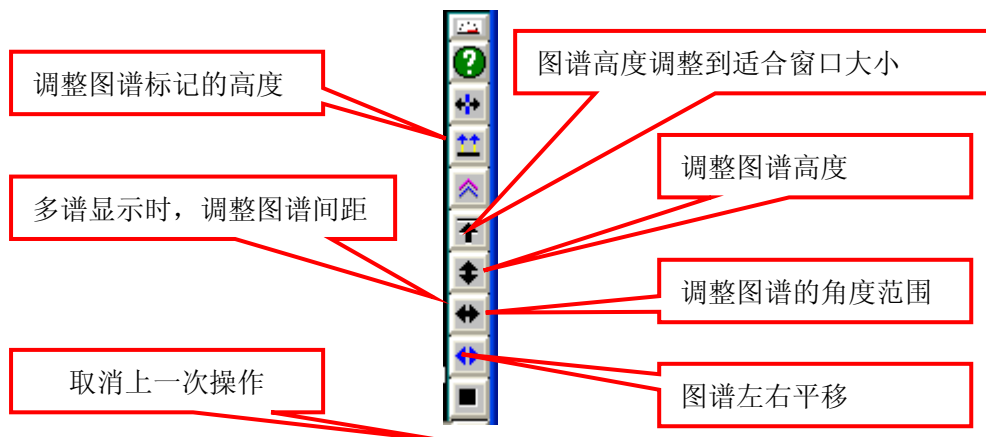
物相检索: 鼠标单击此按钮, 开始检索样品中的物相, 一般鼠标右键单击此按钮, 出现一个对话框, 对检索参数进行设置, 物相检索在“物相检索”一节中作详细介绍。

PDF 卡片查找: 操作方法与 S/M 查似, 只是不对图谱进行比较, 而是显示满足检索条件的全部物相列表。

其它弹出菜单: 当用鼠标右键点击放大窗口的空白位置时, 会弹出菜单, 有三种菜单可能弹出, 其中有一个是删除菜单, 是最有用的, 可以删除部分图层。

基本显示操作

在放大窗口右下角有一组竖列的按钮，它们的作用如图如示：



要注意，在 Jade 中，鼠标左键和右键的功能是不同的，左键一般指按先前已设置好的条件执行某种操作，右键则打开一个对话框，进行条件设置，然后再执行操作。但是，在这里，左键和右键的功能是相反的功能。

在寻峰或物相检索完成后，在屏幕的右下角有一横排按钮，它们的主要功能如图所示：



除了这些按钮外，还会随着处理工作的进行出现不同的按钮组，在专门的节中作专门的介绍。

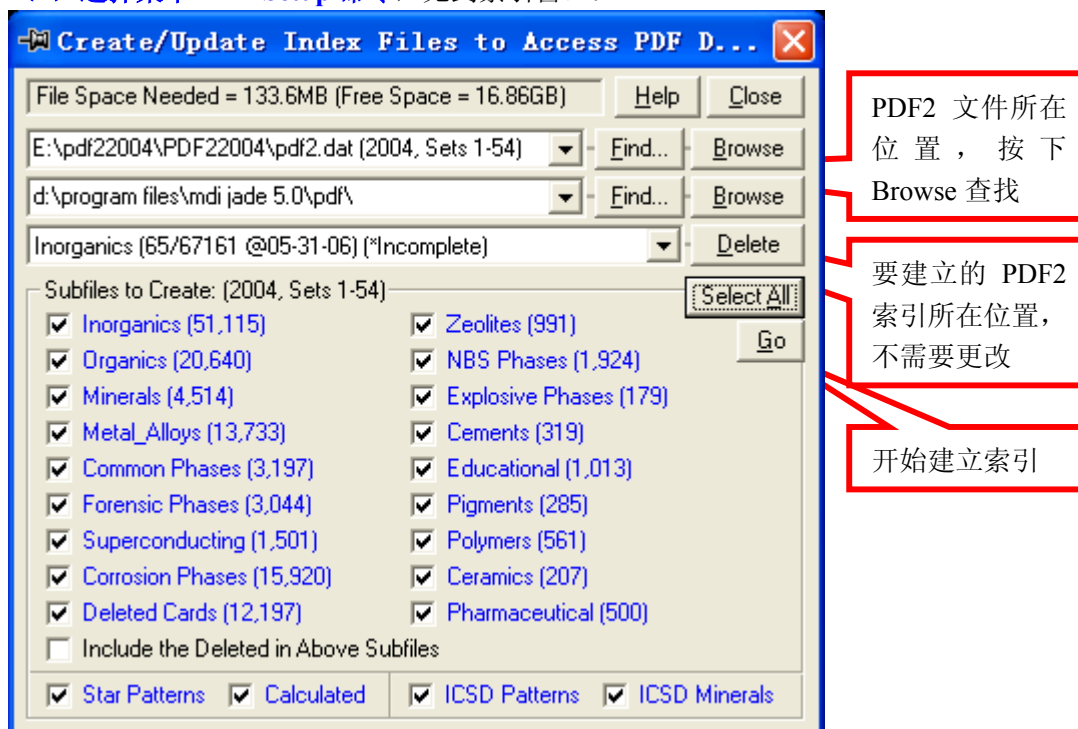
PDF 卡片索引的建立

在你使用 JADE 开始如物相检索等工作之前，你需要有一张 PDF2 卡片光盘，并将光盘建立索引。

目前见到的最新版 PDF2 为 2004 年版，共有 1-54 组、65 组、70-89 组卡片，实际上 2003 版除没有 54 组外，其它都差不多，刻意追求哪个版本没有太多的意义。如果你的 PDF 光盘上没有你研究的物相，也许更新版的一样没有。

(1) 将 PDF 光盘内容复制到一个容量较大的硬盘分区上（使用起来会方便得多）。

(2) 选择菜单 PDF-Setup 命令，见到索引窗口：



(3) 输入 PDF2 光盘中 PDF2.DAT 文件所在位置（已复制到硬盘上），不要使用 Find 命令让系统去搜索，可以使用 BROWSE 命令自己去查找。

(4) 选择需要建立索引的 PDF2 子库，PDF2 中共有 14 万多张卡片，这些卡片按类保存在不同的子库中，最简单的办法就是“Select All”，因为 JADE 建立的只是索引，而不是完全复制，所以即使你选择了全部，也多占不了多少硬盘空间。

(5) Go, 开始建立索引，建立索引需要大约 10 分钟的时间，这期间你可以做其它的事。

说明：

(1) 上图是 JADE5 的界面，JADE6 的界面有一点不同，也没有关系。

(2) PDF2002 和 PDF2003 都可以正常地在 JADE5 中建立索引，而 PDF2004 则在最后 28 秒出现一个警告。这没有关系。实际上已经完全建立好了索引。你可以正常地使用。最近发现，在英文版的 WINDOWS2000 下没有出现这种情况。

物相检索

物相检索也就是“物相定性分析”。它的基本原理是基于以下三条原则：（1）任何一种物相都有其特征的衍射谱；（2）任何两种物相的衍射谱不可能完全相同；（3）多相样品的衍射峰是各物相的机械叠加。因此，通过实验测量或理论计算，建立一个“已知物相的卡片库”，将所测样品的图谱与 PDF 卡片库中的“标准卡片”一一对照，就能检索出样品中的全部物相。物相检索的步骤包括：

（1）**给出检索条件**：包括检索子库（有机还是无机、矿物还是金属等等）、样品中可能存在的元素等；

（2）**计算机按照给定的检索条件进行检索**，将最可能存在的前 100 种物相列出一个表；

（3）**从列表中检定出一定存在的物相**。

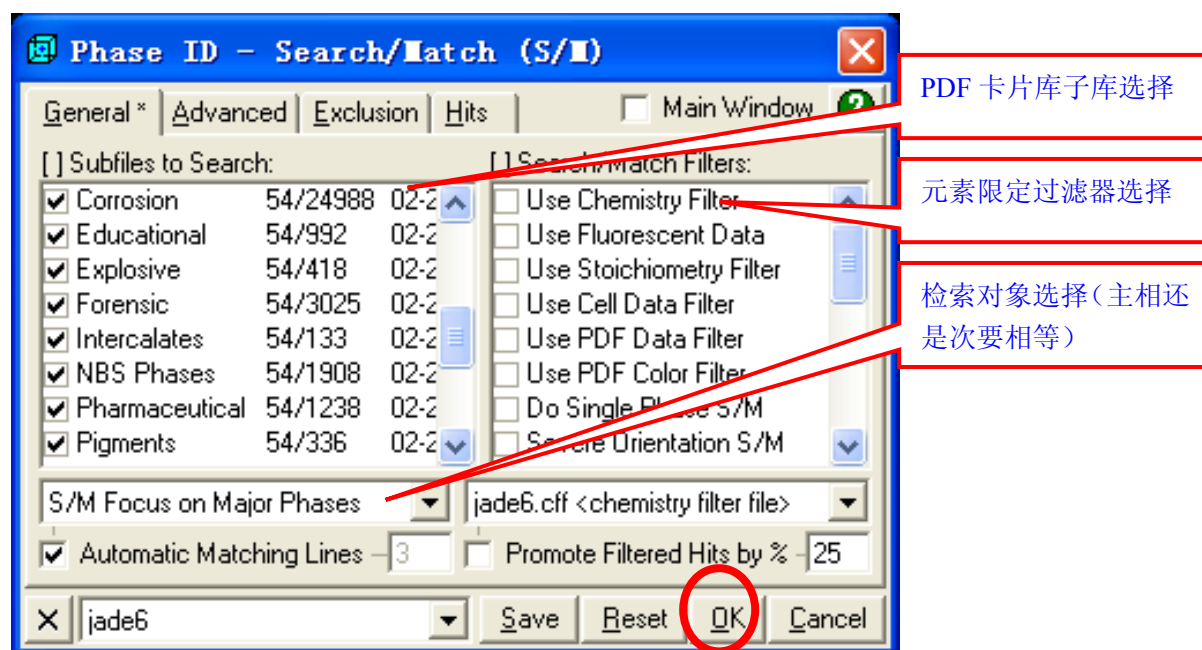
一般来说，判断一个相是否存在有三个条件：（1）**标准卡片中的峰位与测量峰的峰位是否匹配**，换句话说，一般情况下标准卡片中出现的峰的位置，样品谱中必须有相应的峰与之对应，即使三条强线对应得非常好，但有另一条较强线位置明显没有出现衍射峰，也不能确定存在该相，但是，当样品存在明显的择优取向时除外，此时需要另外考虑择优取向问题；（2）**标准卡片的峰强比与样品峰的峰强比要大致相同**，但一般情况下，对于金属块状样品，由于择优取向存在，导致峰强比不一致，因此，峰强比仅可作参考；（3）**检索出来的物相包含的元素在样品中必须存在**，如果检索出一个 FeO 相，但样品中根本不可能存在 Fe 元素，则即使其它条件完全吻合，也不能确定样品中存在该相，此时可考虑样品中存在与 FeO 晶体结构大体相同的某相。当然，如果你自己也不能确定样品会不会受 Fe 污染，你就得去做元素分析再来了。

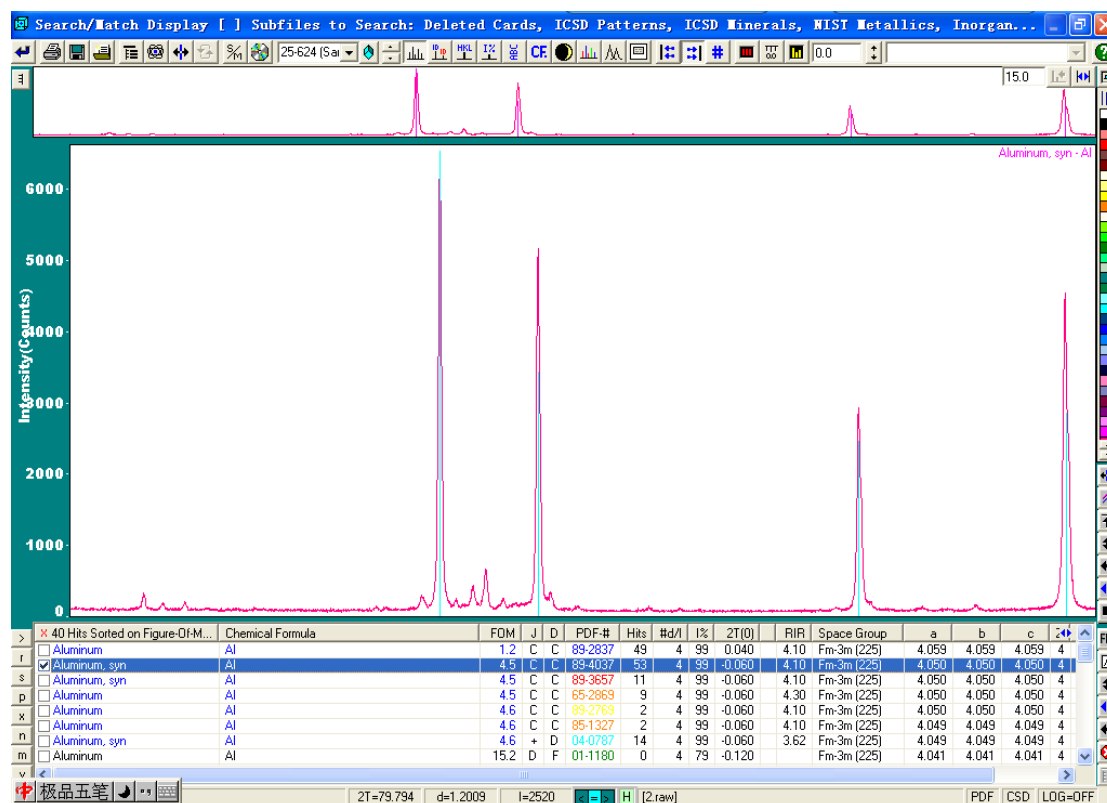
对于无机材料和粘土矿物，一般参考“特征峰”来确定物相，而不要求全部峰的对应，因为一种粘土矿物中可能包含的元素也可能不同。

下面介绍 Jade 中物相检索的步骤。

第一轮检索：大海捞针

（1）打开一个图谱，不作任何处理，鼠标右键点击“S/M”按钮，打开检索条件设置对话框，去掉“**Use chemistry filter**”选项的对号，同时选择多种 PDF 子库，检索对象选择为主相（**S/M Focus on Major Phases**）再点击“OK”按钮，进入“**Search/Match Display**”窗口。





“Search/Match Display”窗口分为三块，最上面是全谱显示窗口，可以观察全部PDF卡片的衍射线与测量谱的匹配情况，中间是放大窗口，可观察局部匹配的细节，通过右边的按钮可调整放大窗口的显示范围和放大比例，以便观察得更加清楚。窗口的最下面是检索列表，从上至下列出最可能的100种物相，一般按“FOM”由小到大的顺序排列，FOM是匹配率的倒数。数值越小，表示匹配性越高。

在这个窗口中，鼠标所指的PDF卡片行显示的标准谱线是蓝色，已选定物相的标准谱线为其它颜色，会自动更换颜色，以保证当前所指物相谱线的颜色一定为蓝色。

在列表右边的按钮中，上下双向箭头用来调整标准线的高度，左右双向箭头则可调整标准线的左右位置，这个功能在固溶体合金的物相分析中很有用，因为固溶体的晶胞参数与标准卡片的谱线对比总有偏移（固为固溶原子的半径与溶质原子半径不同，造成晶格畸变）。

物相检定完成，关闭这个窗口返回到主窗口中。

使用这种方式，一般可检测出主要的物相。

第二轮：限定条件的检索

限定条件主要是限定样品中存在的“元素”或化学成分，在“Use chemistry filter”选项前加上对号，进入到一个元素周期表对话框。

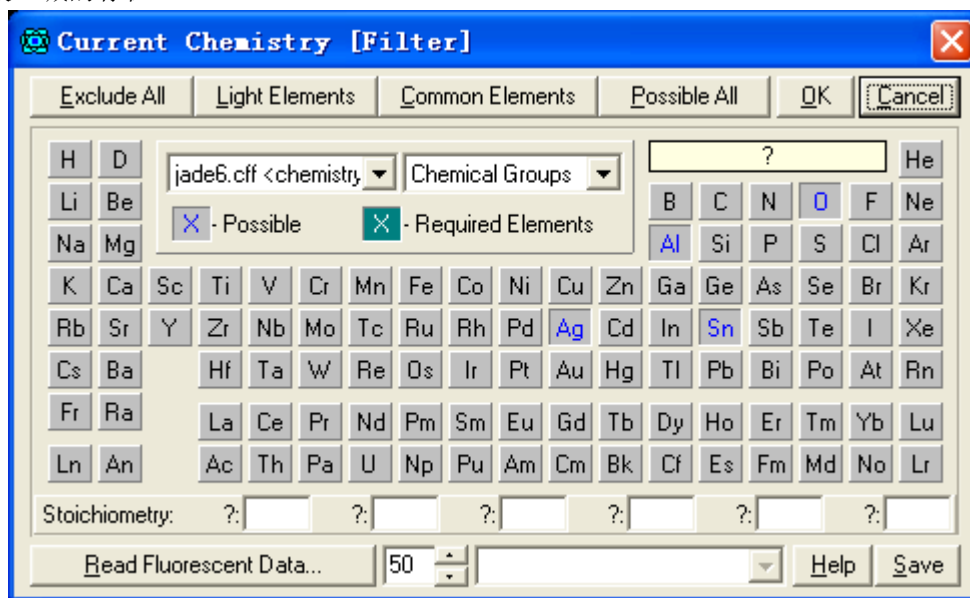
将样品中可能存在的元素全部输入，点击“OK”，返回到前一对话框界面，此时可选择检索对象为次要相或微量相（S/M Focus on Minor Phases 或 S/M Focus on Trace Phases）。其它下面的操作就完全相同了。

