



昆明理工大学分析测试研究中心
Research Center for Analysis and Measurement
Kunming University of Science and Technology



云南省分析测试中心
Analytic & Testing Research Center of Yunnan

X射线粉末衍射技术 发展与应用

昆明理工大学分析测试研究中心
云南省分析测试中心

王春建
2017年10月

科学 公正 准确 高效





X射线的产生及其性质

1895年德国物理学家伦琴发现了X光，X光本质是一种电磁波，波长范围在 0.001nm — 10nm 之间，与晶体中的原子间距相近。



第一届诺贝尔物理学奖得主



科学 公正 准确 高效





X射线的透射



透射在医学上获得广泛应用，曾一度成为潮流。



科学 公正 准确 高效



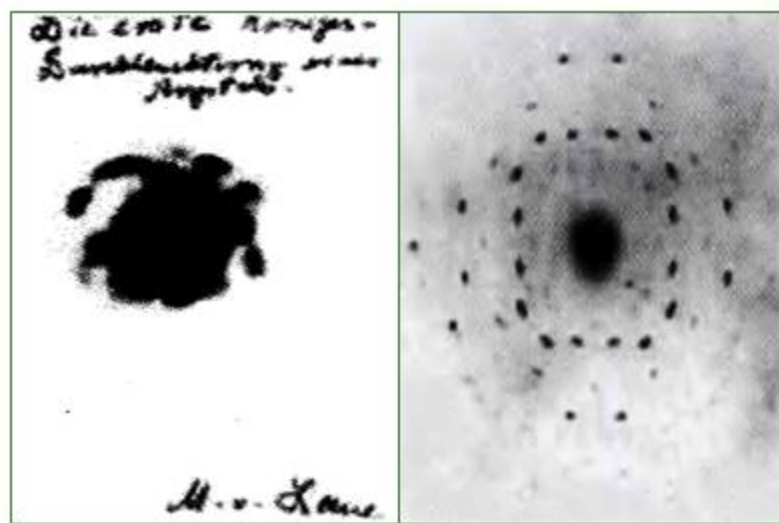


X射线衍射现象

伦琴发现X射线后，认为是一种波，但无法证明。

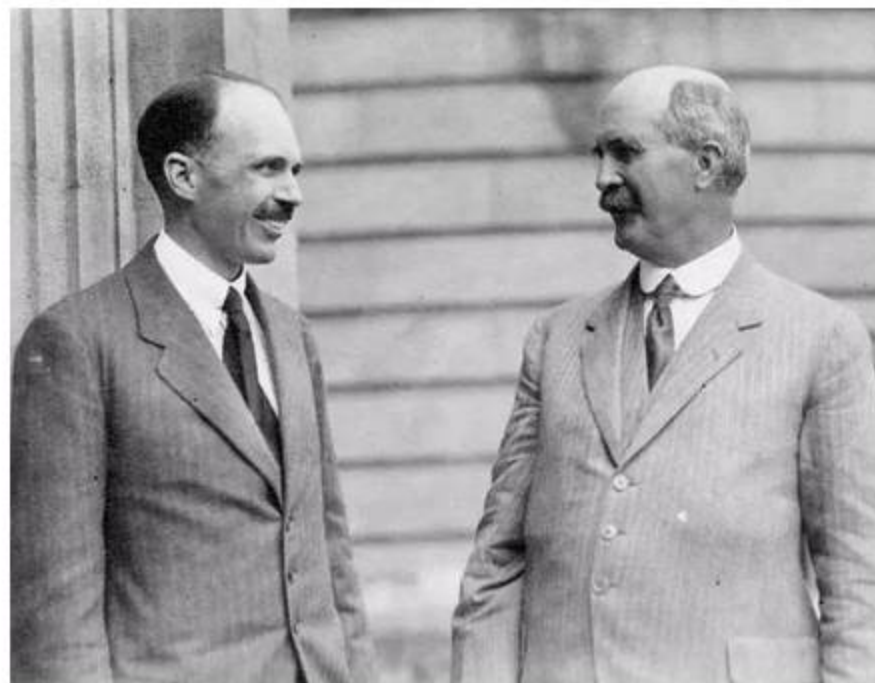
当时晶体学家对晶体构造（周期性）也没有得到证明。

1912年劳厄将X射线用于 CuSO_4 晶体衍射同时证明了这两个问题，诞生了X射线衍射晶体学。





威廉·劳伦斯·布拉格



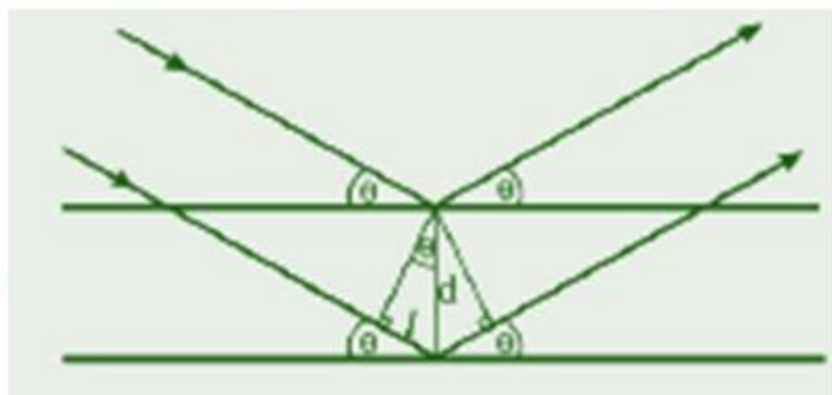
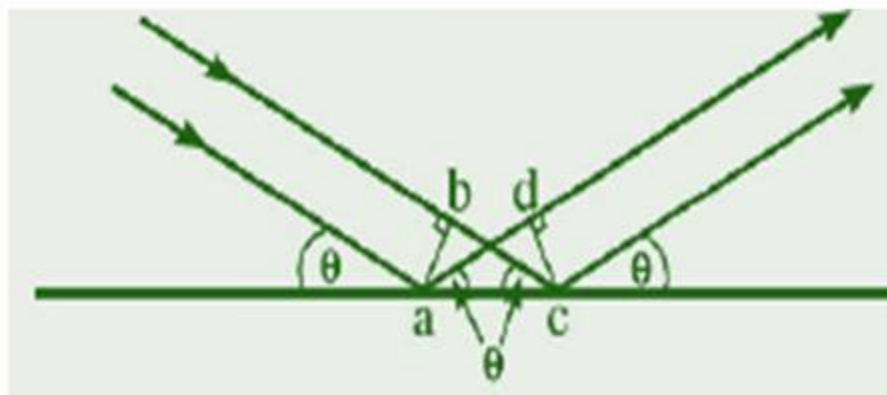
威廉·亨利·布拉格