此步骤一般能将剩余相都检索出来。如果检索尚未全部完成，即还有多余的衍射线未检出相应的相来，可逐步减少元素个数，重复上面的步骤，或按某些元素的组合，尝试一些化合物的存在。如某样品中可能存在Al,Sn,O,Ag等元素，可尝试是否存在Sn-O化合物，此时元素限定为Sn和O，暂时去掉其它元素。

在化学元素选定时，有三种选择，即“不可能”、“可能”和“一定存在”。“不可能”就是不存在，也就是不选该元素。“可能”就是被检索的物相中可能存在该元素，也可以不存在该

元素，如选择了三个元素“Li、Mn、O”三种元素都为“可能”，则在这三种元素的任意组合中去检索。“一定存在”表示了被检索的物相中一定存在该元素，如选定了“Fe”为“一定存在”，而“O”为可能，则检索对象为“Fe”和铁的全部氧化物相。“可能”的标记为蓝色，“一定存在”的标记为绿色。

有些情况下，虽然材料中不含非金属元素 O、Cl 等元素，但由于样品制备过程中可能被氧化或氯化，在多种尝试后尚不能确定物相的情况下，应当考虑加入这些元素，尝试金属盐、酸、碱的存在。



第三轮：单峰搜索

如果经过前两轮尚有不能检出的物相存在，也就是有个别的小峰未被检索出物相来，那么，此时最有可能成功的就是单峰搜索。

在教材上有“三强线”检索法，这里使用单峰搜索，即指定一个未被检索出的峰，在 PDF 卡片库中搜索在此处出现衍射峰的物相列表，然后从列表中检出物相。

方法如下：在主窗口中选择“计算峰面积”按钮，在峰下划出一条底线，该峰被指定，鼠标右键点击“S/M”，此时，检索对象变为灰色不可调（Jade 5 中显示为“Painted Peaks”）。此时，你可以限定元素或不限定元素，软件会列出在此峰位置出现衍射峰的标准卡片列表。其它操作则无别样。

通过以上三轮搜索，99.9%的样品都能检索出全部物相。

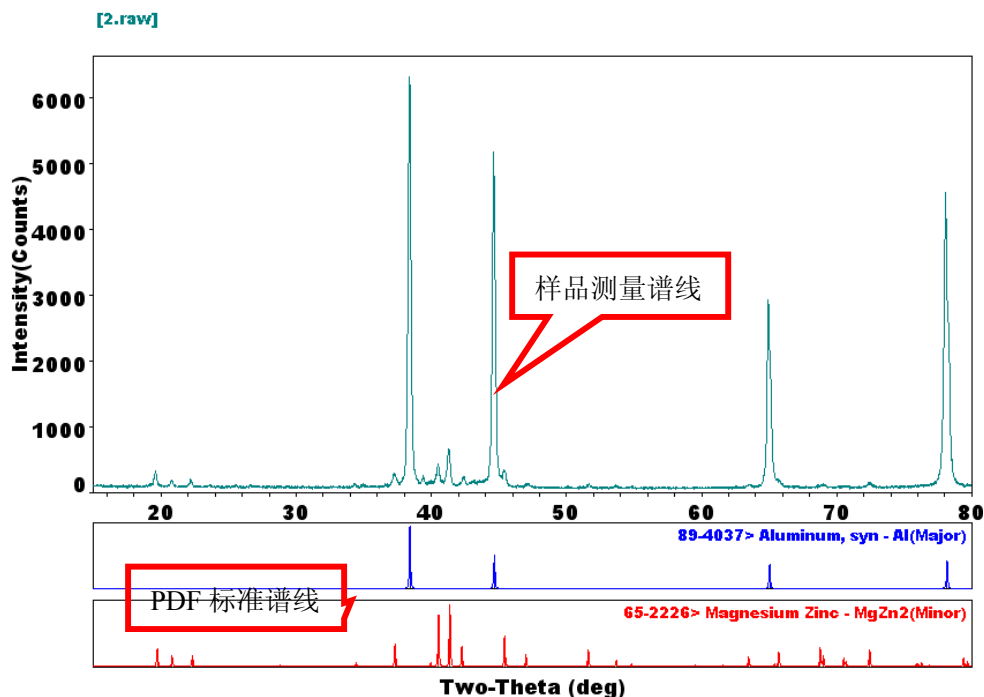
应当指出，正确地全面地检索物相不但需要熟练地掌握 Jade 物相检索的方法和技巧，而且，更重要的是需要研究课题方面的专业知识。除此以外，还要不厌其烦地反复尝试各种可能。在物相检索不能完成时，不应当责怪软件的无能，应当先去查阅相关的文献。另外，虽然 PDF 卡片每年都有更新，目前已超过 140000 张卡片，但并不是每个物相都一定能从卡片库中找到。这时应当考虑是否有新的物相产生，或者是检索中存在错误的确认。

物相检索结果的输出

物相检索结果包含的内容可以很多，也可以很少。

如果只是想知道有哪些相，保存一张图片就可以了。

检索完成后，鼠标右键点击常用工具栏中的“打印机”按钮，转到“打印预览”窗口，可保存/复制/打印/编辑检索结果。



如果需要每个峰的角度、强度、半高宽、对应的物相等数据，则可以通过菜单“Report”来查看、保存和打印。

Jade 提供一个“相鉴定报告”。选择菜单“Report-Phase ID Report”，就能显示和编辑这个报告。

Phase ID Report - [2.raw]

Client Information:

Name:

Voice:

Fax:

E-Mail:

Sample ID:

Analyst Information:

Name:

Voice:

Fax:

E-Mail:

Sample ID: 2.raw

Close

Save

Print

Phase ID (2 Phases on List)	PDF-#	Tag
Aluminum, syn - Al	89-4037	Major
Magnesium Zinc - MgZn2	65-2226	Minor

☒ Plot on Report Page ☒ Print PDF Cards ☒ Peak ID Extended Report

☒ List Phases on Plot ☒ S/M Hit Listing ☒ Peak ID Compact Report

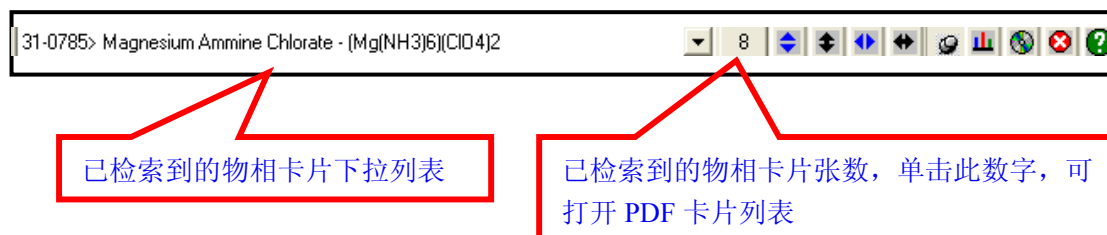
这个报告可同时包括其它报告，报告内容偏长，而且不能保存为文本文件。建议通过其它报告来替代。

PDF 卡片查找

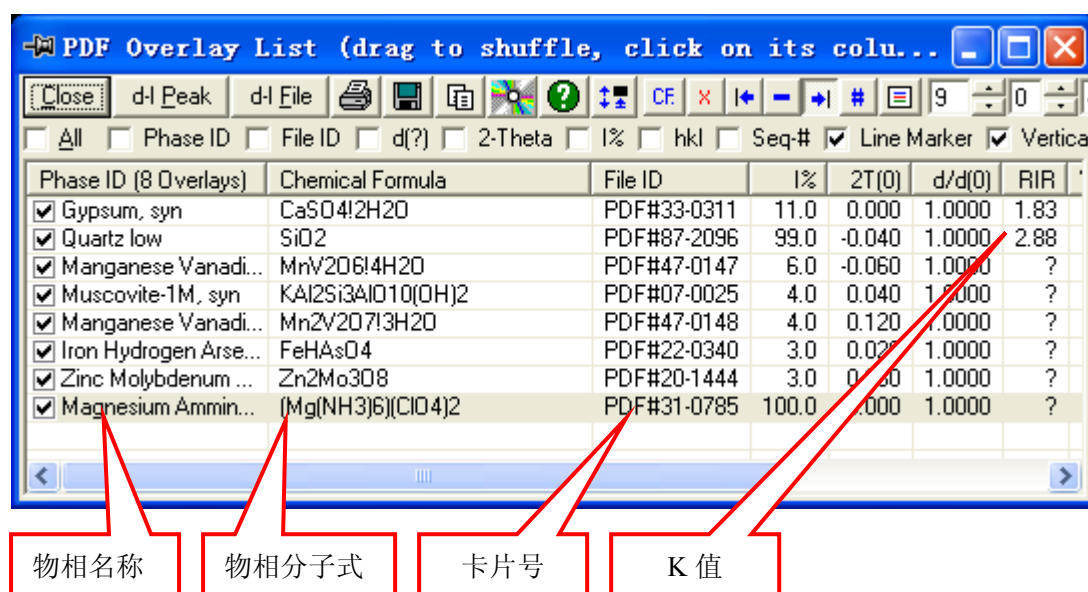
有时，我们的目的不是要从某样品中检索出物相，而是要查找某一张卡片。用到光盘检索功能。

输入卡片号

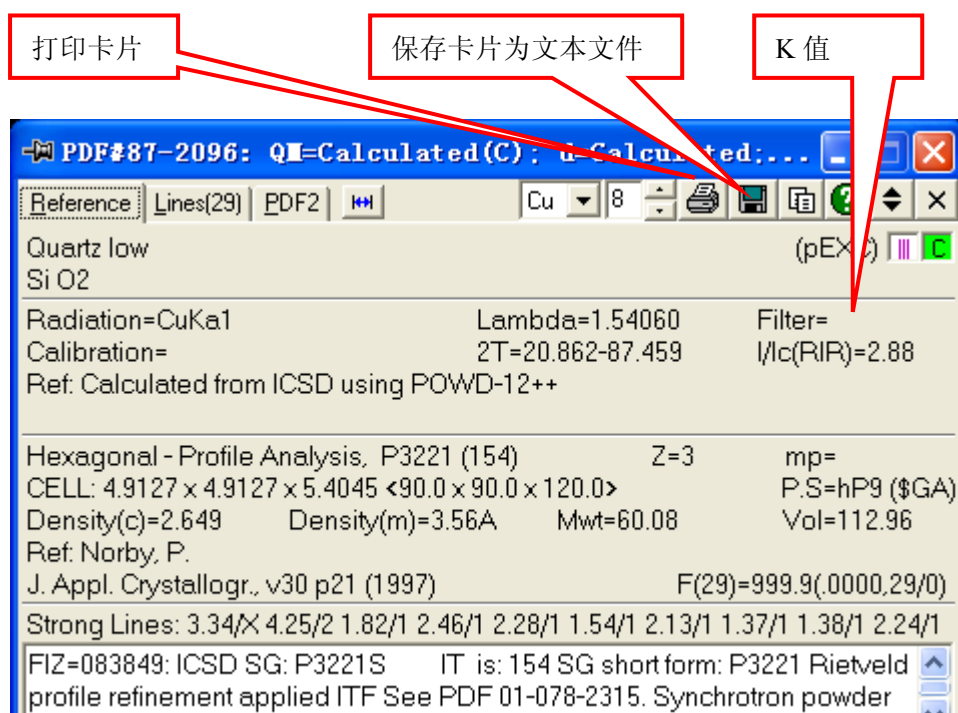
如果知道卡片号，直接在“光盘”右边的文本栏中输入卡片号，如 31-785，然后，按回车键，在全谱窗口和放大窗口的间隔条上有一个 PDF 卡片列表组合框，输入的卡片在下框中被加入。点击卡片张数（图中显示为 8），可打开 PDF 卡片列表来查看。



已检索到的卡片列表：

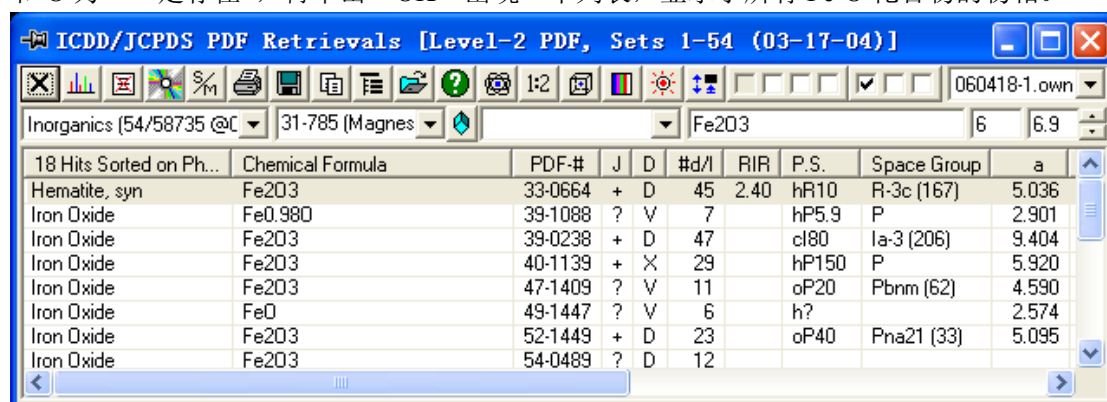


在物相卡片行上双击，打开一张 PDF 卡片显示：



按成分查找

如果需要查找某种化合物，如氧化铁，则鼠标右键点击“光盘”，出现元素周期表，选定 Fe 和 O 为“一定存在”，再单击“OK”出现一个列表，显示了所有 Fe-O 化合物的物相。



应当指出，这种操作也是物相检索的一种方法。而且，这个命令在主窗口中可用，在物相检索列表窗口同样可用。

寻峰

寻峰就是把图谱中的峰位标定出来，鉴别出图谱的某个起伏是否一个真正的峰。寻峰并不是一开始就要做的。有些操作，如物相鉴定过程中会自动标定峰位。每一个衍射峰都有许多数据来说明，如峰高、峰面积、半高宽、对应的物相、衍射面指数、由半高宽计算出来的晶粒大小等等。这些数据在一些计算中 useful。因此，我们这里不但介绍寻峰，而且，重点要介绍寻峰报告。

寻峰

单击常用工具栏中的“**寻峰**”按钮，Jade 将按一定的数学计算方法来标定峰。一般来说，是按数学上的“二阶导数”是否为 0 来确定是否一个峰的存在。因此，只要符合这个条件的峰起伏都会判定为峰，而有些峰因为不是那么精确地符合这个条件，而被漏判。

因此，在寻峰之前，一般都作一次“平滑”，以减少误判。另外，在寻峰之后，一定要仔细检查，并用手动工具栏中的“**手动寻峰**”来增加漏判的峰（鼠标左键在峰下面单击）或清除误判的峰（鼠标右键单击）。

寻峰报告

寻峰之后，就可以观察和输出“**寻峰报告**”了。

选择菜单命令“**Report-Peak Search Report**”，会列出报告：

#	2-Theta	d(?)	BG	Height	I%	Area	I%	FWHM	XS(?)
1	24.200	3.6746	295	579	11.7	106.0	11.5	0.156	636
2	25.360	3.5092	280	873	17.6	380.0	41.3	0.370	227
3	27.482	3.2429	231	4957	100.0	920.8	100.0	0.158	628
4	33.200	2.6963	140	1974	39.8	416.3	45.2	0.179	535
5	35.679	2.5144	141	1400	28.2	370.3	40.2	0.225	406
6	36.103	2.4858	150	2114	42.6	396.8	43.1	0.160	637
7	37.862	2.3743	136	146	2.9	47.8	5.2	0.278	319
8	39.223	2.2949	124	255	5.1	42.4	4.6	0.141	782
9	40.900	2.2047	85	467	9.4	146.8	15.9	0.267	338
10	41.262	2.1862	78	953	19.2	227.7	24.7	0.203	469
11	43.564	2.0758	70	47	0.9	20.4	2.2	0.369	239

单击“**Save**”结果保存为“**样品名.IDE**”。这是一个纯文本文件。文件中的积分强度可用于计算相含量。

物相鉴定后的峰报告

在物相鉴定后，选择菜单命令“**Report-Peak ID(Extended)**”，打开峰检索报告。

在这个报告里列出了每一个峰的衍射角、面间距、测量的峰强度（峰高）、对应的物相和晶面指数，同时也列出了标准卡片上的衍射角、标准衍射角与测量值之间的差值。

这个报告没有积分强度数据。

单击“**Save**”报告内容被保存为“**.PID**”文件，也是一种纯文本类型的文件。可以用记事本打开。

不同的物相可以使用不同的颜色来显示。注意每一种物相都有其最大的衍射强度峰

(I%=100)。这个峰的积分强度数据（在.IDE 文件中），才是使用 **RIR**（K 值法）计算相含量的数据。

Peak ID Extended Report (21 Peaks, Max P/N = 38.9) ...										
Close Print Export Copy Erase Color Phases Color Entire Row										
#	2-Theta	d(?)	Height	Height%	Phase ID	d(?)	I%	(h k l)	2-Theta	Delta
1	19.639	4.5166	232	3.7	Magnesium Zinc	4.4988	28.7	(1 0 0)	19.717	0.078
2	20.822	4.2625	96	1.6	Magnesium Zinc	4.2632	16.6	(0 0 2)	20.819	-0.003
3	22.223	3.9970	114	1.8	Magnesium Zinc	3.9811	17.3	(1 0 1)	22.313	0.090
4	34.378	2.6065	57	0.9	Magnesium Zinc	2.6031	5.7	(1 1 0)	34.423	0.045
5	37.279	2.4100	171	2.8	Magnesium Zinc	2.4082	36.5	(1 0 3)	37.309	0.029
6	38.401	2.3422	6187	100.0	Aluminum, syn	2.3416	100.0	(1 1 1)	38.411	0.010
7	40.521	2.2244	278	4.5	Magnesium Zinc	2.2239	83.7	(1 1 2)	40.530	0.009
8	41.321	2.1832	520	8.4	Magnesium Zinc	2.1809	100.0	(2 0 1)	41.366	0.045
9	42.458	2.1273	126	2.0	Magnesium Zinc	2.1369	31.1	(0 0 4)	42.257	-0.201
10	44.640	2.0282	5027	81.3	Aluminum, syn	2.0274	52.6	(2 0 0)	44.659	0.019
11	45.421	1.9952	247	4.0	Magnesium Zinc	1.9952	47.7	(2 0 2)	45.420	-0.001
12	47.176	1.9249	51	0.8	Magnesium Zinc	1.9317	18.4	(1 0 4)	47.001	-0.175
13	51.700	1.7666	68	1.1	Magnesium Zinc	1.7693	26.0	(2 0 3)	51.615	-0.085
14	53.640	1.7072	51	0.8	Magnesium Zinc	1.7060	9.1	(2 1 0)	53.681	0.040
15	54.846	1.6725	34	0.5	Magnesium Zinc	1.6731	3.1	(2 1 1)	54.824	-0.022
16	63.560	1.4626	42	0.7	Magnesium Zinc	1.4644	15.1	(2 1 3)	63.474	-0.086
17	64.961	1.4344	2836	45.8	Aluminum, syn	1.4329	37.6	(2 2 0)	65.035	0.074
18	65.679	1.4204	121	2.0	Magnesium Zinc	1.4198	21.7	(3 0 2)	65.711	0.032
19	69.001	1.3599	50	0.8	Magnesium Zinc	1.3598	16.9	(1 0 6)	69.006	0.006
20	72.460	1.3033	81	1.3	Magnesium Zinc	1.3037	27.1	(2 2 0)	72.434	-0.026
21	78.061	1.2232	4438	71.7	Aluminum, syn	1.2218	43.7	(3 1 1)	78.166	0.106

RIR 方法计算物相质量分数

从 1978 年开始, ICDD 发表的 PDF 卡片上开始附加有 **RIR** 值, 这是一般教科书上讲的 K 值。它是按样品重量与 Al₂O₃(刚玉)按 1: 1 的质量分数混合后, 测量的样品最强峰的积分

强度/刚玉最强峰的积分强度。可写为 $K_{Al_2O_3}^A = \frac{K^A}{K^{Al_2O_3}} = \frac{I_A}{I_{Al_2O_3}}$ 。称为以刚玉为内标时 A

相的 K 值。

若一个样品中同时存在 A, B, C 等相, 我们可以选用 A 相作为标样, 通过 PDF 卡片查到每个相的 RIR, 就可以计算出以其中的 A 相为内标物时, 样品中每个相的 K 值。即:

$$K_A^A = \frac{K_{Al_2O_3}^A}{K_{Al_2O_3}^A} = 1, \quad K_A^B = \frac{K_{Al_2O_3}^B}{K_{Al_2O_3}^A}, \quad K_A^C = \frac{K_{Al_2O_3}^C}{K_{Al_2O_3}^A}, \dots$$

根据“**绝热法**”, 如果一个系统中存在 N 个相, 其中 X 相的质量分数为:

$$W_X = \frac{I_{X_i}}{K_A^X \sum_{i=A}^N \frac{I_i}{K_A^i}}$$

其中 A 可以是选定的样品中的任一相。I=A……N 表示样品中有 N 个相。作为特例, 样品中有两相 A, B。其 RIR 都可查。则:

$$W_A = \frac{I_A}{I_A + \frac{I_B}{K_A^B}}, \quad W_B = \frac{I_B}{I_B + I_A K_A^B} = 1 - W_A$$

如果样品中存在多相, 则可以编写一个简单的程序来计算。

MDI Jade 具有 RIR 定量分析的功能, 但是, 一般都需要另外购买软件模块。在没有这个功能的情况下可以根据以上的思路来解决日常定量分析的问题。

操作思路:

(1) 打开衍射谱文件, 准确无误地进行物相鉴定, 每一个相都必须鉴定出来(如果存在非晶, 将非晶当作一个相来看待)。

(2) 选择菜单“Report-Peak ID(Extended)”, 查看峰的物相鉴定报告, 将标准卡片上标明为 I%=100 的峰留下, 其余峰都删除, 结果保存为“样品名.PID”文件。

#	2-Theta	d(?)	Height	Height%	Phase ID	d(?)	I%	{h k l}	2-Theta	Delta
1	38.401	2.3422	6187	100.0	Aluminum, syn	2.3416	100.0	[1 1 1]	38.411	0.010
2	41.321	2.1832	520	8.4	Magnesium Zinc	2.1809	100.0	[2 0 1]	41.366	0.045

(3) 选择菜单“**Report-Report-Peak Search Report**”, 查看峰搜索报告(并不需要经过寻峰过程), 并保存。文件名为“样品名.IDE”。

Peak Search Report (2 Peaks, Max P/N = 38...)

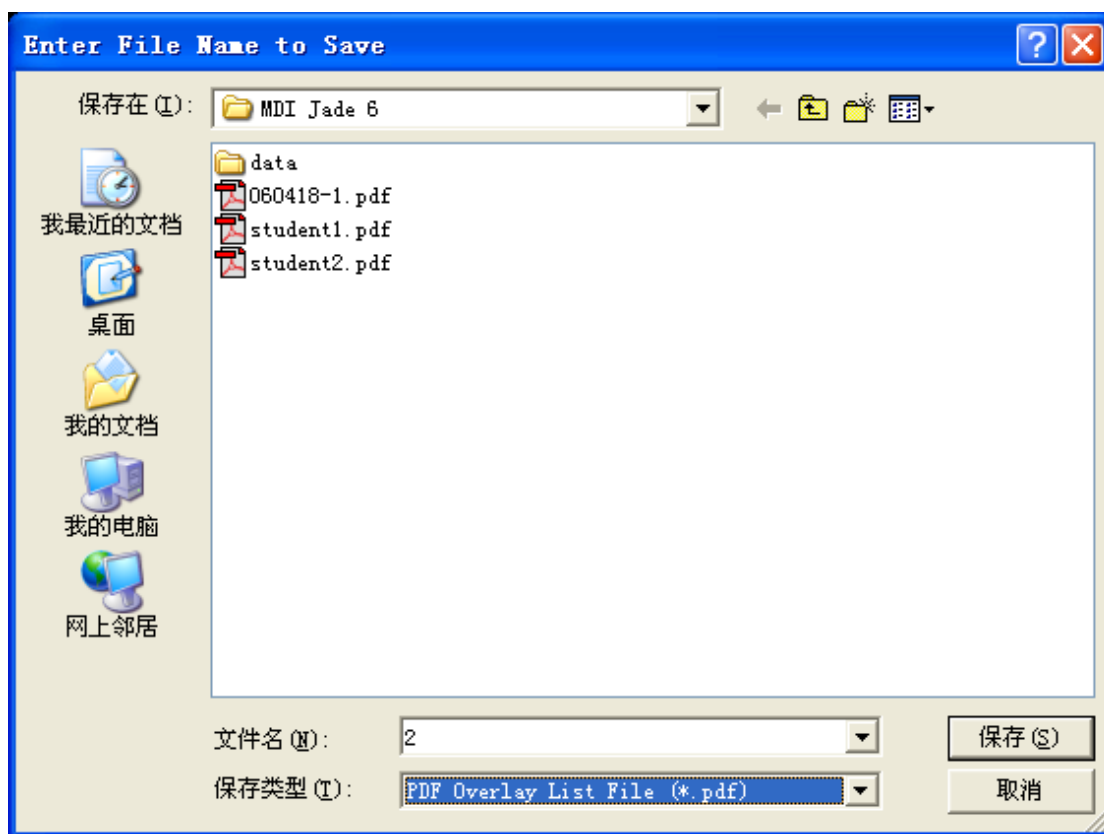
#	2-Theta	d(?)	BG	Height	I%	Area	I%	FWHM	XS(?)
1	38.401	2.3422	126	6187	100.0	1739.7	100.0	0.239	381
2	41.321	2.1832	133	520	8.4	135.8	7.8	0.222	420

(4) 单击两个窗口分隔条上的“PDF 卡片列表”后的数字。显示物相鉴定过程中产生的 PDF 卡片列表。

PDF Overlay List (drag to shuffle, click on its colu...)

Phase ID (2 Overlays)	Chemical Formula	File ID	I%	2 θ (0)	d/d(0)	RIR	W
☒ Aluminum, syn	Al	PDF#89-4037	99.0	-0.060	1.0000	4.10	
☒ Magnesium Zinc	MgZn2	PDF#65-2226	9.0	0.100	1.0000	3.43	

样品中包含的物相都列在此表中。单击保存按钮。打开保存对话框。并选择文件类型为“PDF”。此文件也是纯文本文件类型。文件中保存的是每个相的名称、化学式和 RIR 值。



有了这些数据，不难计算出样品中每个相的质量分数。

计算结晶化度

结晶度即结晶的完整程度，结晶完整的晶体，晶粒较大，内部质点的排列比较规则，衍射线强、尖锐且对称，衍射峰的半高宽接近仪器测量的宽度，结晶度差的晶体，往往是晶粒过于细小，晶体中有位错等缺陷，使衍射线峰形宽而弥散。结晶度越差，衍射能力越弱，衍射峰越宽，直到消失在背景之中。

X 射线总的散射强度，或者说，除康普顿散射外的相干散射强度不管晶态和非晶态的数量比如何，**总是一个常数**。因此，从 100%的非晶态标样或 100%的晶体标样着手，用以下的一个计算公式都可以求得**结晶度**：

$$\text{结晶度} = \frac{1 - \text{全部非晶峰的强度}}{100\% \text{完全非晶态标样的散射强度}} \times 100\%$$

$$\text{结晶度} = \frac{\text{试样全部晶体衍射峰的强度}}{100\% \text{完全晶态标样的衍射强度}} \times 100\%$$

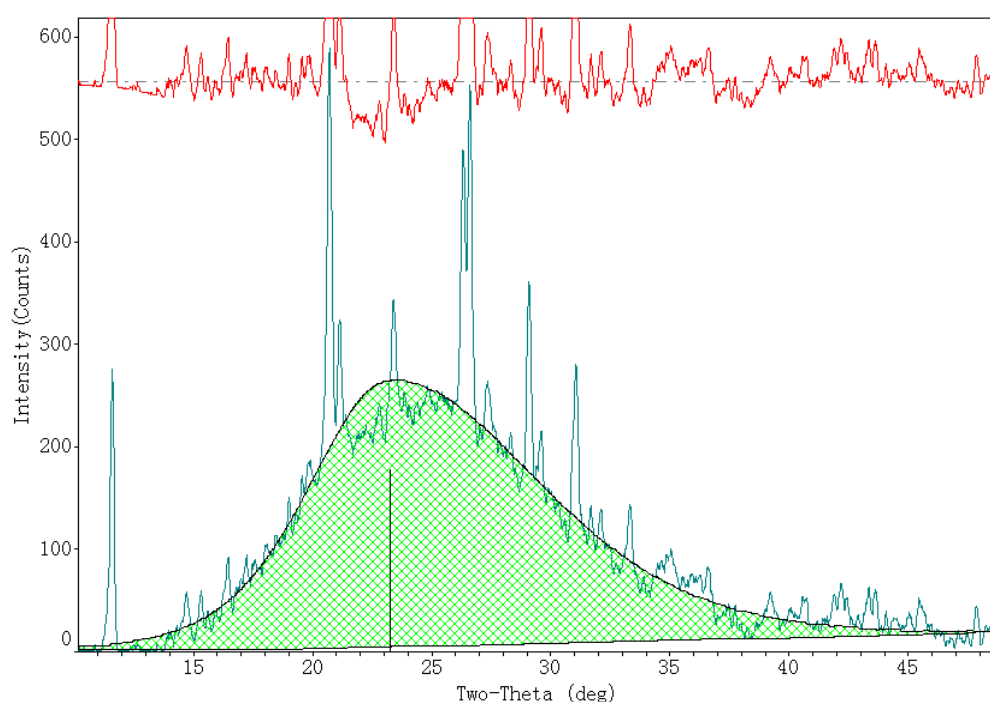
Jade 认为，不需要标样，**由一个样品就能计算出结晶度来**，采用了一个简单的计算公式：

$$\text{结晶度} = \frac{\text{衍射峰强度}}{\text{总强度}} \times 100\%$$

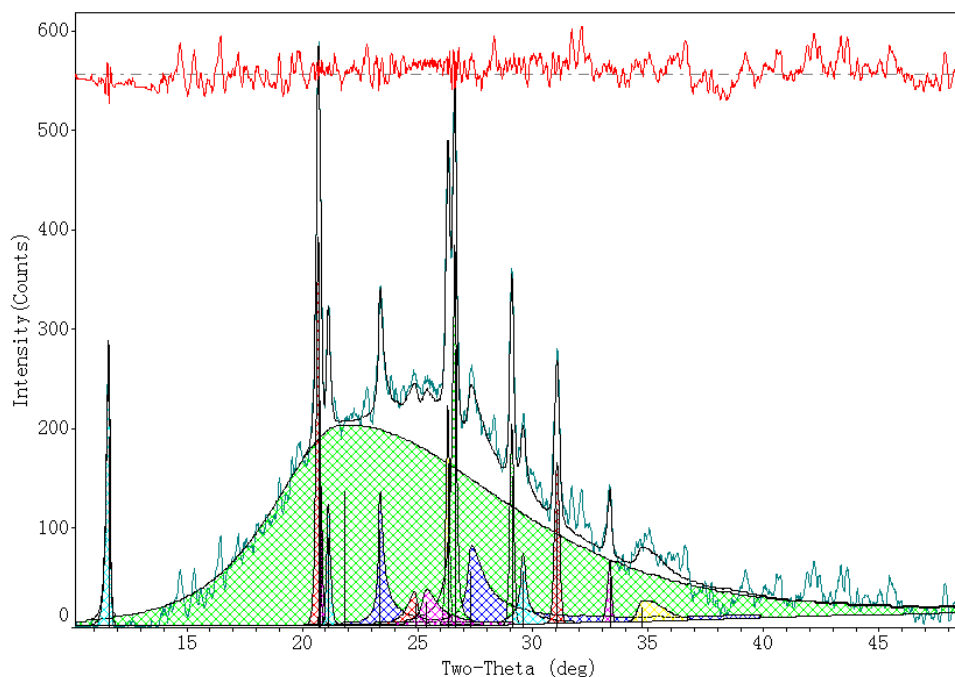
例如，一个样品的衍射谱中，晶体部分的衍射强度加上非晶体的散射强度之和为 100，而所有衍射峰的强度之和为 75，那么结晶度为 75%。这显然是一个不精确的近似，可 X 射线强度计算出来的量哪个不是近似呢？甚至有人说过，自己计算出来的结果自己都不相信呢。