X射线：波、粒子（亨利·布拉格）

1912年，劳伦斯·布拉格开始研究X射线衍射现象

1915年父子二人同获诺贝尔物理学奖





$$2d\sin\theta=n\lambda$$

d_{HKL} : (HKL)面族的面间距, θ_{HKL} : 布拉格角, λ : 入射X射线波长

布拉格方程: 一束波长为 λ 的入射X光照射到材料表面, 只有满足布拉格方程的晶面系 (晶面间距为 d) 才能产生衍射, 并且衍射方向为 θ 。





劳厄实验：一箭双雕

布拉格公式：揭示了原子空间周期排列与X射线波长之间的几何关系。

$$\begin{cases} a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = H\lambda \\ b(\cos\beta - \cos\beta_0) = K\lambda \\ c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = L\lambda \end{cases} \quad 2d \sin \theta = n\lambda$$

文献证明：劳厄方程与布拉格公式具有一致性。

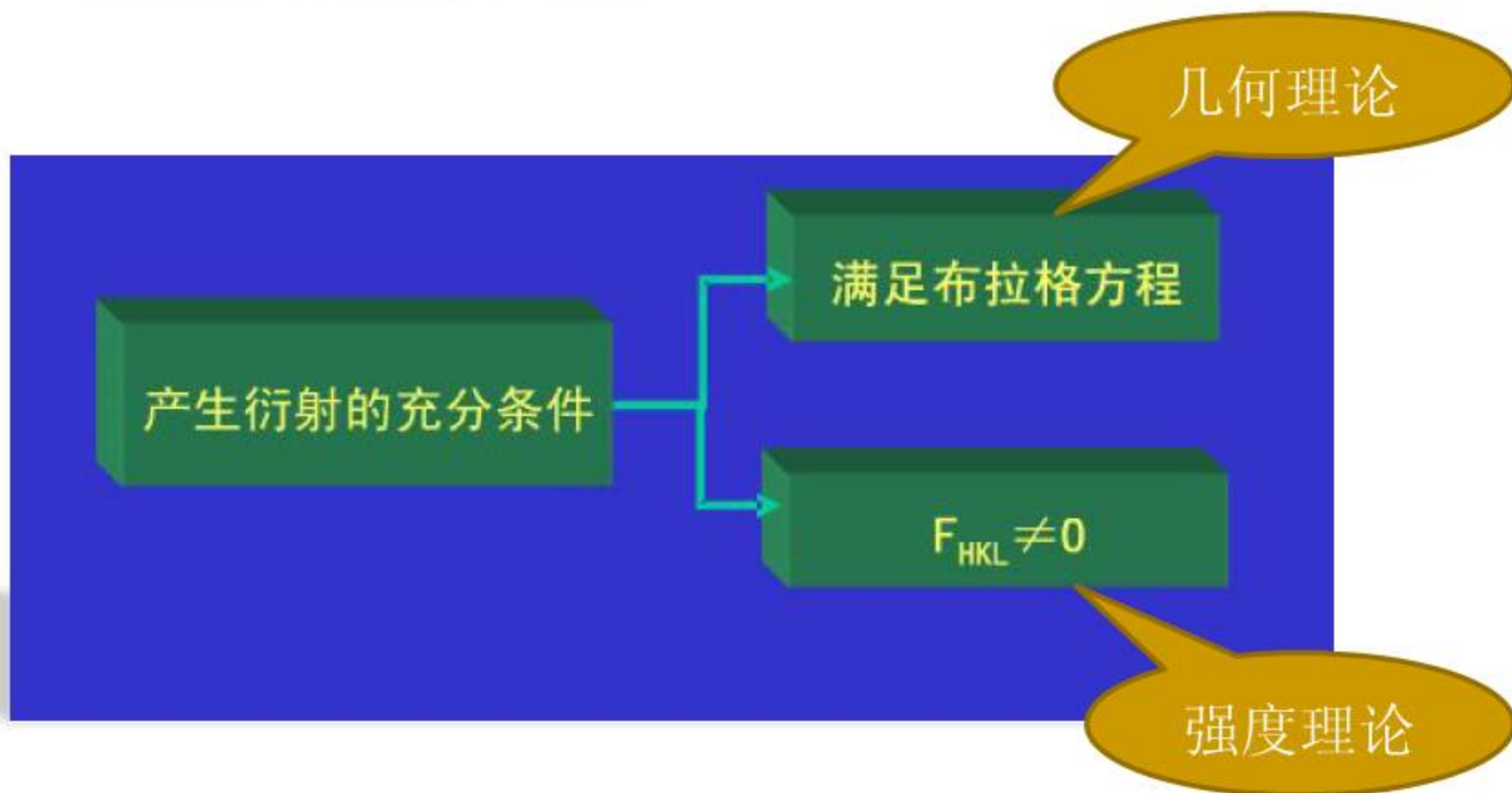


科学 公正 准确 高效





产生衍射的充分条件





衍射强度公式

$$I_{\text{相对}} = P |F_{HKL}|^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} A(\theta) e^{-2M}$$

多重性因数

角因数

温度因数

结构因数

吸收因数

衍射强度可表示为五种因数（因子）的乘积。

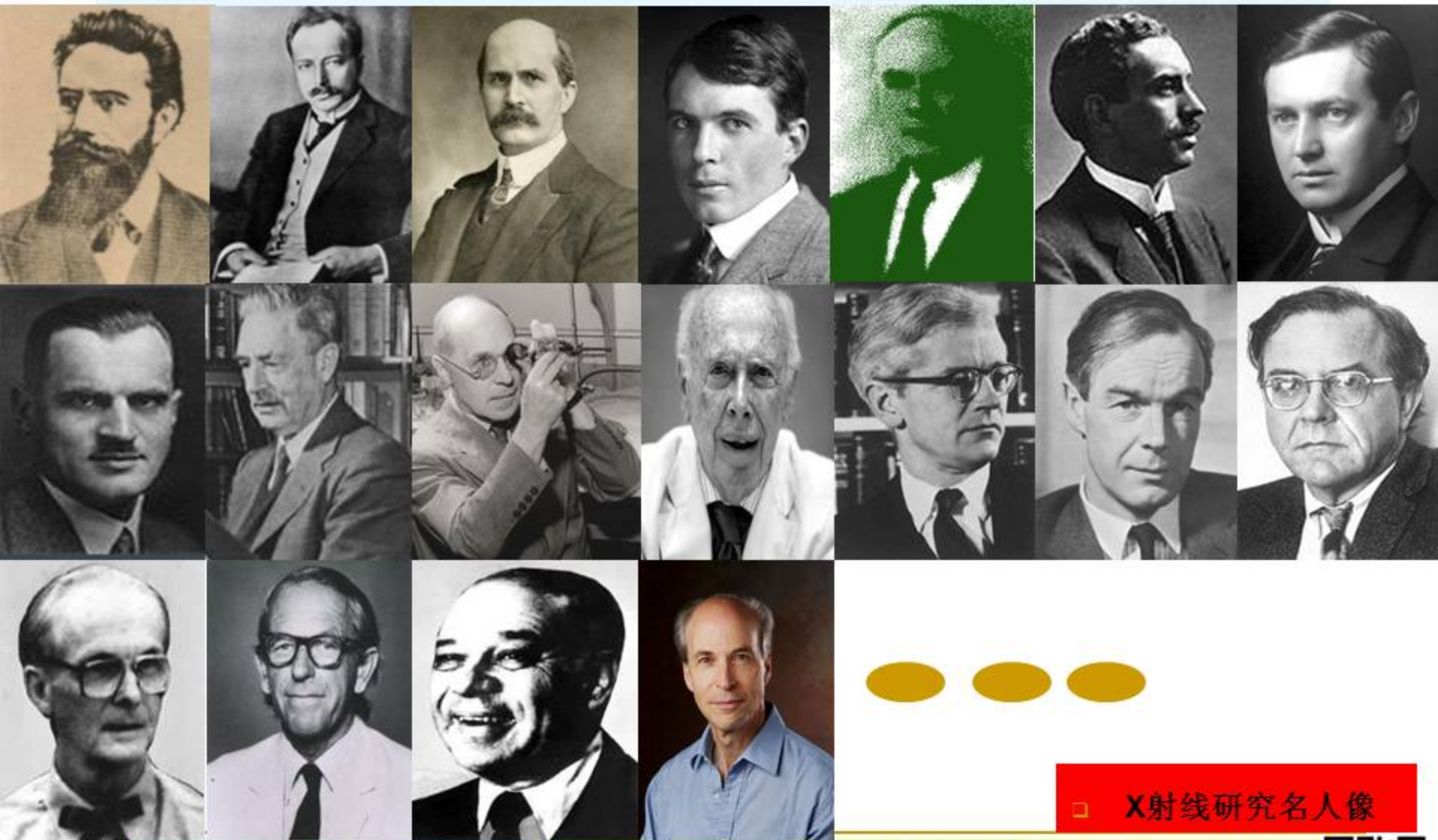




昆明理工大学分析测试研究中心
Research Center for Analysis and Measurement
Kunming University of Science and Technology



云南省分析测试中心
Analytic & Testing Research Center of Yunnan



□ X射线研究名人像

科学 公正 准确 高效



- [1]1901年，诺贝尔奖第一次颁发，伦琴就由于发现X射线而获得了诺贝尔物理学奖。
- [2]1914年，劳厄由于利用X射线通过晶体时的衍射，证明了晶体的原子点阵结构而获得诺贝尔物理学奖。
- [3]1915年，布拉格父子因在用X射线研究晶体结构方面所作出的杰出贡献分享了诺贝尔物理学奖。
- [4]1917年，巴克拉由于发现标识X射线获得诺贝尔物理学奖。
- [5]1924年，西格班因在X射线光谱学方面的贡献获得了诺贝尔物理学奖。
- [6]1927年，康普顿与威尔逊因发现X射线的粒子特性同获诺贝尔物理学奖。
- [7]1936年，德拜因利用偶极矩、X射线和电子衍射法测定分子结构的成就而获诺贝尔化学奖。
- [8]1946年，缪勒因发现X射线能人为地诱发遗传突变而获诺贝尔生理学、医学奖。
- [9]1954年，鲍林由于在化学键的研究以及用化学键的理论阐明复杂的物质结构而获得诺贝尔化学奖（他的成就与X射线衍射研究密不可分）。
- [10]1962年，沃森、克里克、威尔金斯因发现核酸的分子结构及其对生命物质信息传递的重要性分享了诺贝尔生理学、医学奖（他们的研究成果是在X射线衍射实验的基础上得到的）。
- [11]1962年，佩鲁茨和肯德鲁用X射线衍射分析法首次精确地测定了蛋白质晶体结构而分享了诺贝尔化学奖。
- [12]1964年，霍奇金因在运用X射线衍射技术测定复杂晶体和大分子的空间结构取得的重大成果获诺贝尔化学奖。
- [13]1969年，哈塞尔与巴顿因提出“构象分析”的原理和方法，并应用在有机化学研究而同获诺贝尔化学奖（他们用X射线衍射分析法开展研究）。
- [14]1973年，威尔金森与费歇尔因对有机金属化学的研究卓有成效而共获诺贝尔化学奖。
- [15]1976年，利普斯科姆因用低温X射线衍射和核磁共振等方法研究硼化合物的结构及成键规律的重大贡献获得诺贝尔化学奖。
- [16]1979年，诺贝尔生理、医学奖破例地授给了对X射线断层成像仪（CT）作出特殊贡献的豪斯菲尔德和科马克这两位没有专门医学经历的科学家。
- [17]1980年，桑格借助于X射线分析法与吉尔伯特、伯格因确定了胰岛素分子结构和DNA核苷酸顺序以及基因结构而共获诺贝尔化学奖。
- [18]1981年，凯·西格班由于在电子能谱学方面的开创性工作获得了诺贝尔物理学奖的一半。
- [19]1982年，克卢格因在测定生物物质的结构方面的突出贡献而获诺贝尔化学奖。
- [20]1985年，豪普特曼与卡尔勒因发明晶体结构直接计算法，为探索新的分子结构和化学反应作出开创性的贡献而分享了诺贝尔化学奖。
- [21]1988年，戴森霍弗、胡伯尔、米歇尔因用X射线晶体分析法确定了光合成中能量转换反应的反应中心复合物的立体结构，共享了诺贝尔化学奖。
- [22]1997年，斯科与博耶和沃克因籍助同步辐射装置的X射线，在人体细胞内离子传输酶方面的研究成就而共获诺贝尔化学奖。
- [23]2002年，贾科尼因发现宇宙X射线源，与戴维斯、小柴昌俊共同分享了诺贝尔物理学奖。
- [24]2003年，阿格雷和麦金农因发现细胞膜水通道，以及对细胞膜离子通道结构和机理研究作出的开创性贡献被授予诺贝尔化学奖（他们的成果用X射线晶体成像技术）。
- [25]2006年，科恩伯格被授予诺贝尔化学奖，以奖励他在“真核转录的分子基础”研究领域作出的贡献（他将X射线衍射技术结合放射自显影技术开展研究）。