结晶度的计算过程如下：

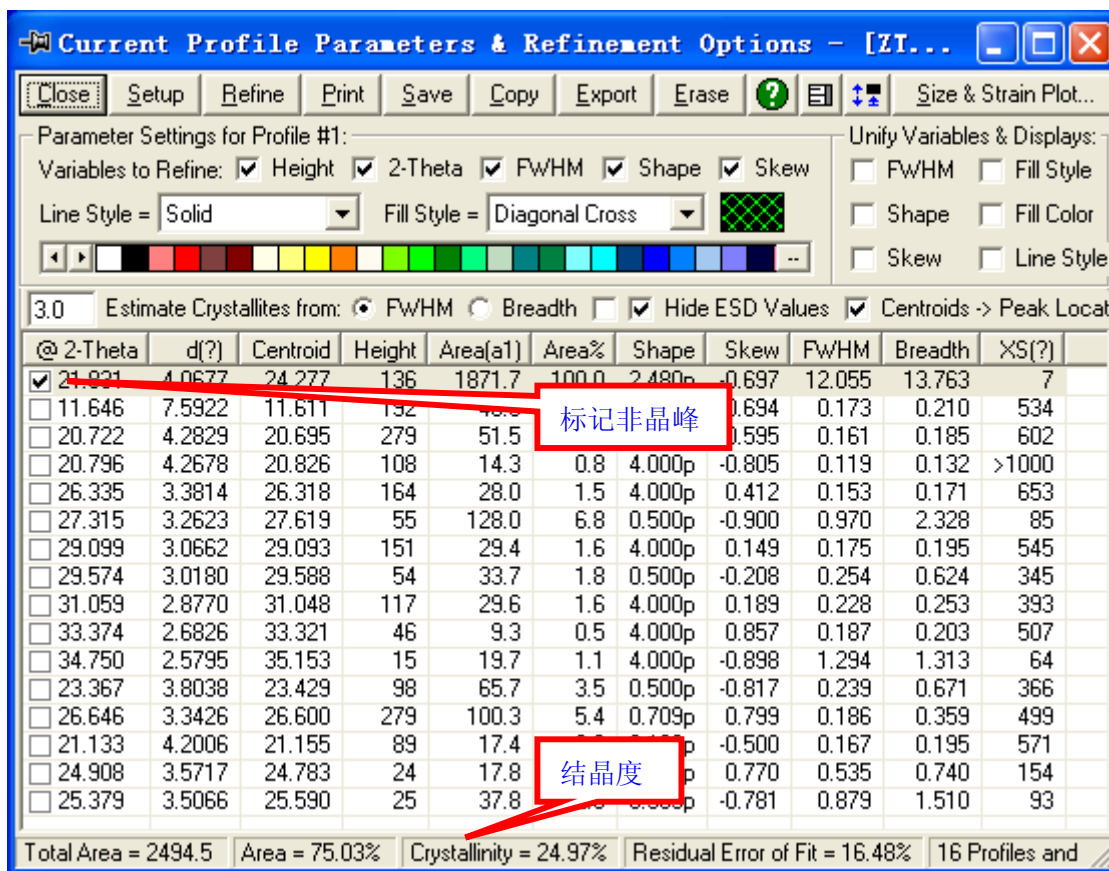
- (1) 打开一个文件
- (2) 对图谱进行平滑
- (3) 对整个图进行拟合；此时，只拟合出非晶峰的强度。



(4) 选择衍射峰，进行手动拟合，直至全部拟合完成。在拟合过程中，衍射峰可以逐个地加入拟合，非晶峰强度会自动调整。



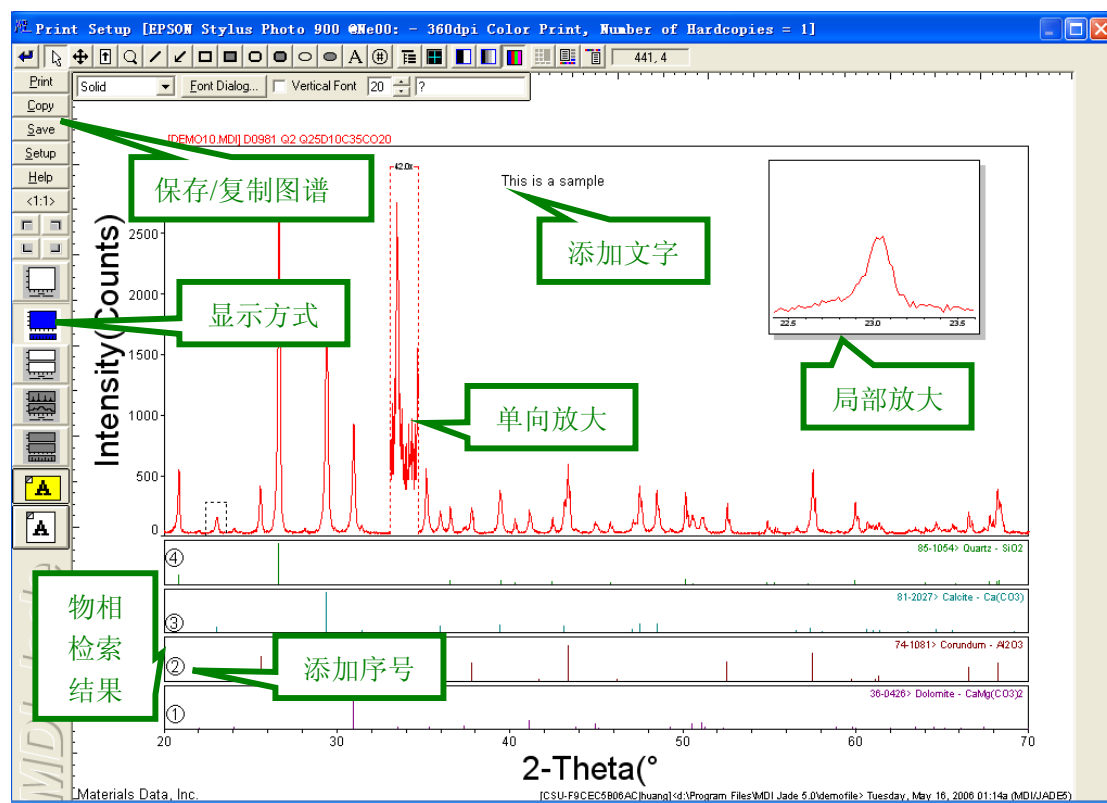
(5) 选择菜单“Report-Peak Profile Report”打开对话框，观察结晶度数据



打印预览

打印预览是 Jade 中很有特色、功能强度的一个图片、文字编辑窗口。

在主窗口中用鼠标右键单击打印机按钮，出现打印预览窗口：



Print: 打印图谱。

Copy: 以矢量图或 bmp 格式复制到剪贴板，这是直接将图片复制到 Word 的方式。其中矢量图比 bmp 图更清晰一些。

Save: 以 bmp.jpg (Jade 6) 方式保存图片文件。

Setup: 设置图谱显示的各种参数。参数设置较多，包括图片大小，字体等等。

垂直放大: 选择窗口左上角左起第四个按钮，然后，在需要垂直放大的局部向上拉伸，局部被垂直放大，放大后显示放大倍数。

局部放大: 选择放大镜按钮，然后按 Ctrl 键，选择要放大的局部，在适当在空白位置画出放大框，局部被放大到填充此框。

文字添加: 选择“A”按钮，可在图片上任意位置书写文字，注意，Jade 不支持汉字显示，只能显示英文字符。

数字序号添加: 选择“#”按钮，可在任意位置点击，序号按 1 开始排列。

显示方式选择: 窗口左边有四个方块形的按钮，点击其中一个，会有不同的显示方式出现，上图中显示的是测量谱线与标准谱线（物相检索结果）分开显示。一个图谱如果测量范围很宽，可以选择分段显示。

显示颜色: 在窗口顶部的一组按钮中，有三种不同的显示颜色选择，作为一般图片保存时，可选择多色显示，如果是需要插入到论文中，最好选择黑白显示更加清晰。

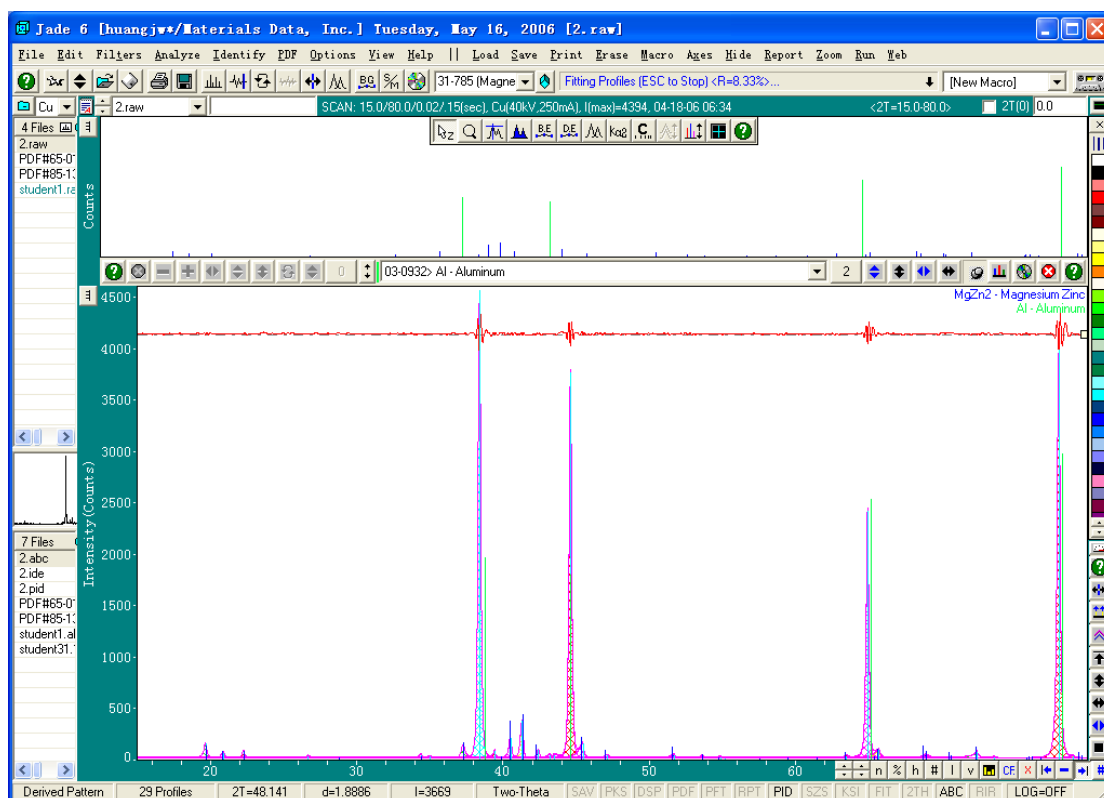
图谱拟合

衍射峰一般都可以用一种“钟罩函数”来表示，拟合的意义就是把测量的衍射曲线表示为一种函数形式。在作“点阵常数精确测量”、“晶粒尺寸和微观应变测量”和“残余应力测量”等工作前都要经过“扣背景”——图形拟合的步骤。常用工具栏中的拟合命令将全谱拟合，但有时因为窗口中峰太多，计算受阻而不能进行，此时，需要用到手工拟合按钮。

手工拟合：有选择性地拟合一个或选定的几个峰，其它未被选定的峰不作处理。单击此按钮，在需要拟合的峰上单击，作出选定，依次选定所有需要拟合的峰后，再次单击此按钮，开始拟合。如果要取消一个峰的拟合，在该峰上用鼠标右键单击。

拟合操作步骤：

- (1) 打开一个文件，进行物相检索；
- (2) 扣除背景，一般同时要扣除 $K\alpha_2$ ；
- (3) 作一次图谱平滑，使谱线变得光滑一些，便于精确拟合；
- (4) 点击常用工具栏中的“拟合”，软件开始作“全谱拟合”；

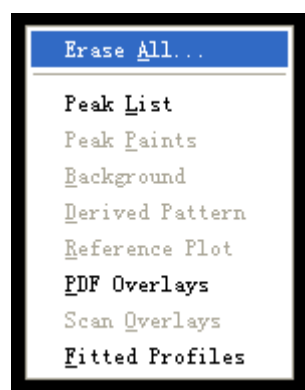


拟合是一个复杂的数学计算过程，需要较长的时间，在拟合过程中，放大窗口上部出现一条红线，红线的光滑度表示了拟合的好坏，如果红线出现很大的起伏，说明拟合得不好，需要进一步拟合，可以重新点击“拟合”按钮重新拟合一次。在菜单栏的下面显示了拟合的进程，其中 $R=\dots\dots$ ，表示了拟合的误差， R 值越小，表示拟合得越好，一般情况下，全谱拟合的 R 值可以达到 5%。

拟合过程中，有时因为窗口中的峰数太多，拟合进行不下去，会出现“Too Many Profiles in Zoom Windows”



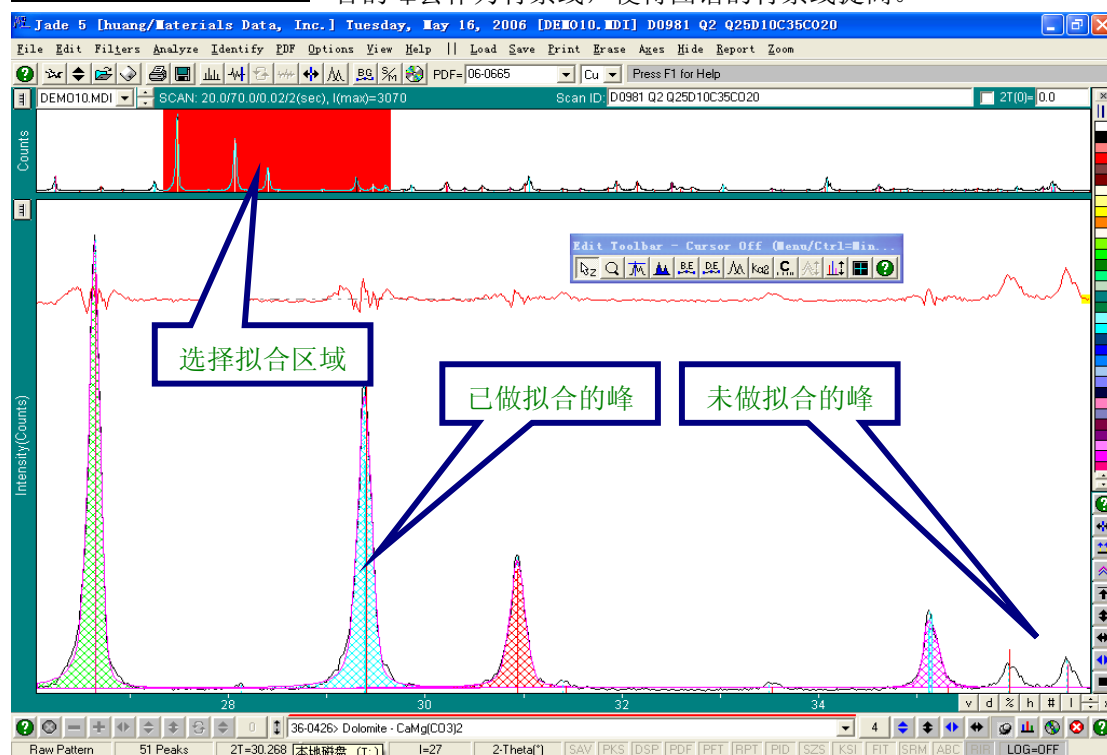
Window!”的提示，此时，需要缩小角度范围，或者进行**人工拟合**。



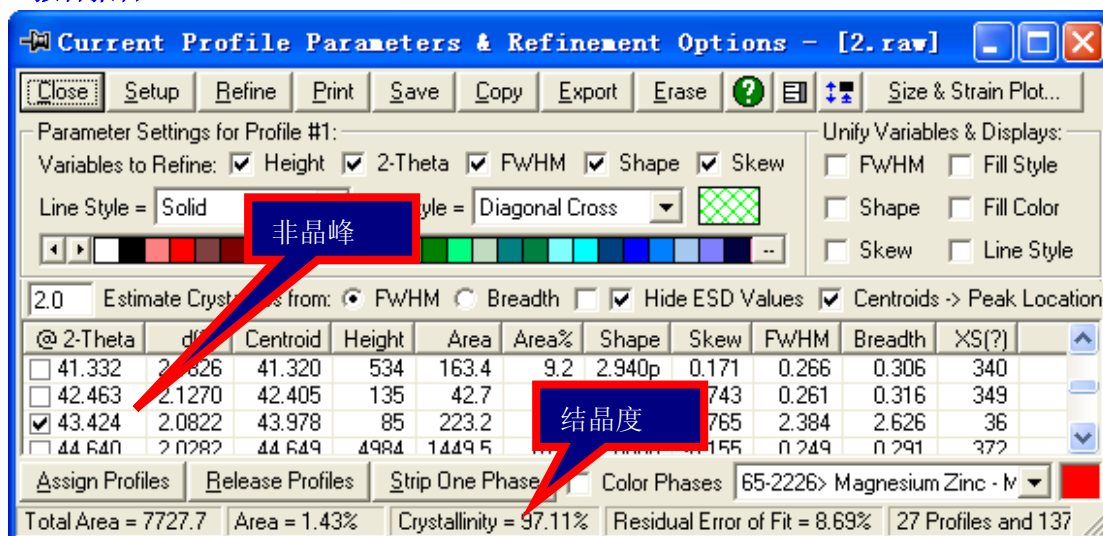
要进行人工拟合前，先用鼠标右键点击放大窗口的空白位置，弹出一个**删除菜单**：可以有选择地删除“**Fitted Profiles**”，即删除已做的拟合，然后，再选择手动工具栏中的“拟合”按钮。对部分峰进行选择。