□ 截止2006年，因X射线研究，获诺贝尔奖25次，其中与XRD相关16次。



科学 公正 准确 高效



□ 数据来源于网络，向前辈致敬。



衍射、干涉、散射

散射：电子散射、原子散射

干涉：光程差为波长 λ 的整数倍，振幅加强

衍射：大量的干涉

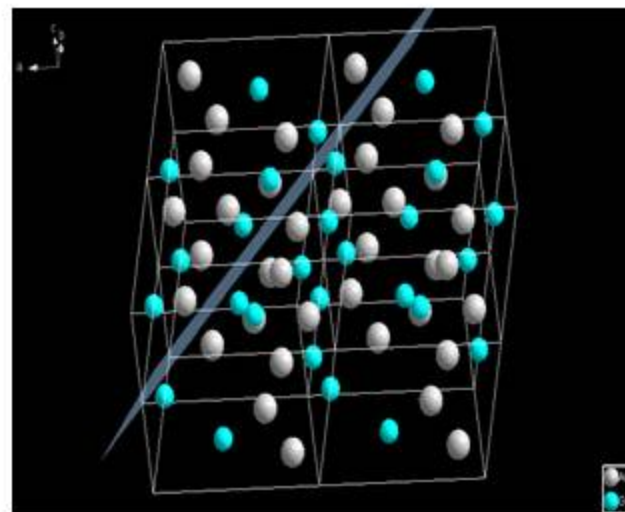


科学 公正 准确 高效





- ❑ 衍射用途：物相分析（定性定量、微结构、指标化、点阵解析等）
- ❑ 物相定义：化学组成一致、长周期原子堆垛一致



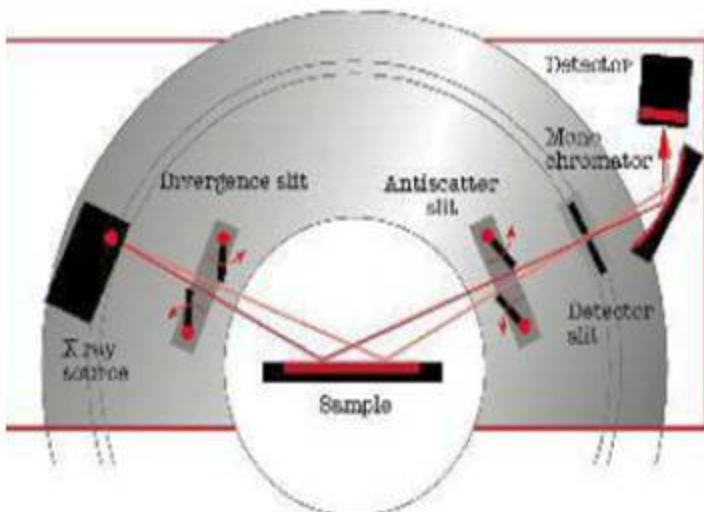
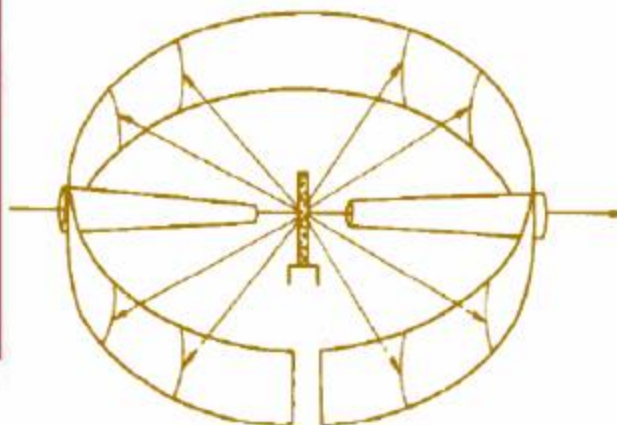
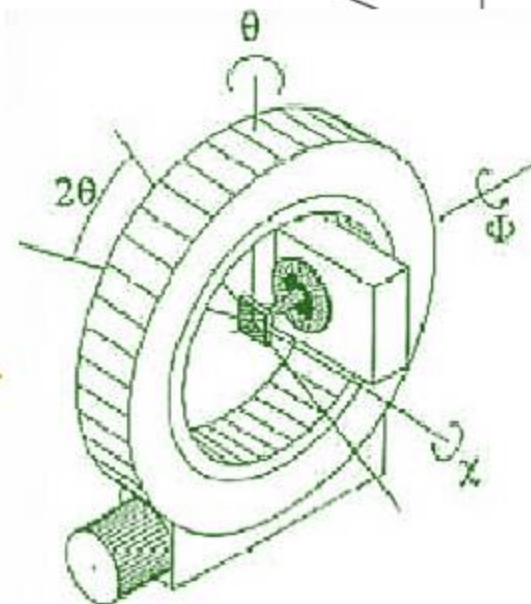
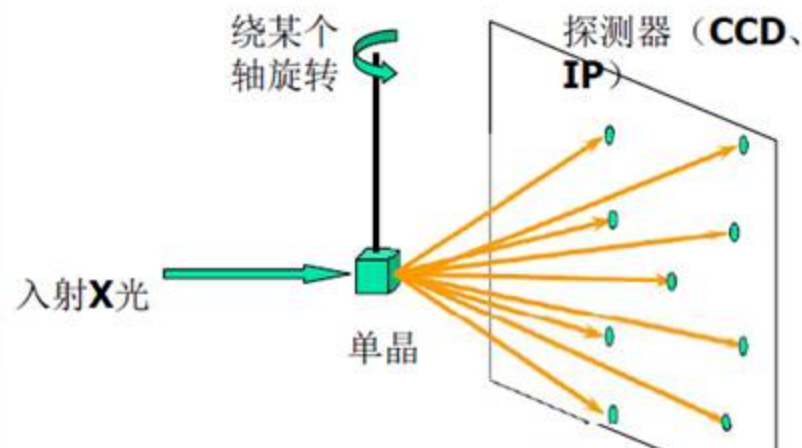
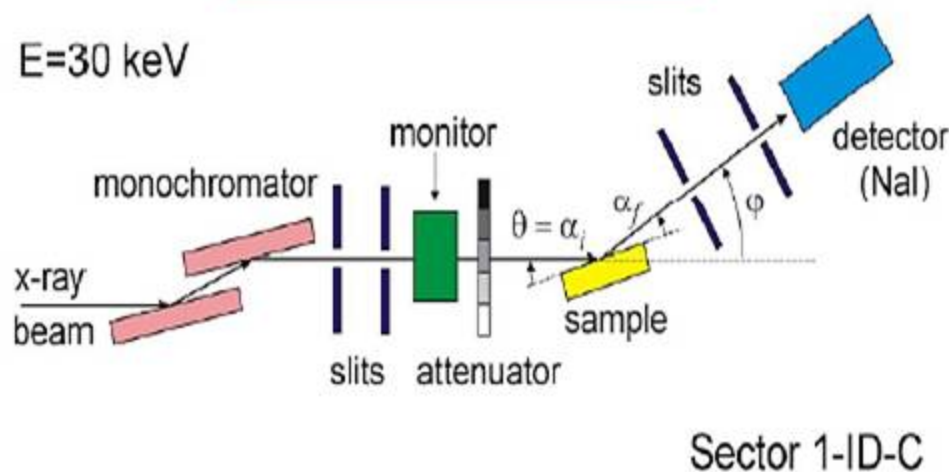
X射线衍射为周期性结构造成的**周期X射线散射源间的干涉**。相消干涉时强度几乎完全消去，相长干涉时会变得很强，称为**X射线衍射**。





XRD(X-Ray Diffraction)