选峰的方法是：在峰下用鼠标左键单击，表示选定一个峰，用右键单击，表示取消这个峰。当选择好要拟合的峰以后，再次单击手动工具栏中的“拟合”按钮，开始拟合。

这种有选择的拟合会提高拟合误差 R ，这是可以理解的，因为此时有部分峰没有参与拟合而进入了误差，另外，那些没有参与拟合的峰会作为背景线，使得图谱的背景线提高。



拟合报告



制作仪器半高宽校正曲线

在一些需要仪器半高宽计算的处理前，必须设置好仪器的半高宽，Jade 使用标准样品来制作一条随衍射角变化的半高宽曲线，当该曲线制作完成后，保存到参数文件中，以后测量所有的样品都使用该曲线所表示的半高宽作为仪器宽度。

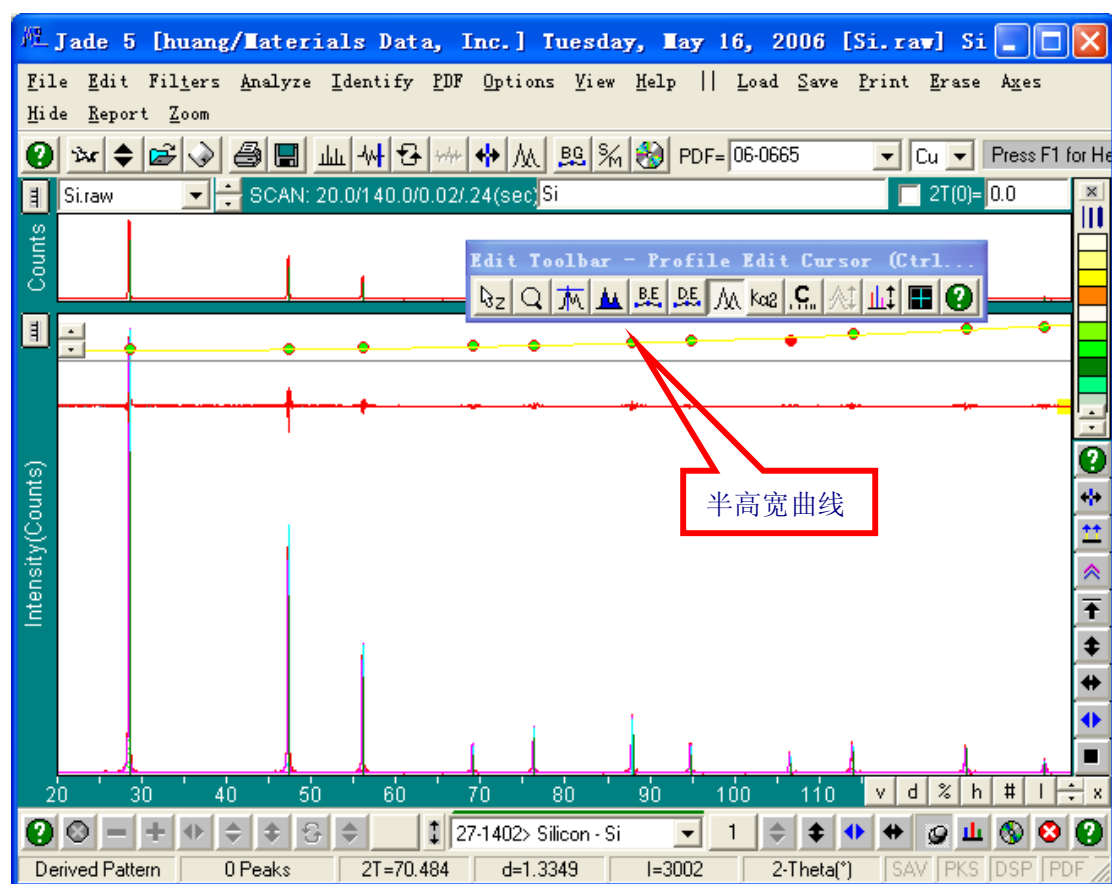
标准样品必须是无晶粒细化、无应力（宏观应力或微观应力）、无畸变的完全退火态样品，一般采用 NIST-LaB6，Silicon-640 作为标准样品。

下面以完全退火态 Si 粉作为标样，解释半高宽曲线的制作方法。

第一步：取结晶完整无应力的粗晶 Si 粉，在 300℃退火 24 小时。

第二步：测量标准样品的衍射曲线，读入 Jade。

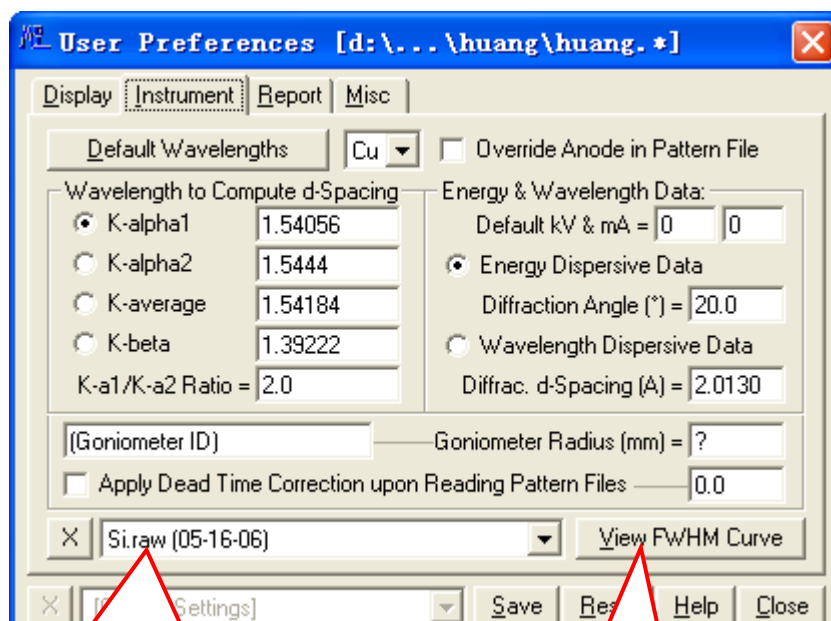
第三步：寻峰、检索物相、扣除背景和 $K\alpha_2$ ，平滑、作谱拟合。



第四步：显示半高宽曲线。点击菜单“Analyze”→“FWHM Curve Plot”，在窗口中显示半峰宽校正曲线。

第五步：保存并高宽曲线。然后选择菜单“File”→“Save”→“FWHM Curve of Peaks”。

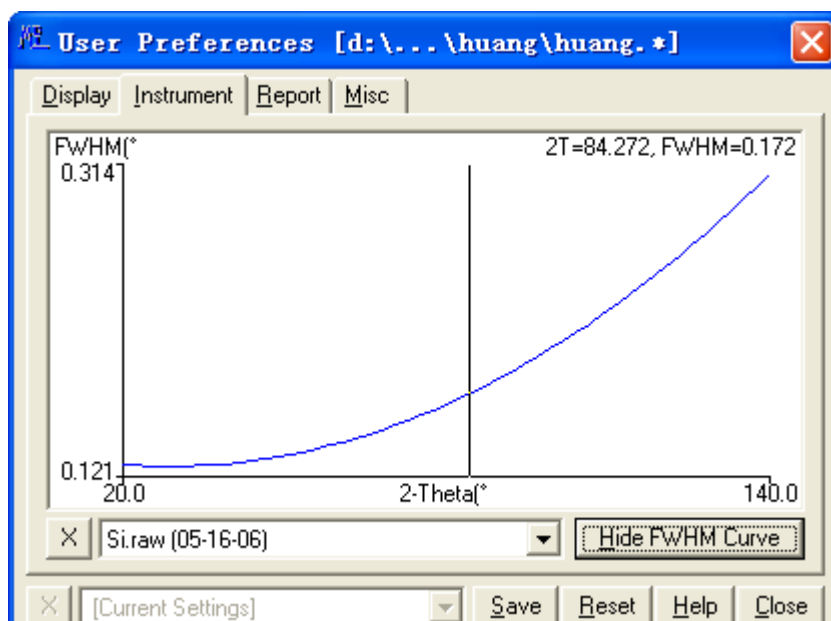
第六步：定制仪器半高宽曲线。选择菜单“Edit”→“Preferences”



选择刚保存的半高宽曲线名称，然后按 Save 就定制了仪器宽度曲线

查看刚保存的仪器宽度曲线

若查看仪器的半高宽随角度的变化曲线，可点击“**View FWHM Curve**”，则显示曲线图。



如果仪器作过大的改动，或改变仪器的狭缝，需要重新测量半高宽曲线。

计算晶粒大小及微观应变

由于粉末多晶衍射仪使用的是多晶（粉末）样品，因此，其衍射谱不是由一条一条的衍射线组成，而是由具有一定宽度的衍射峰组成，每个衍射峰下面都包含了一定的面积。如果把衍射峰简单地看作是一个三角形，那么峰的面积等于峰高乘以一半高处的宽度。这个半高处的高度有个专门名词，称为“**半高宽**”，英文写法是 **FWHM**。如果采用的实验条件完全一样，那么，测量不同样品在相同衍射角的衍射峰的 **FWHM** 应当是相同的。这种由实验条件决定的衍射峰宽度称为“**仪器宽度**”。仪器宽度并不是一个常数，它随衍射角有变化。一般随衍射角变化表示为**抛物线**形。

有些情况下，我们会发现衍射峰变得比常规的要宽，为什么呢？有多种因素引起这种峰形变宽。这里主要讲的有两种，即由于**样品的晶粒比常规样品的晶粒小**（对合金样品，严格地称为**亚晶粒**大小），导致倒易球大，使衍射峰加宽了，另一种主要因素是由于材料被加工或热冷循环等，在**晶粒内部产生了微观的应变**。之所以称为微观应变，是因为这种应变在一个晶粒内部存在与宏观尺度上的应变对应。大尺度上的应变称为宏观应变，需要采用其它方法来测量。当然，还有因为晶内的位错、孪晶等因素造成的线形变宽和线形不对称，不在此这里研究。

这样，我们知道了仪器本来有个线形宽，由于晶块细化和微观应变的原因会导致线形更宽。我们要计算晶粒尺寸或微观应变，首先**第一步应当从测量的宽度中扣除仪器的宽度**，得到晶粒细化或微观应变引起的**真实加宽**。但是，这种线形加宽效应不是简单的机械叠加，而是它们形成的**卷积**。所以，我们得到一个样品的衍射谱以后，首先要做的是从中**解卷积**，得到样品因为晶粒细化或微观应变引起的加宽 **FW (S)**。这个解卷积的过程非常复杂。但是，因为我们在前面做了半高宽修正曲线，并已保存了下来，解卷积的过程，Jade 按下列公式进行计算。

$$FW(S)^D = FWHM^D - FW(I)^D$$

式中 **D** 称为**反卷积参数**，可以定义为 **1-2 之间的值**。一般情况下，衍射峰图形可以用**柯西函数**或**高斯函数**来表示，或者是它们二者的**混合函数**。如果峰形更接近于**高斯函数**，设为 **2**，如果更接近于**柯西函数**，则取 **D=1**。另外，当半高宽用积分宽度代替时，则应取 D 值为 1。D 的取值大小影响实验结果的单值，但不影响系列样品的规律性。

因为晶粒细化和微观应变都产生相同的结果，那么我们必须分三种情况来说明如何分析。

（1）如果样品为退火粉末，则无应变存在，衍射线的宽化完全由晶粒比常规样品的小而产生。这时可用谢乐方程来计算晶粒的大小。

$$Size = \frac{K\lambda}{FW(S) * \cos(\theta)}$$

式中 Size 表示晶块尺寸 (nm)，K 为常数，一般取 K=1，λ 是 X 射线的波长(nm)，FW (S) 是试样宽化(Rad)，θ 则是衍射角(Rad)。

计算晶块尺寸时，一般采用低角度的衍射线，如果晶块尺寸较大，可用较高衍射角的衍射线来代替。晶粒尺寸在 30nm 左右时，计算结果较为准确，此式适用范围为 **1-100nm**。超过 100nm 的晶块尺寸不能使用此式来计算，可以通过其它的照相方法计算。

（2）如果样品为合金块状样品，本来结晶完整，而且加工过程中无破碎，则线形的宽化完全由微观应变引起。

$$\text{Strain}(\frac{\Delta d}{d}) = \frac{FW(S)}{4 \tan(\theta)}$$

式中 Strain 表示微观应变，它是应变变量对面间距的比值，用百分数表示。

(3) 如果样品中同时存在以上两种因素，需要同时计算晶粒尺寸和微观应变。情况就复杂了，因为这两种线形加宽效应也不是简单的机械叠加，而是它们形成的卷积。使用与前面解卷积类似的公式解出两种因素的大小。由于同时要求出两个未知数，因此靠一条谱线不能完成。一般使用 **Hall 方法**：测量二个以上的衍射峰的半高宽 FW (S)，由于晶块尺寸与晶面指数有关，所以要选择同一方向衍射面，如 (111) 和 (222)，或 (200) 和 (400)。以 $\frac{\sin(\theta)}{\lambda}$

为横坐标，作 $\frac{FW(S) * \cos(\theta)}{\lambda} - \frac{\sin(\theta)}{\lambda}$ 图，用最小二乘法作直线拟合，直线的斜率为微观应变的两倍，直线在纵坐标上的截距即为晶块尺寸的倒数。

我们已经知道原理了，下面我们开始讲解操作过程：

(1) 以慢速度，最好是步进扫描方式测量样品的两个以上的衍射峰（最好是同一方面的二级衍射）。

(2) 读入 Jade，进行物相检索、扣除景和 K α 2、平滑，全谱拟合。

(3) 选择菜单“Report-Size & Strain Plot”命令，显示计算对话框。



(4) 根据样品的实际情况在 Size only, Strain Only, Size/strain 三种情况下选择一种情况。

(5) 调整 D 值。

(6) 查看仪器半高宽校正曲线是否正确。

(7) 保存，其中 Save 保存当前图片，Export 保存文本格式的计算结果。

使用说明：

使用这种方法计算的是平均晶粒尺寸，这是因为实际上，不同晶面的尺寸是不同的，计算结

果是各衍射方向晶粒度的大小。如果需要计算单一晶面的晶粒尺寸，可以使用窗口中的“**计算峰面积**”命令，显示直观。

如果要分别计算多个晶面的晶粒尺寸，则在上面的拟合完成后，选择菜单“**Report-Peak Profile Report**”命令，在打开的列表中显示了各晶面的晶粒尺寸（XS）。

Hall 方法是一种近似函数法，这些函数就是 e^{-ax^2} 、 $\frac{1}{1+ax^2}$ 、 $\frac{1}{(1+ax^2)^2}$ 的组合，不同的