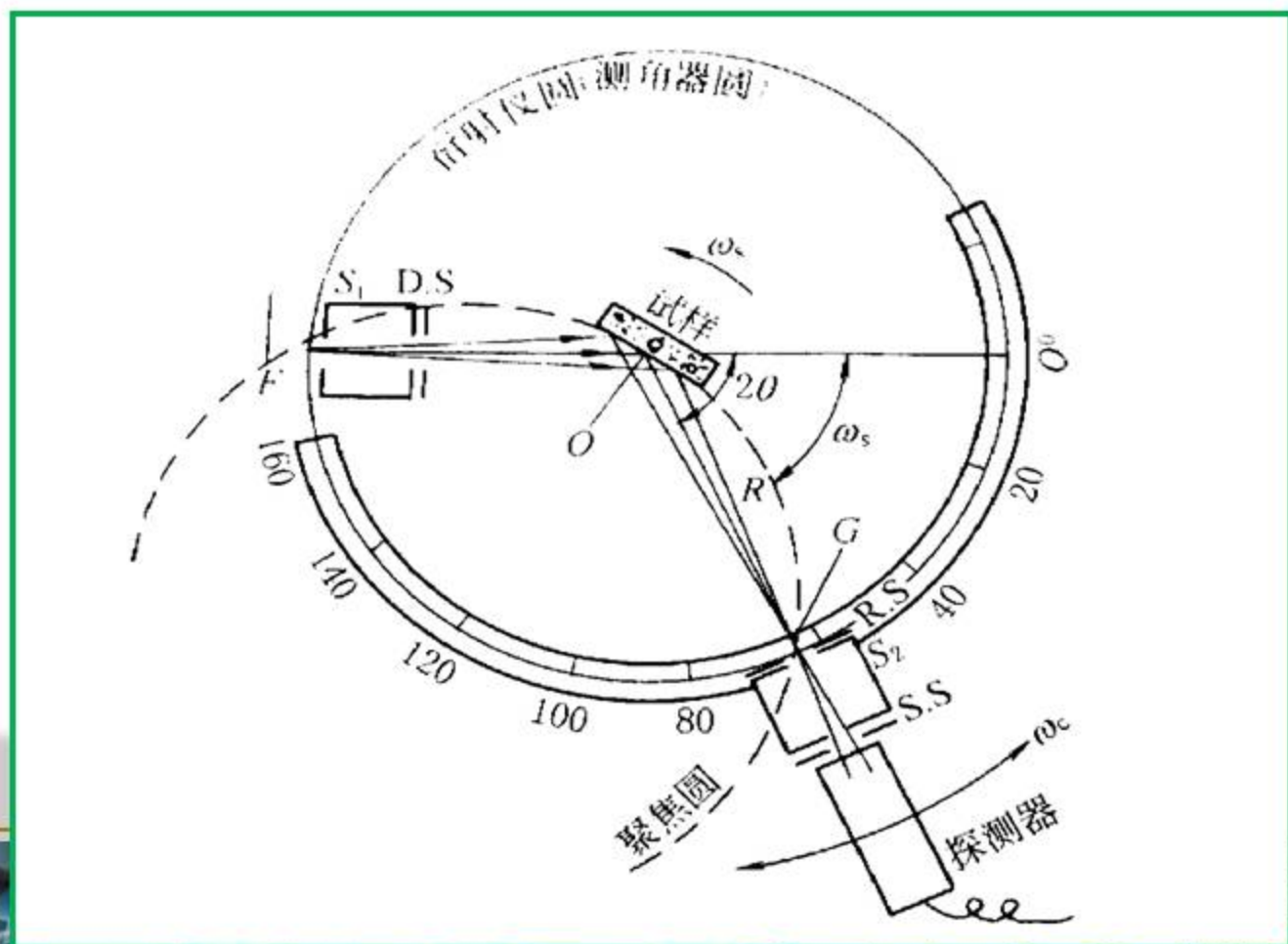
Experimental Setup





Bragg-Brentano衍射仪

准聚焦几何，平板状样品

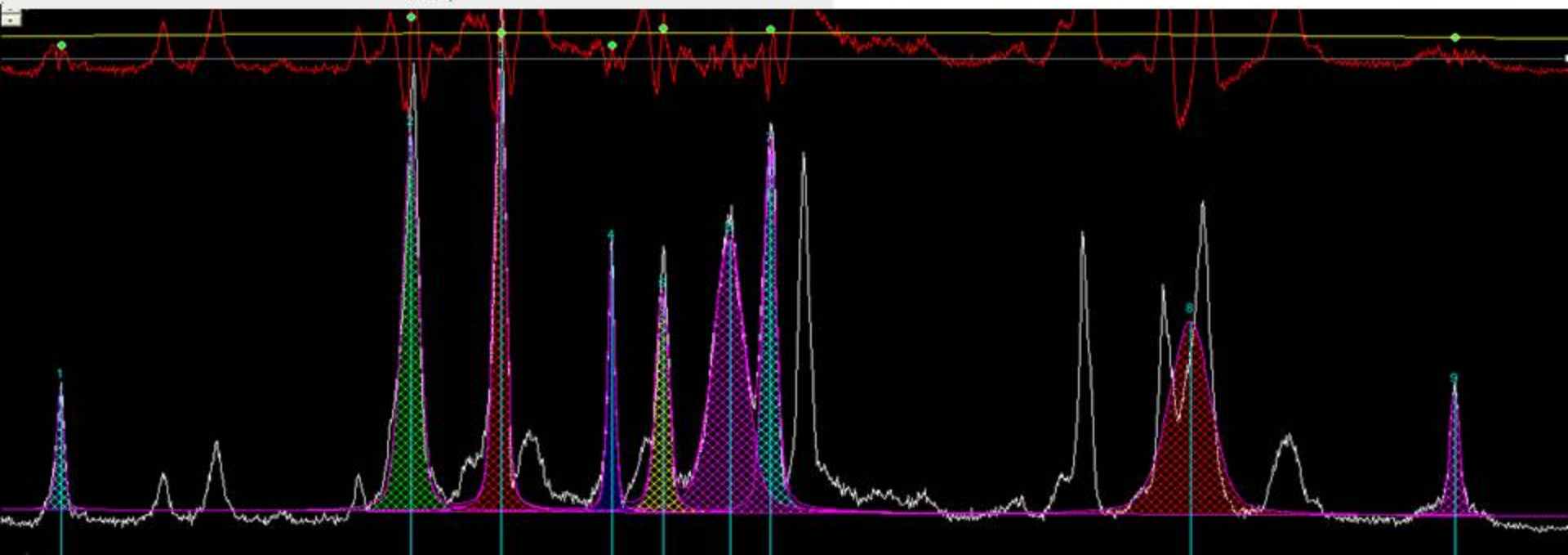
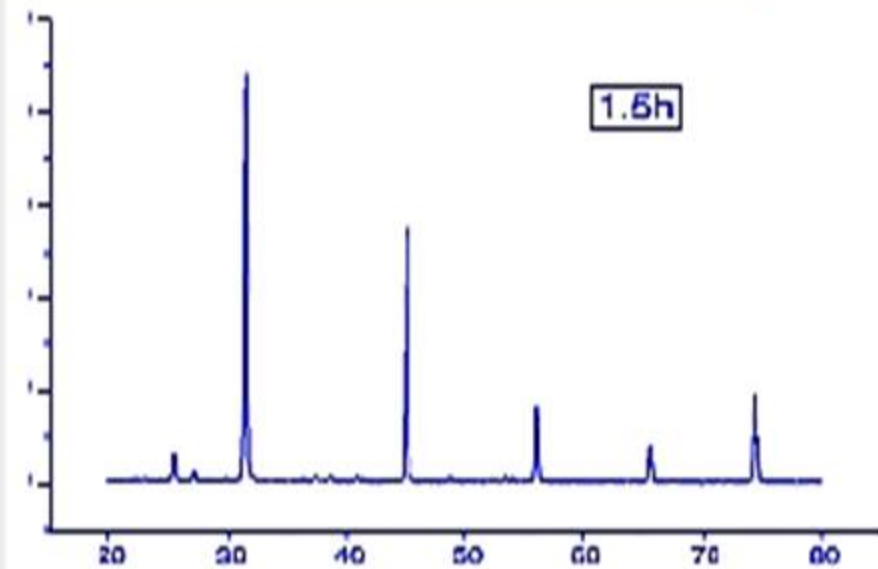
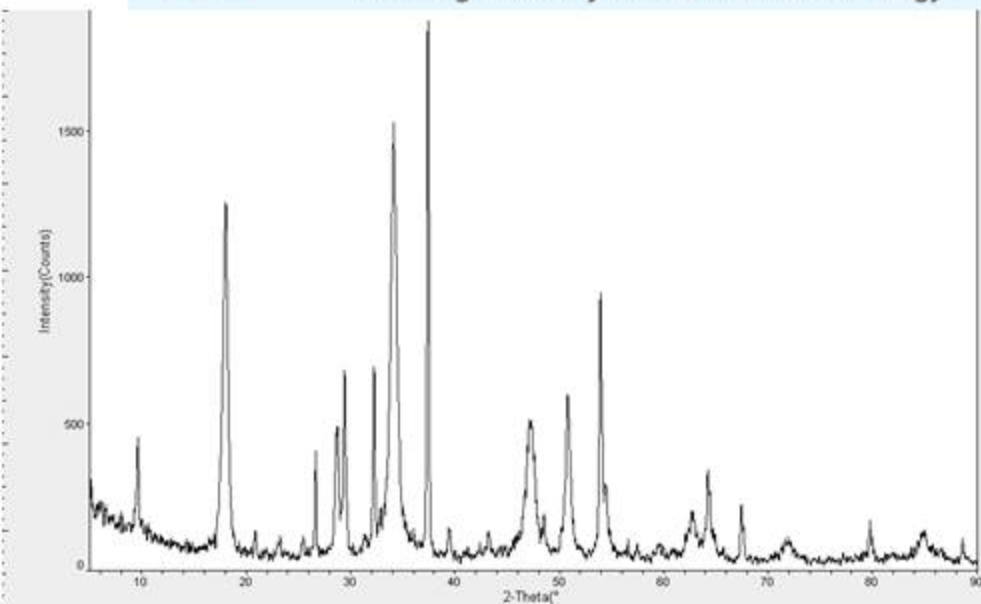


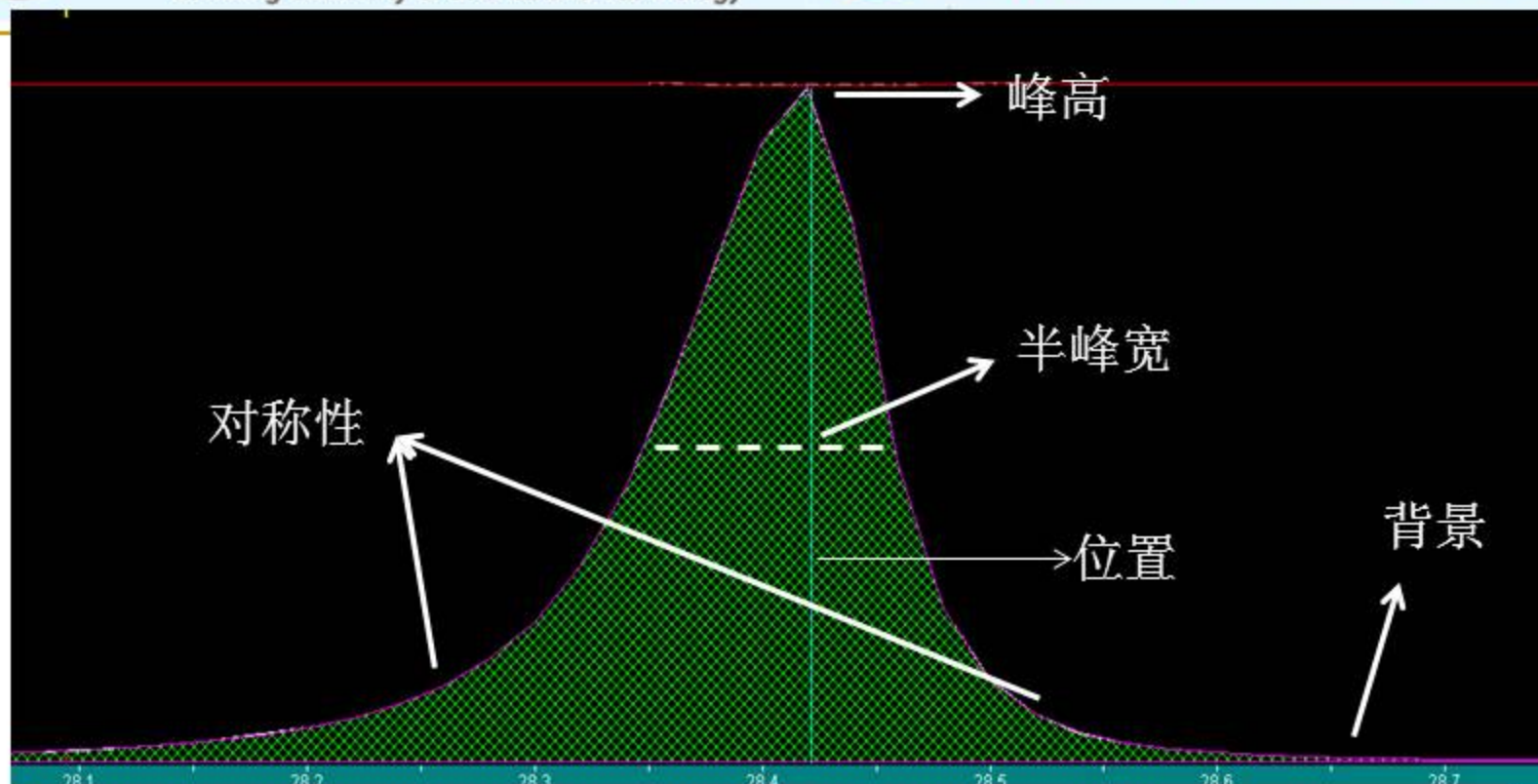


昆明理工大学分析测试研究中心
Research Center for Analysis and Measurement
Kunming University of Science and Technology