组合对应了不同的 D 值，D 值到底应当取多大，是谁也不知道的，只有凭经验来取值，一

般情况下，通常取 $\frac{1}{1+ax^2}$ 、 $\frac{1}{(1+ax^2)^2}$ 的组合。作者曾按三种不同卷积函数组合计算了一

组加工态合金样品的亚晶块尺寸和微观应变数据。发现它们是有较大差异的。但总的规律没有不同。

样品名	半高宽 1	半高宽 2	组合 1		组合 2		组合 3		平均	
			晶粒尺寸(nm)	微观应变	晶粒尺寸(nm)	微观应变	晶粒尺寸(nm)	微观应变	晶粒尺寸(nm)	微观应变
1-1	0.199	0.371	113.9536	0.0916	195.9855	0.1277	158.7912	1.0883	156.2434	0.4359
1-2	0.211	0.375	90.6067	0.0869	132.3290	0.1417	110.0600	1.1052	110.9986	0.4446
2-1	0.184	0.373	222.6750	0.1000	693.0338	0.1099	512.3432	1.0968	476.0173	0.4356
2-2	0.189	0.369	154.7003	0.0956	341.3761	0.1159	265.1053	1.0799	253.7272	0.4304
3-1	0.196	0.352	108.6920	0.0819	169.7103	0.1241	138.3940	1.0078	138.9321	0.4046
3-2	0.197	0.364	114.3239	0.0886	192.8584	0.1253	155.5487	1.0587	154.2437	0.4242
4-1	0.185	0.359	162.3217	0.0919	360.7296	0.1111	276.4588	1.0375	266.5034	0.4135
4-2	0.194	0.367	126.8964	0.0919	235.1226	0.1218	184.9637	1.0714	182.3276	0.4284
5-1	0.198	0.379	124.3676	0.0967	235.4637	0.1265	186.3562	1.1221	182.0625	0.4484
5-2	0.210	0.386	97.2854	0.0943	154.5340	0.1405	126.5458	1.1516	126.1217	0.4621
6-1	0.196	0.398	166.9377	0.1083	433.6488	0.1241	326.6098	1.2021	309.0655	0.4782
6-2	0.198	0.398	151.5527	0.1074	360.9569	0.1265	276.3212	1.2021	262.9436	0.4786
7-1	0.178	0.349	202.0796	0.0896	525.8895	0.1027	394.7144	0.9950	374.2278	0.3958
7-2	0.178	0.346	191.1997	0.0880	467.9151	0.1027	352.4236	0.9823	337.1795	0.3910

（衍射角 $2\theta_1=44.662$ ，半高宽度 $1=0.109$ ，衍射角 $2\theta_2=98.913$ ，半高宽度 $2=0.147$ ）

角度校正曲线的制作

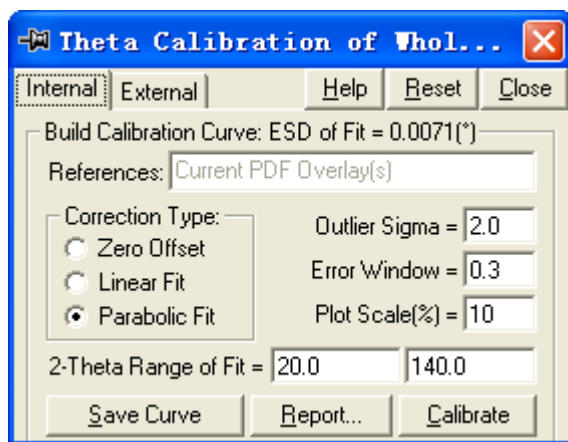
在一些需要精确角度的计算处理（如[点阵常数的精确测定](#)）前，必须设置好仪器的[角度系统误差](#)，Jade 使用标准样品来制作一条随衍射角变化的[角度校正曲线](#)。当该曲线制作完成后，保存到参数文件中，以后测量所有的样品都使用该曲线[消除仪器的系统误差](#)。

标准样品必须是无晶粒细化、无应力（宏观应力或微观应力）、无畸变的完全退火态样品，一般采用 NIST-LaB6，Silicon-640 作为标准样品。

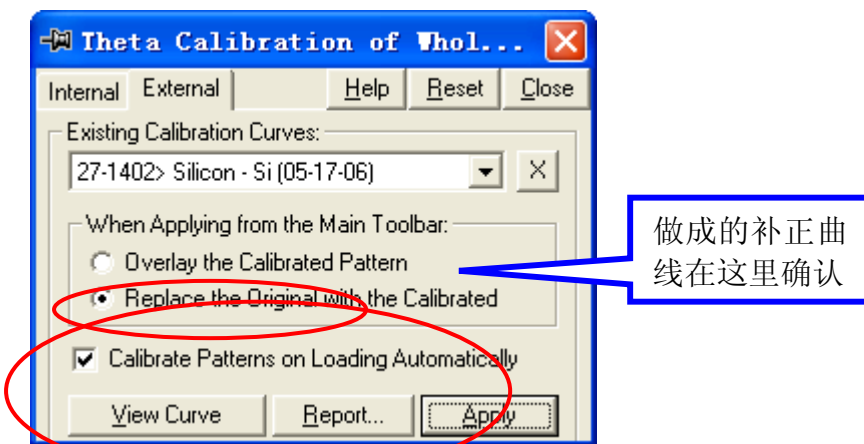
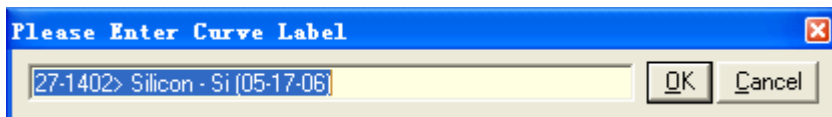
第一步：与半高宽校正曲线一样准备标准样品，并测量全谱（可共用一个文件）。

第二步：物相检索、扣背景和 $K\alpha_2$ 、平滑、全谱拟合。

第三步：选择菜单“Analyze-Theta Calibration F5”命令，打开对话框：



单击“Save Curve”命令，将当前角度校正曲线保存起来。



选中“Calibrate Patterns on Loading Automatically”，在新图谱调入时自动作角度校正。

计算点阵常数

晶胞的点阵常数与很多因素有关。例如，在对一种合金的物相检索时，可能会发现，很难精确地将衍射谱与 PDF 卡片标准谱对应起来。角度位置上总有那么一点点差异，这是为什么呢？因为合金通常情况下都是固溶体，由于固溶体中溶入了异类原子，而这些异类原子的原子半径与基体的原子半径存在差异，从而导致了基体的晶格畸变，也就发生了基体的点阵常数扩大或缩小。另外，点阵常数还与温度有关，因为我们都知道“热胀冷缩”的道理，我们也就不难理解在微观上晶格的变大和变小了。当然，由于掺杂的原因也可以使晶格常数变化。必须指出的是，这种晶格常数变化通常是很微小的，一般反映在 10^{-2} - 10^3 nm 的数量级上。如果仪器的误差足够大或者计算的误差足够大，完全可以把这种变化掩盖或看之不见。点阵常数计算的误差来源于多方面。我们假设已完全按照“[点阵常数精确测量](#)”的要求测量出了一条衍射谱，并从此开始计算出精确的点阵常数来。

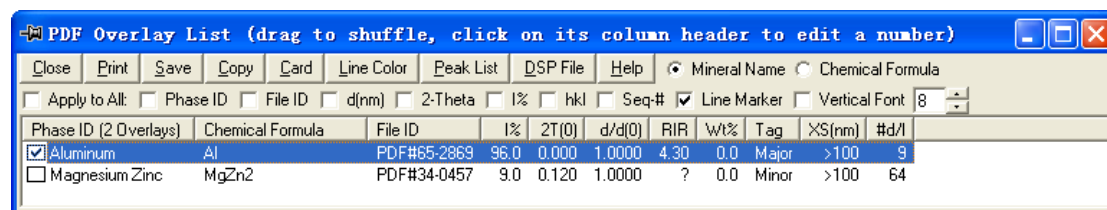
下面以某种 Al 合金为例，讲解[点阵常数的精确计算步骤](#)：

该合金为时效态，除基体外，还存在另外一种析出相。现在需要计算基体的点阵常数。

第一步：打开文件。

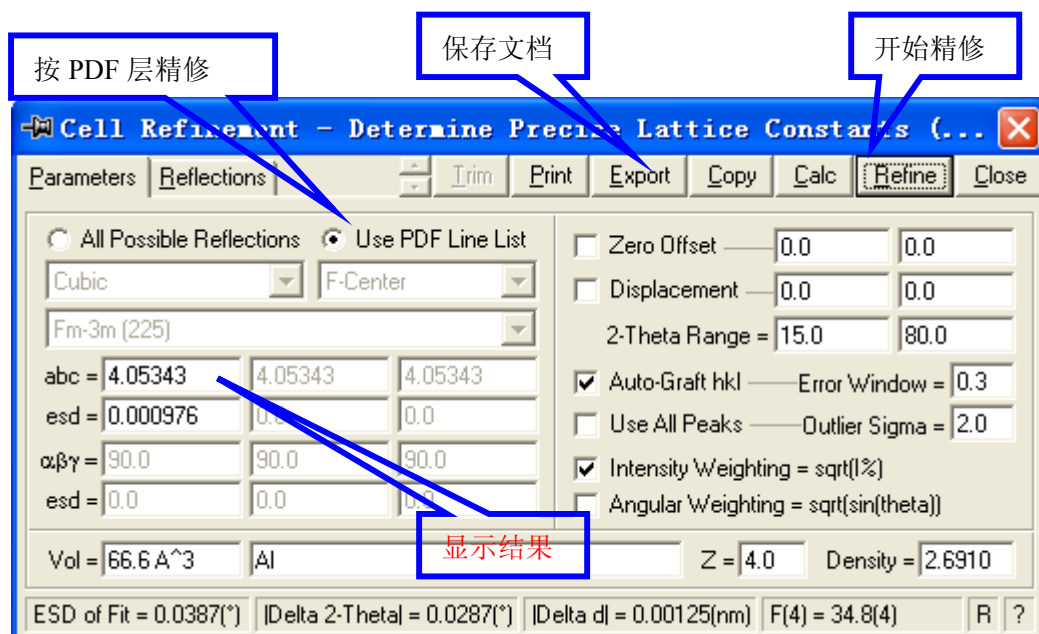
第二步：物相检索、扣背景和 $K\alpha_2$ 、平滑、全谱拟合。

因为计算的只是基体的点阵常数，因此，不需要检索出其它相，如果其它相也检索出来，应当在主窗口中暂时不标记。



方法是在主窗口中单击“PDF 卡片列表”右边的数字，打开 PDF 卡片表，去掉除 Al 外的其它物相前的对号，并将光标放在 Al 相所在的行。再关闭该列表。

第三步：选择菜单“Options-Cell Refinement”命令，打开晶胞精修对话框。



第四步：按下“Refine”按钮，Jade 自动完成精修过程，并在原先显示晶胞参数的位置显示了精修后的结果。

第五步：观察并保存结果。结果保存为纯文本文件格式，文件扩展名为.abc。

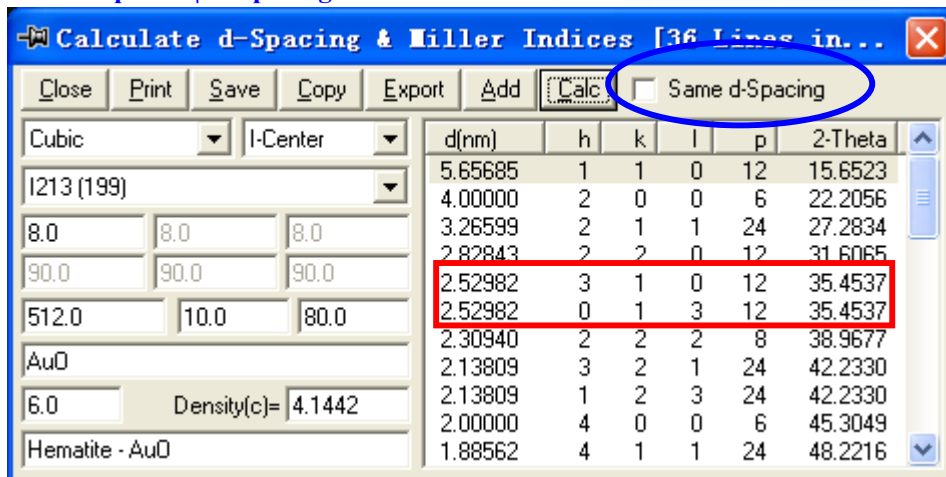
如果需要计算同一样品中其它某相的点阵常数，改变 PDF 卡片列表中的物相名称，重复上面的步骤即可。

如果测量过程中存在较大的误差，或者晶体结构发生了变化，导致晶粒常数变化非常大，此时“Refine”按钮变成灰色不可用，需要先计算晶体类型（Calc）。问题就变得复杂了。

计算已知结构的衍射谱

如果某种物相的晶体结构已知，可以通过 Jade 计算出衍射线来。这些已知条件必须包括：点阵类型、空间群、点阵常数、化学式。

菜单“Options | D-Spacing & hkl...” 打开计算已知结构的衍射谱对话框。



如果窗口中有 PDF 图层，则显示其晶胞参数并自动计算出所有可能的衍射线。

对话框中可一次显示 2000 条可能的衍射线，并将这些谱线在主窗口中显示出来。

“Same d-Spacing” 检查盒： 把相同 d 值的反射合并到一条谱线，否则以不同的谱线列出来。

数据可以保存为文本格式的文件，文件扩展名为.HKL。文件中包含有

d(nm)	hkl	p	2-Theta
6.0353	100	6	14.6652
4.2676	110	12	20.7972

有了这些数据，可以根据衍射强度公式计算出每一条谱线的强度（%）。利用其它的软件可以绘制出衍射谱来。

密度是自动计算的计算公式为： $D(g/cm^3) = W * Z / V / 0.6022169$ （W = 分子量, V = 单胞体积）。需要在对话框中输入化学公式，并输入 Z 值（一个晶胞中包含了 Z 个化学公式中表示的成分）。

计算残余应力

这里所说的残余应力也称为宏观应力。残余应力存在于宏观的尺度上，它与微观应力相对应。20 世纪初，人们就已经开始利用X射线来测定晶体的应力。后来日本成功设计出的X射线应力测定仪，对于残余应力测试技术的发展作了巨大贡献。1961 年德国的E.Mcchearauch提出了X射线应力测定的 $\sin^2 \psi$ 法，使应力测定的实际应用向前推进了一大步。X射线衍射法是一种无损性的测试方法，因此，对于测试脆性和不透明材料的残余应力是最常用的方法。它利用X射线为入射束，以晶面间距作为残余应变的度量。其基本原理是，当试样中存在残余应力时，晶面间距将发生变化，发生布拉格衍射时，产生的衍射峰也将随之移动，而且移动距离的大小与应力大小相关。根据X射线宏观残余应力测试原理，用波长 λ 的X射线，先后数次以不同的人射角照射到试样上，测出相应的衍射角 2θ ，求出 ψ 对 $\sin^2 \psi$ 的斜率 M ，便可算出应力 σ 。在使用衍射仪测量应力时，试样与探测器 $\theta - 2\theta$ 关系联动，属于固定 ψ 法。通常 $\psi = 0^\circ$ 、 15° 、 30° 、 45° 测量数次，然后作 $2\theta - \sin^2 \psi$ 的关系直线，最后按应力表达式 $\sigma = K \cdot \Delta 2\theta / \Delta \sin^2 \psi = K \cdot M$ 求出应力值。

当 $\psi = 0$ 时，与常规使用衍射仪的方法一样，将探测器放在理论算出的衍射角 2θ 处，此时入射线及衍射线相对于样品表面法线呈对称放射配置。然后使试样与探测器按 $\theta - 2\theta$ 联动。在 2θ 处附近扫描得出指定的 HKL 衍射线的图谱。

当 $\psi \neq 0$ 时，将衍射仪测角台的 $\theta - 2\theta$ 联动分开。使样品顺时针转过一个规定的 ψ 角后，使探测器仍处于 0。然后联上 $\theta - 2\theta$ 联动装置在 2θ 处附近进行扫描，得出同一条 HKL 衍射线的图谱。

1 测量数据

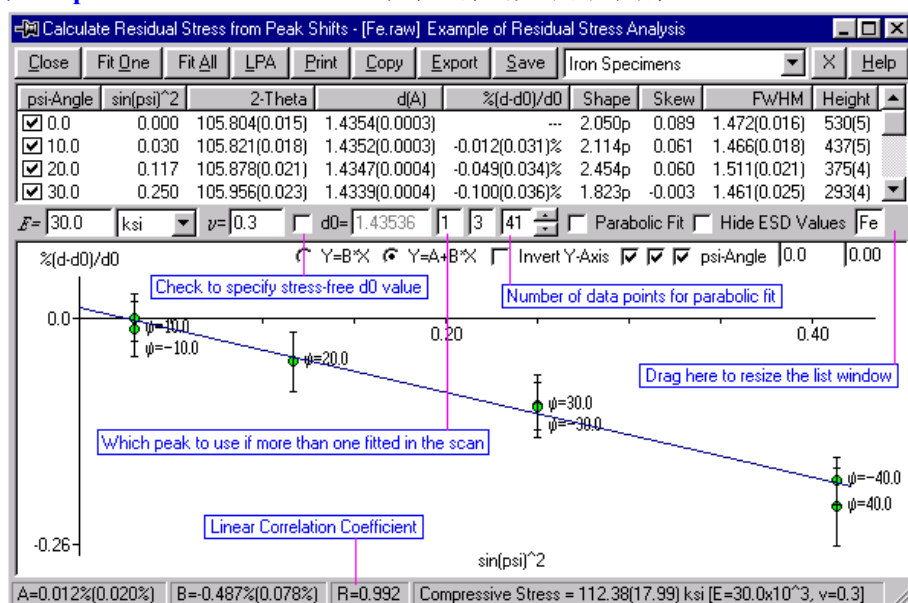
测量数据时，可以分开测量也可以用一个文件来保存多次测量。前者是用不同的文件来保存各次的测量数据，每个文件对应一个 ψ 角的测量结果。后者是在设置条件时使用一个文件，多个测量条件的方法，使不同 ψ 角的测量数据放在一个文件中（Jade6.0 以上版本适用）。