云南省分析测试中心
Analytic & Testing Research Center of Yunnan





- 峰强度：定量分析、固溶过程、织构分析、原子坐标、原子种类
- 峰位置：定性分析、晶胞参数、固溶度、残余应力、指标化
- 半高宽（峰形呈高斯分布或洛伦兹分布）： 纳米尺寸、微观应变
- 背景（本底、噪声）： 结晶度、仪器准确度
- 对称性： 位错、孪晶





昆明理工大学分析测试研究中心
Research Center for Analysis and Measurement
Kunming University of Science and Technology



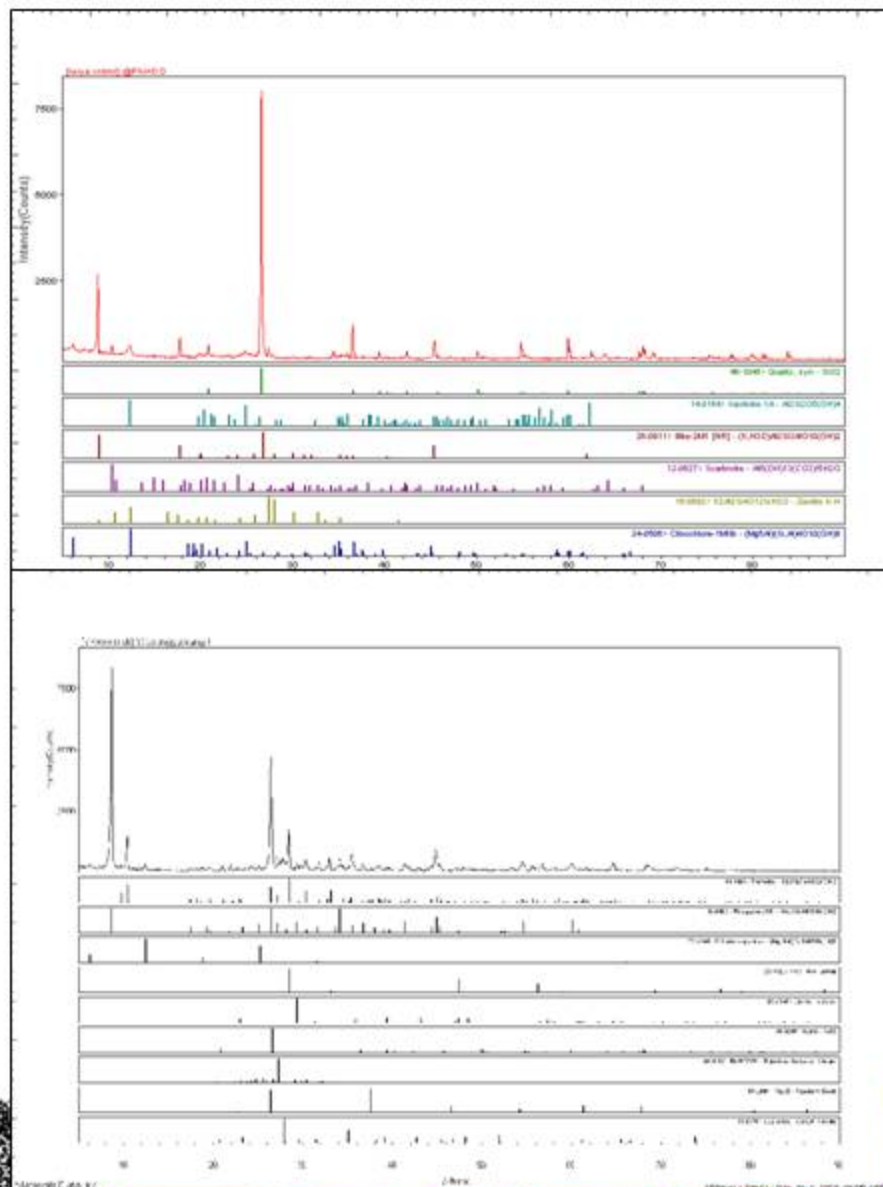
云南省分析测试中心
Analytic & Testing Research Center of Yunnan

X射线粉末衍射 功能和应用



科学 公正 准确 高效

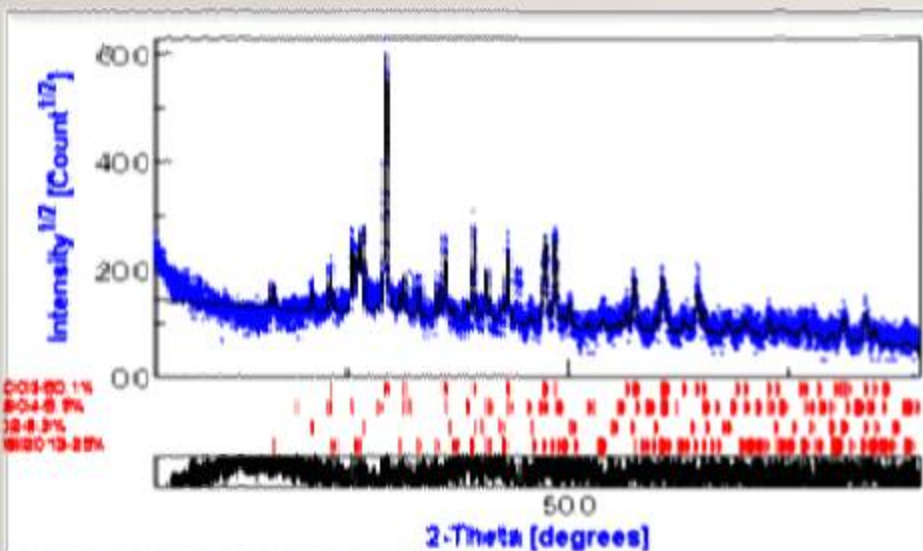
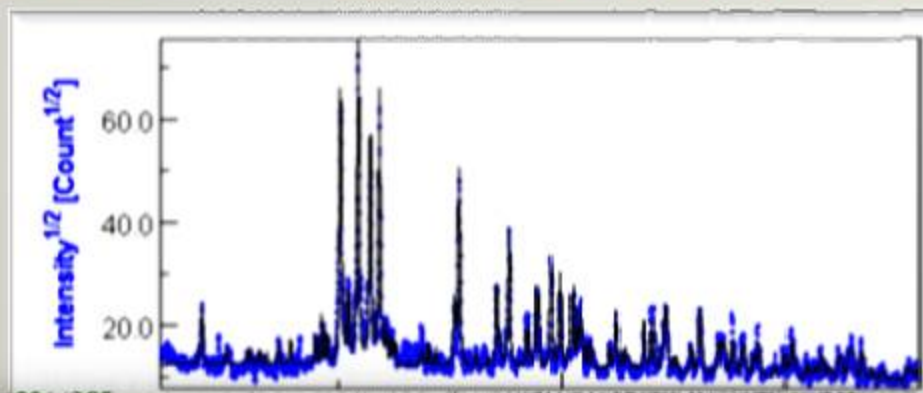
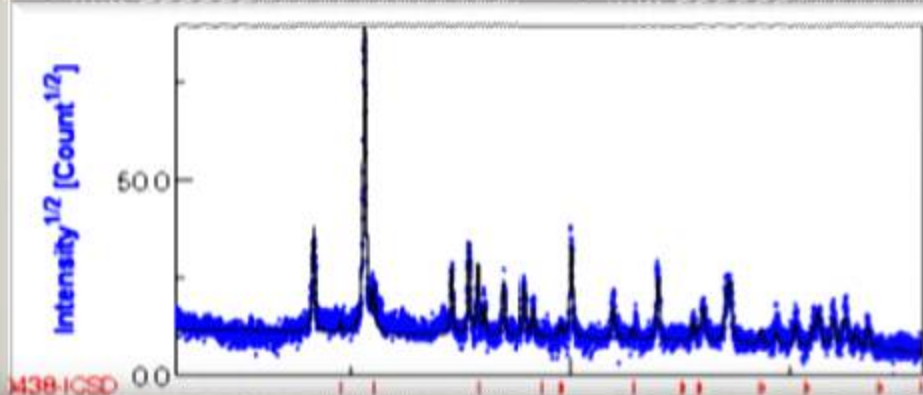