2 读入文件

如果是使用分开保存的方法，应同时读入各个文件，如果是一个文件，读入文件时，几次测量的衍射线同时显示在窗口中。

3 进入计算

选择菜单“Options-Calculate Stress”命令，弹出如下的对话框：



4 输入 ψ 角

在 Psi-Angle 下面的各行单击，稍等一会，就出现一个输入框，在每行都输入相应的 ψ 角。

5 曲线拟合

单击“Fit One”或“Fit All”就可以拟合曲线单条曲线或拟合所有的衍射线。

6 参数设置

(1) 抛物线拟合

抛物线拟合方法 (**Parabolic Fit**) 是一个选择框，如果你选择了该项，Jade 以抛物线方法来确定峰位，抛物线拟合的数据点数你要给定。当衍射峰宽化严重而且没落于背底的情况下，抛物线拟合方法是较好的选择。

如果没有选择抛物线拟合，Jade 就按数据点来拟合曲线。

(2) 选择正确的峰

在扫描范围内如果只有一个单峰，你单击“**Fit All**”按钮就能拟合全部的测量数据，但是，如果在扫描范围内有多个峰存在，你就要用光标来确定选择哪个峰作为计算应力的峰。你也可以在拟合列表中用最小二乘法排除不需要的峰。

(3) 三轴应力

三轴应力用最小二乘法按公式来计算应力。

$$\frac{(d - d_0)}{d} \% = A + B * \sin(\psi)^2$$

式中 d_0 是 ψ 角=0 时的峰位，如果测量三轴残余应力，应使 d_0 值相等，而不是使用各个方向都不相同的测量值。你可以在“ d_0 ”前的选择项中选中，并输入一个 d_0 值。测量结果的准确性与测量数据的可靠度有很大的关系。

(4) 误差

误差的大小可以参考 EDS 数据。

(5) 双轴应力

应选择公式 $Y = B * X$ 来计算。其中 $B = \text{Stress} * \frac{1 + \nu}{E}$ ， ν 是样品的泊松比， E 是样品的杨氏弹性模量。因此，图中的直线斜率为正是，表示拉应力 (tensile stress) 存在，斜率为负时，表示压应力 (compressive stress) 存在。

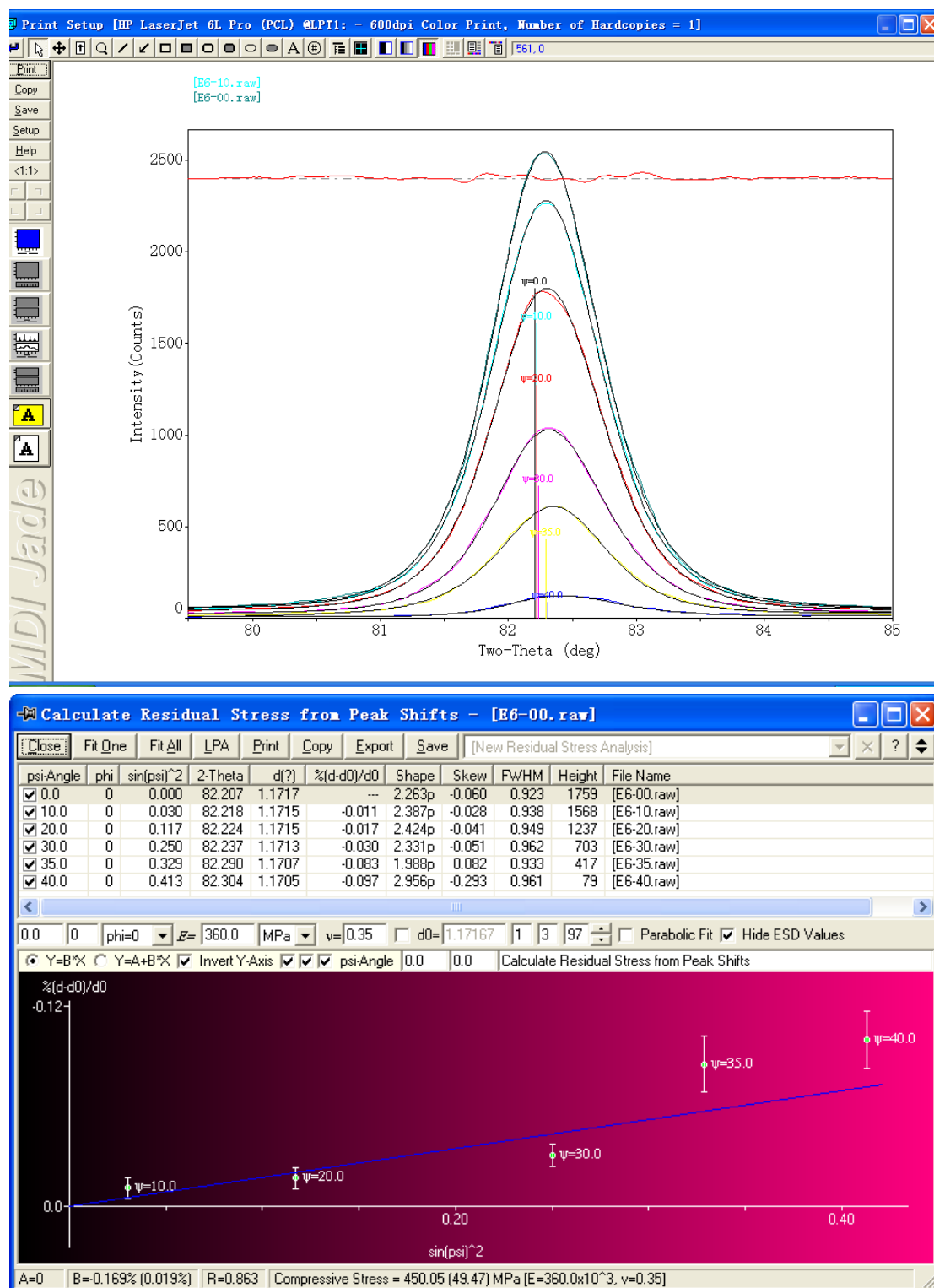
(6) LPA 修正

如果选择测量的衍射峰的衍射角非常高，而且峰形非常漫散，会**因为洛伦兹-偏振和吸收效应 (LPA) 而引起峰的偏斜**，这时，需要对数据进行“洛伦兹-偏振-吸收”效应修正。

修正公式为：

$$LPA = \frac{(1 + \cos^2 2\theta)(1 - \frac{\tan \psi}{\tan \theta})}{\sin^2 \theta}$$

在对话框中，单击“LPA”按钮，在其左上角显示一个“*”符号，表示使用了 LPA 修正，LPA 修正应在拟合之前使用。



7 结果的打印、复制和保存

Print——打印结果。

Ctrl+Print——打印结果同时打印拟合图

Copy——拟合图发送到剪贴板

Copy（右击）——拟合数据列表发送到剪贴板

Save——以图形文件(*.wmf) 格式保存结果图像

Save（右击）——以文本文件(*.ksi)格式保存结果

8 附：常见物相的弹性模量和泊松比

材料	弹性模量	泊松比	衍射仪参考衍射面
铁素体，马氏体	21-22	0.28-0.3	
奥氏体	19.6	0.28	
Al 及铝合金	7.03	0.345	
铜	12.98	0.364	
铜-镍合金	13.25	0.333	
WC	53.44	0.22	
Ti	11.57	0.321	
Ni	21.2, 19.9-22.0	0.31,0.3-0.32	
Ag	8.27	0.367	
刚玉	40.888	0.233	

9 其它问题

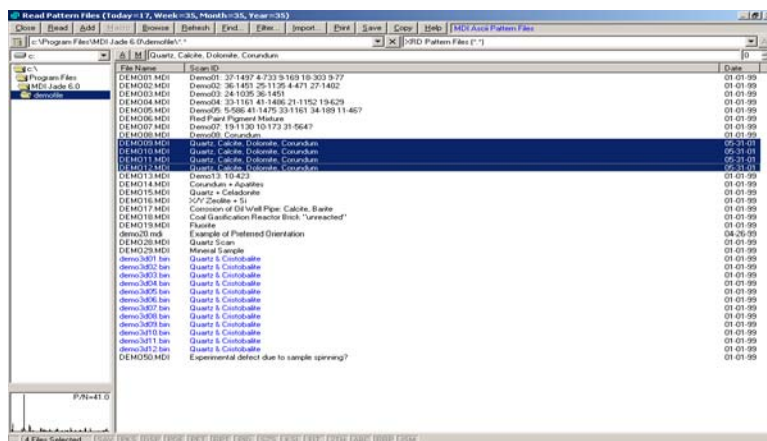
Jade 5 不能计算残余应力，也没有多谱拟合功能，但是，只要您的衍射仪是 θ ， 2θ 双驱动的，也可以做出残余应力测量来。

首先要分别测量不同 ψ 角的谱线，每个 ψ 的谱线存为一个文件。利用Jade的寻峰或拟合功能就能计算出峰位角 $2\theta_{\psi}$ 。然后按照残余应力的计算公式即可编写一个简单的残余应力计算程序计算残余应力的大小。

多谱显示

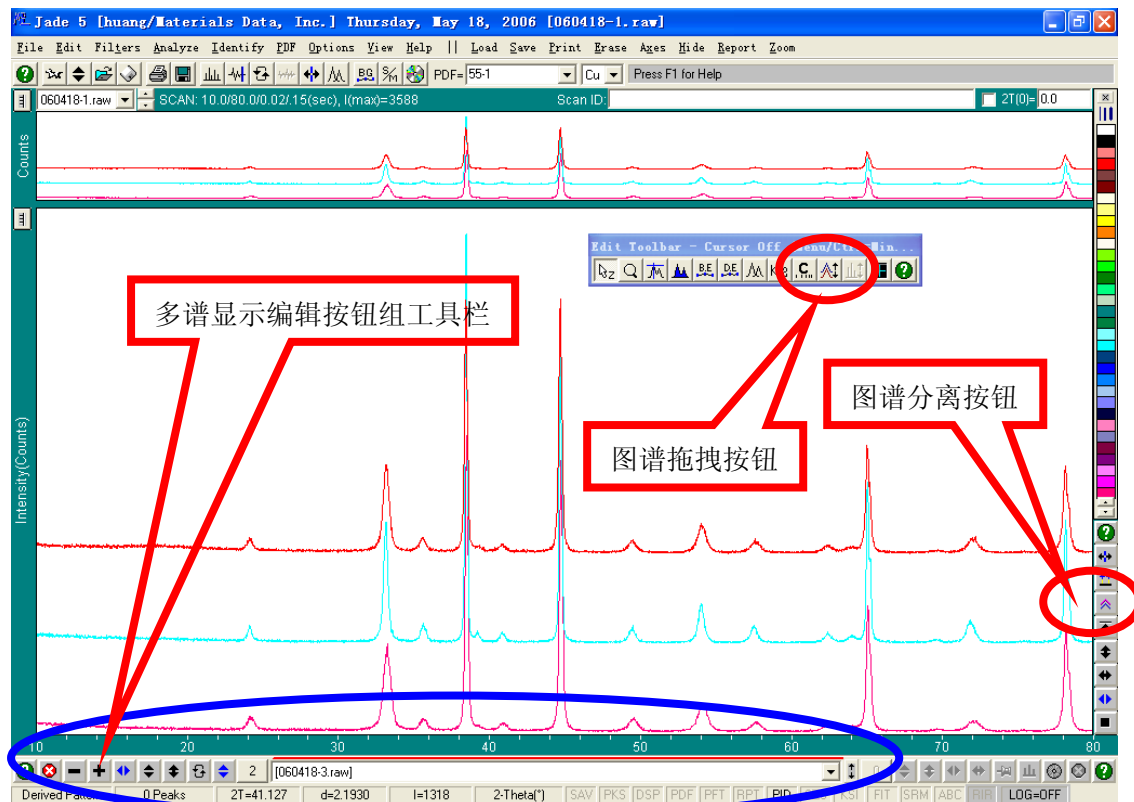
Jade 允许在窗口中同时显示多个图谱，这样便于同系列样品的结果比较。

打开文件：鼠标左键点击 ，打开文件读入对话框。



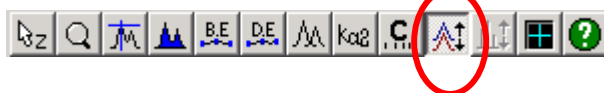
一次读入多个文件：按住 Shift 或 Ctrl 有选择性地选择要同时显示的文件，然后再单击“Read”按钮，被选中的文件同时在窗口中重叠地显示出来。

图谱分离：单击窗口右下角的  按钮，图谱开始分离，每点击一次，增加分离度。左键点击表示图象做正向偏移、右键点击做负向偏移，按下 Ctrl 代表 Reset，图象回到初始状态。



图谱相对位置的调整:

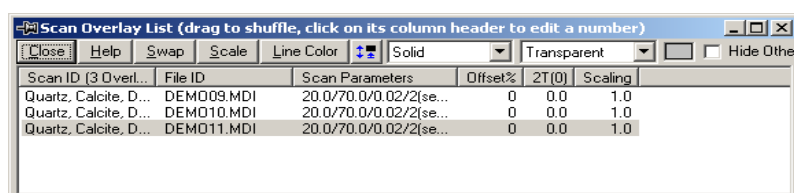
手工动具栏中的“拖拽”按钮被选择后,可以重新调整图谱的排列顺序。按下此键后,可以使鼠标对图形在纵向上任意拖拽,如果同时按下“Shift”,则可以横向移动。



当多个图谱显示在窗口中时,在窗口中出现一组新的按钮,利用它们可以完成调整图谱的相对位置,高度、左右位置、颜色设置等一应功能。



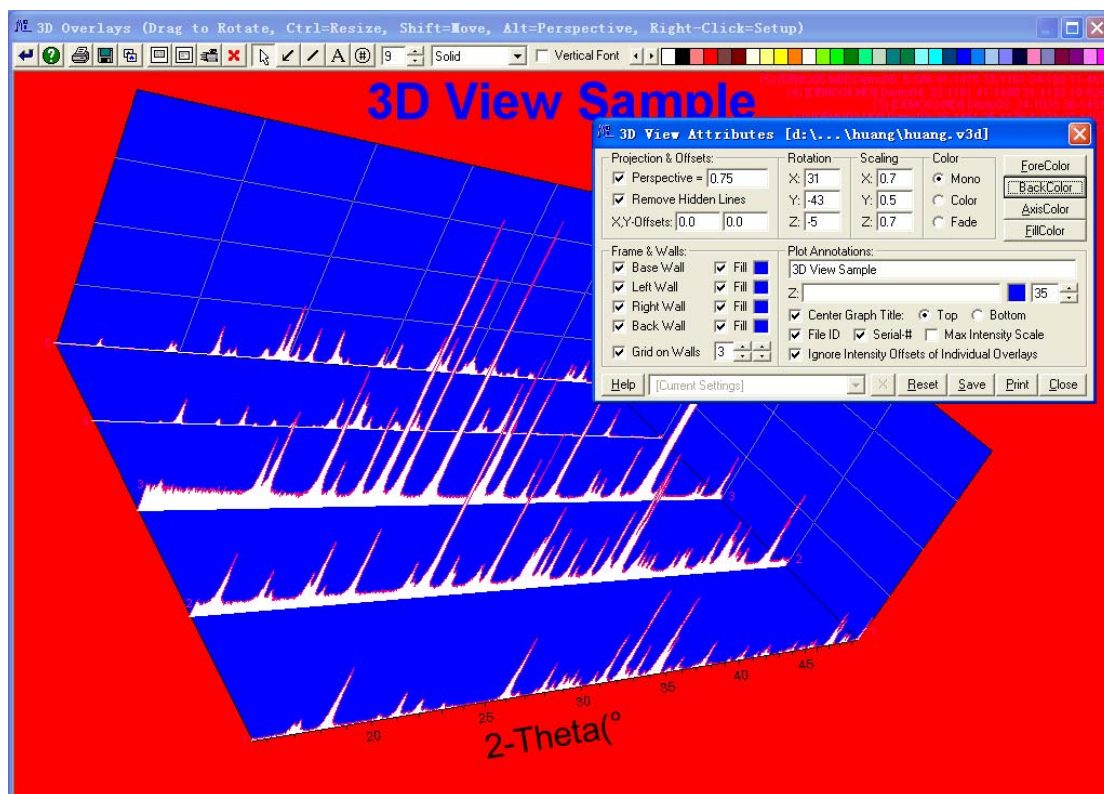
单击工具栏中的数字“3”(表示现在同时显示了三条谱线),打开图谱列表框,若选定一个文件,然后点击“Offset%”,输入10,图象之间都以纵向10%的间隔错开显示。



点击 2 θ (0), 对不同的 ID 选择不同的 2 θ 偏移量, 图象按设置的偏移量在水平方向上错开显示。

图谱显示与打印: 多谱图可采用普通的显示或打印方式。如果同时显示的谱线数大于2, 还可以采用3D显示方式。

选择菜单命令“View-Overlays in 3D”, 出现3D显示窗口, 在图上用鼠标右键点击, 出现图中所示的参数设置对话框, 可以按需要设置各种显示参数, 如前景色、背景色、墙体色等。3D图象可以保存、复制或打印。



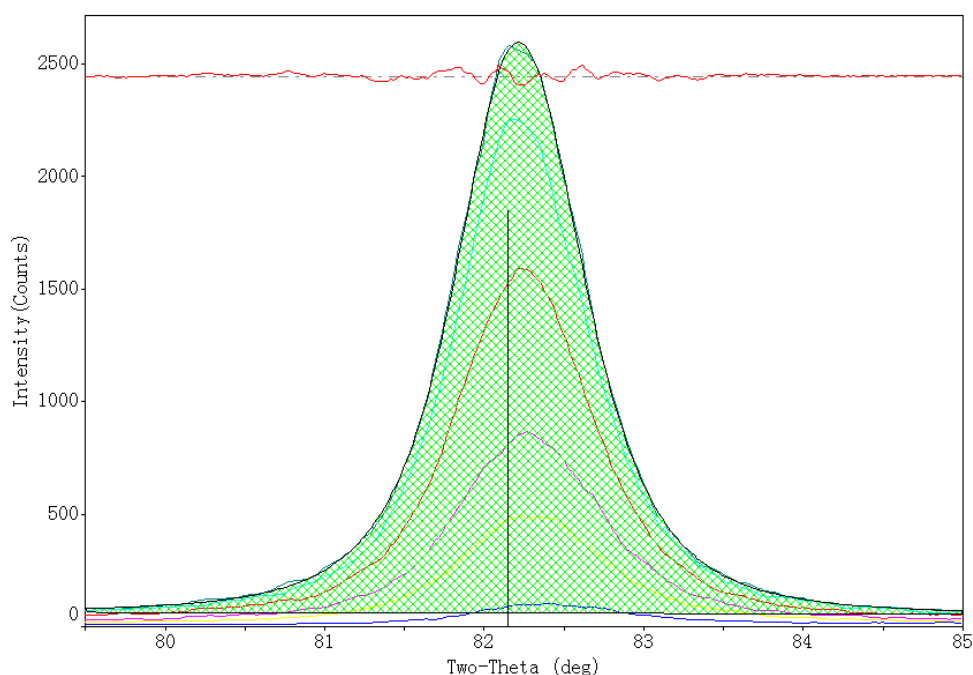
多谱拟合

在测量残余应力等问题时，需要对多个图谱进行拟合。

第一步：同时读入多个谱；

第二步：对图谱进行适当的平滑等基本处理；

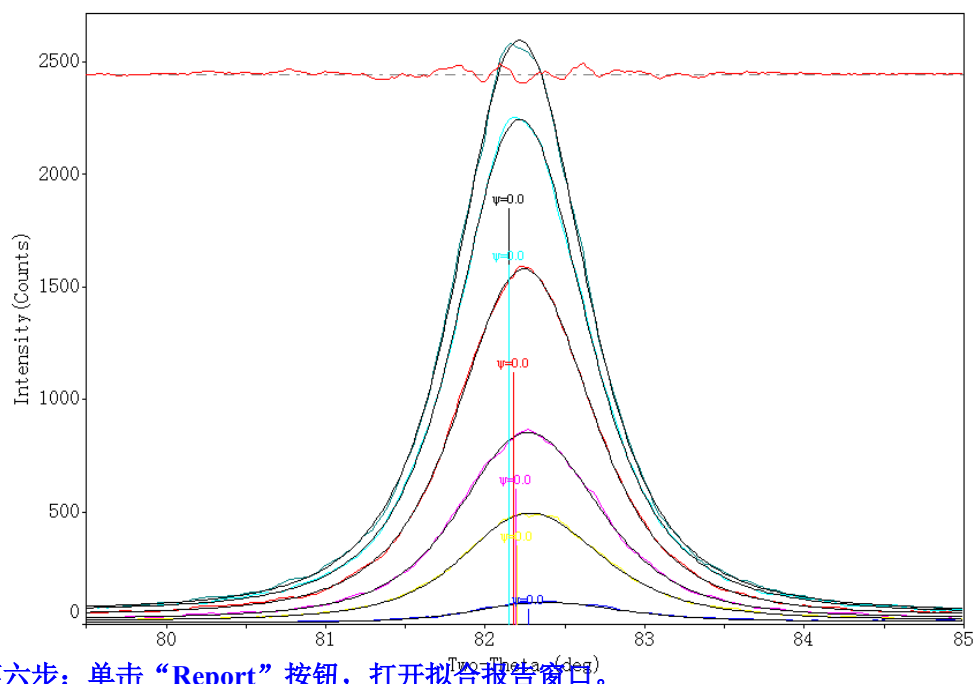
第三步：拟合第一个图谱；此图谱称之为基底，其他所有图谱的多峰分离都要依靠它的数据，



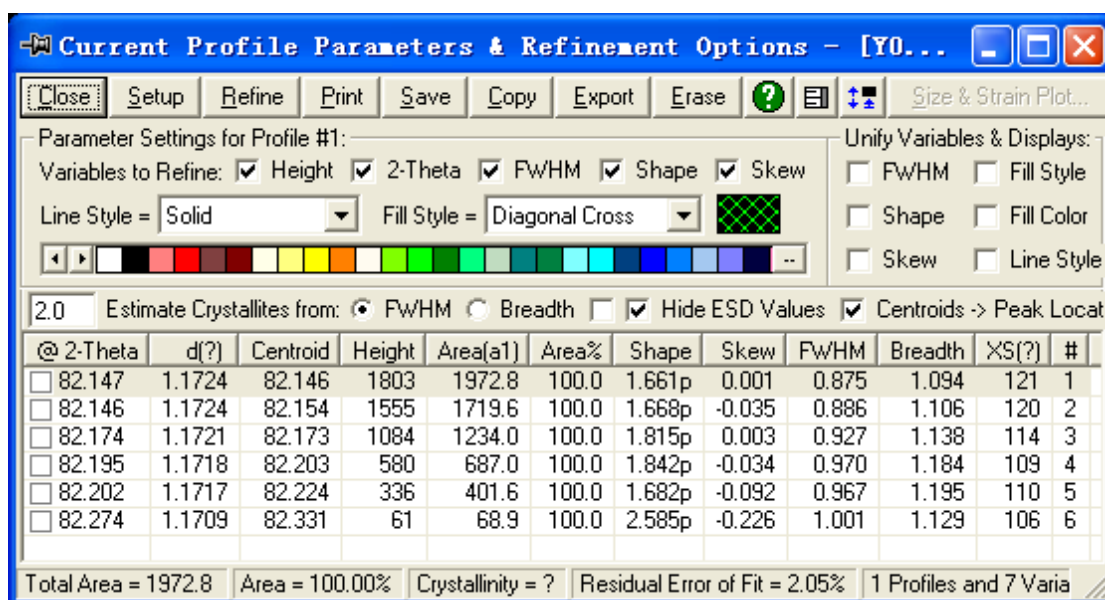
第四步：鼠标右键单击“拟合”工具命令按钮，打开对话框。



第五步：单击“Fit All Overlays”按钮，Jade 对全部图谱作拟合。



第六步：单击“Report”按钮，打开拟合报告窗口。



说明：

此功能只有在 MDI Jade 6 及其以上版本才可以使用。多谱单峰拟合也可以通过菜单命令“Options-Calculate Stress”来完成。因为残余应力计算时也需要用到拟合。

多谱拟合计算结晶度

下面是一个同时计算一个系列(三个样品)的结晶度的例子。

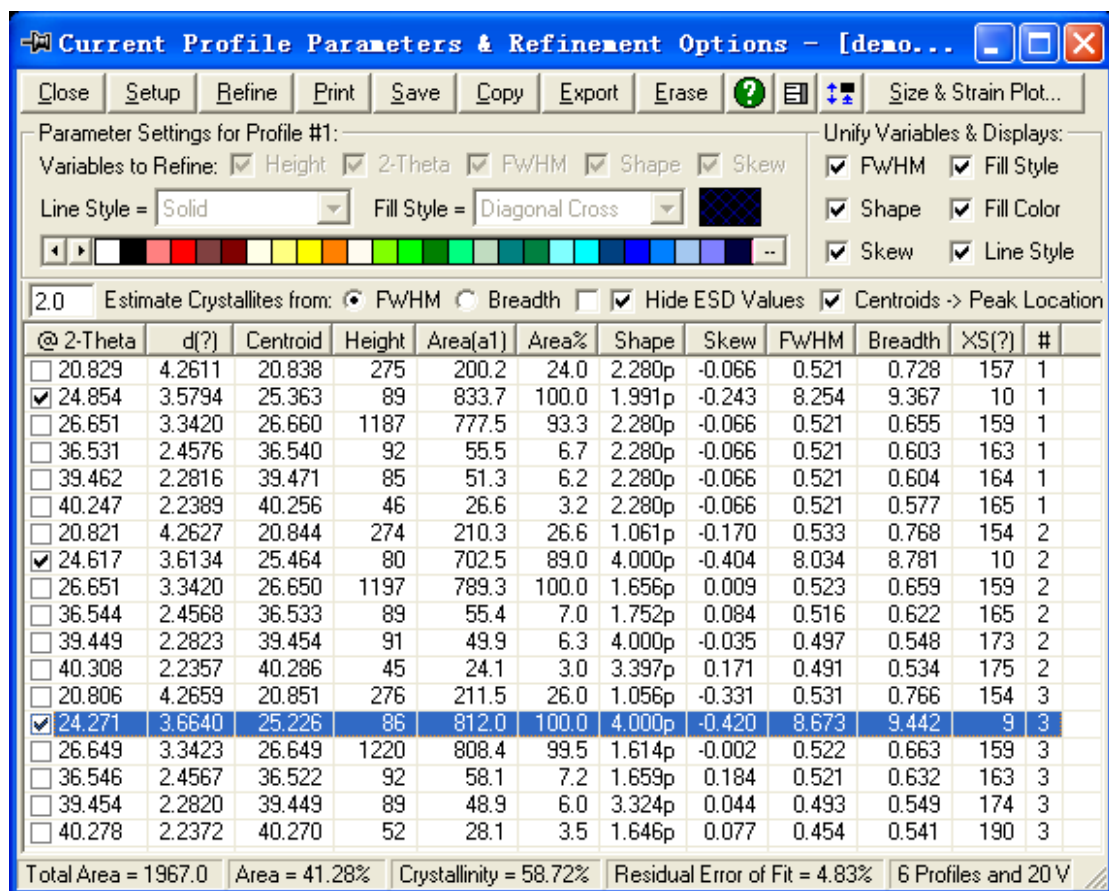
第一步：先打开三个样品的图谱，并对第一个样品作拟合，拟合的好坏不但影响当前样品本身的结果，其它样品的拟合也是依据当前样品来计算的。因此，一定要拟合得最好。

第二步：鼠标右键点击“拟合”，打开拟合参数设置对话框，并点击“Fit All Overlays”。Jade 完成全部三个样品的拟合。

第三步：点击“Report”按钮，打开拟合报告列表框。可以看到三个样品的拟合数据按 1, 2, 3 的顺序排列了每个峰的数据，当你在不同的样品峰所在行上单击，你会看到不同的“Crystallinity”数据。这就是每个样品的“结晶度”。

要注意的是，如果你输出这个报告，你只能看到一个样品的结晶度。因此，使用这种方法来

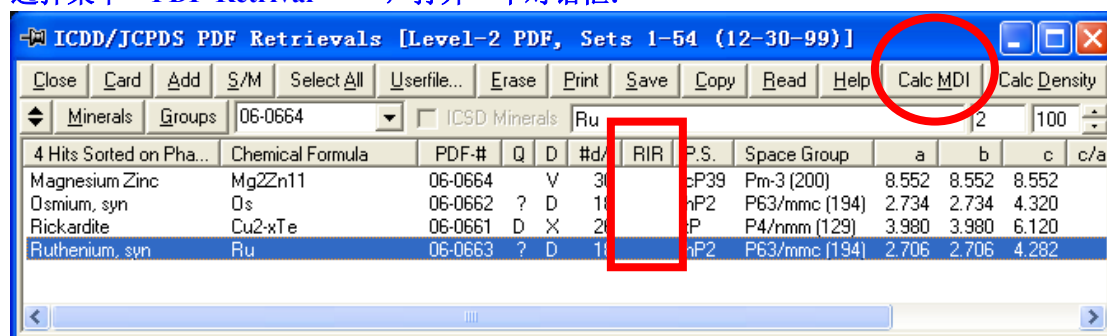
计算同一系列多个样品的结晶度有其好处，就是使用的拟合参数完全相同，但你不得不在查看报告时把结晶度抄下来，否则，不能保存结晶度的结果。



计算 RIR

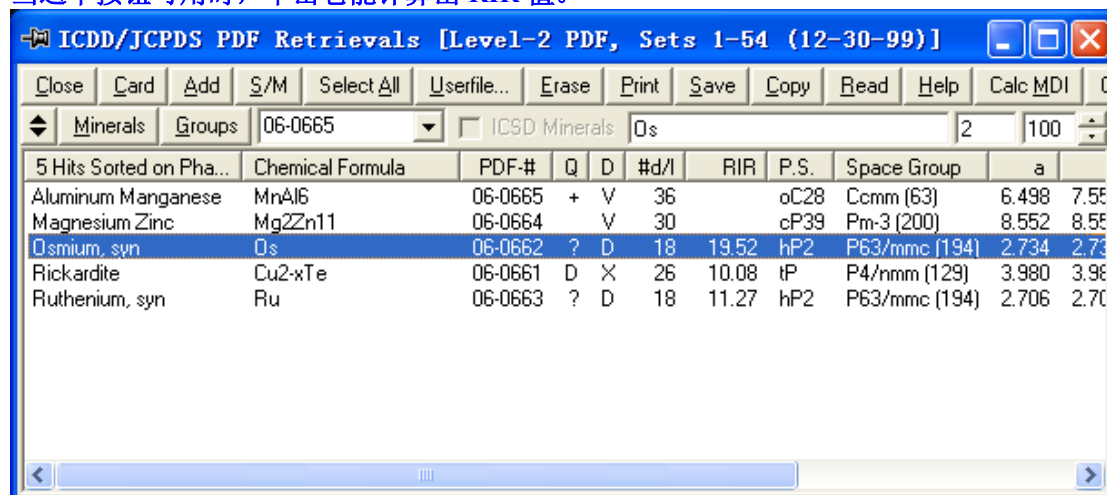
现在我们拥有大约 14 万张 PDF 卡片，但是，有 RIR 值的卡片却不多。从第一张 PDF 产生到今天几十年了。卡片的内容、卡片的格式一直在变化。早年的卡片都没有 RIR 值。我发现了一个有趣的事情，在 Jade 5 中有一个功能是计算 RIR 值，而在 Jade 6 中却不见了。不知道是写软件的人漏掉了，还是因为这种计算不实在而删掉了。

选择菜单“PDF-Retrieval……”，打开一个对话框：



上面的对话框中输入了 4 张不同的卡片。它们都是早年的卡片，因此都没有 RIR 值。当用鼠标单击 2-4 行（每行一张卡片）中的某一行时。按钮“Calc MDI”都是可用的，但是，当在第 1 行上单击时，这个按钮变成灰色不可用了。

当这个按钮可用时，单击它能计算出 RIR 值。



只是，这个 RIR 值有些偏高。计算出来的都是两位数。

后记

自从第一版在重庆大学材料科学与工程 BBS 上发布以后，接到很多同学的电话和 E-mail，表示了他们极大的热情，使我觉得这个东西还是有用的。为了更加详细地说明一些问题，对原文进行了删改，增补了“PDF 卡片索引”和“文本文件格式设置”等必要的内容。如果您觉得还不完善，请说明需要增加的内容，本人将及时作出回复。谢谢！本手册不只是一个简单的 JADE 软件使用说明，其中包含了本人工作中的一些实验素材和使用经验，未经本人同意，谢绝对本文的修改、转换和转载。

黄继武
2006 年 6 月 5 日