多物相定性分析

- 从一张图谱中，可分析出10个以上的不同化合物。
- 比如：十个未知的不同人的指纹按在一起，构成一个杂乱的指纹，定性工作：从这个复杂的指纹中，将这十个人完全找出来。
- 复杂图谱的定性分析，考验分析人员的综合能力，且非常耗时。

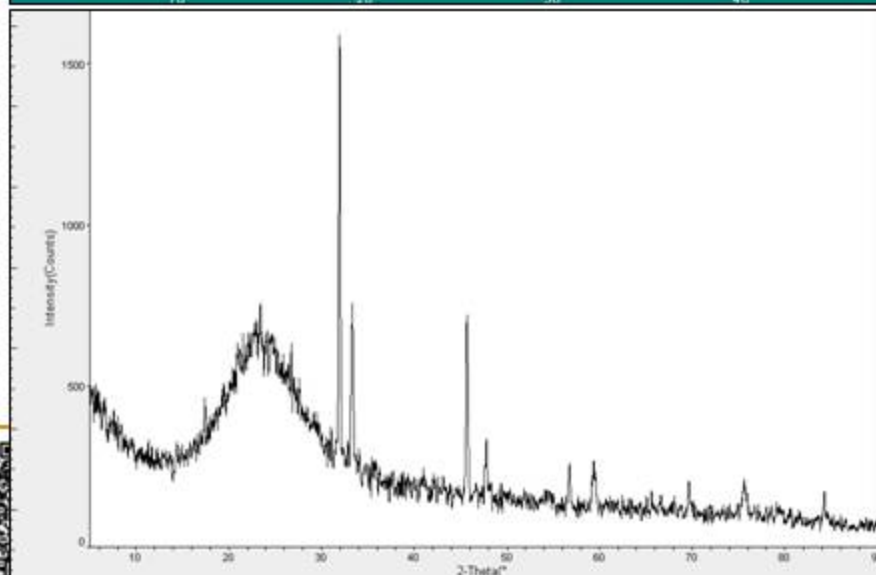
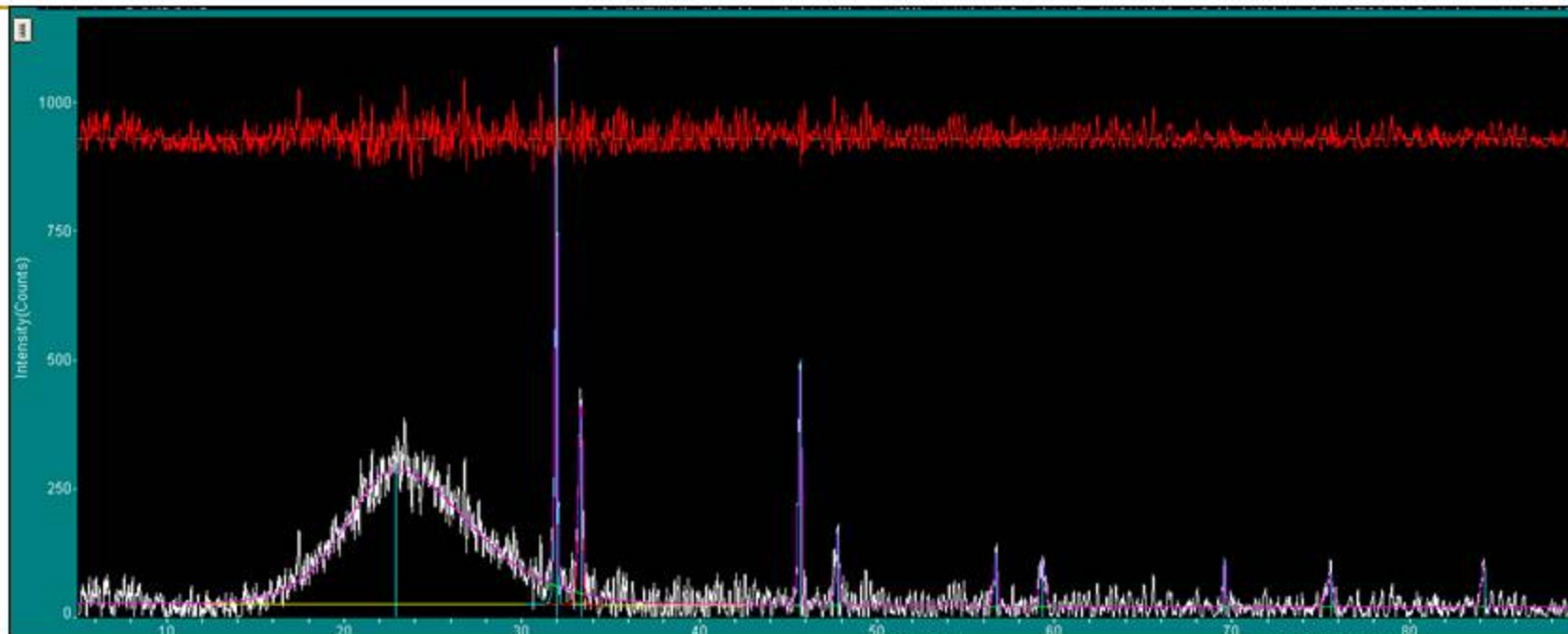




- $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$: 14.8%
- $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$: 79.7%
- $(\text{Mg},\text{Al})_6(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$: 2.6%
- CaCO_3 : 1.3%
- SiO_2 : 0.6%

Rietveld全谱拟合法定量分析可综合考虑诸多因素，计算结果比较可信，但需一定的专业基础。（XRD物相定量方法虽然已研究多年，但仍需进一步向精确方便的方向改进）





is for Profile #1:

Height ☒ 2-Theta ☒ FWHM ☒ Shape ☐ Skew ☐ FWHM ☐ Fill Style

Fill Style = Diagonal Cross

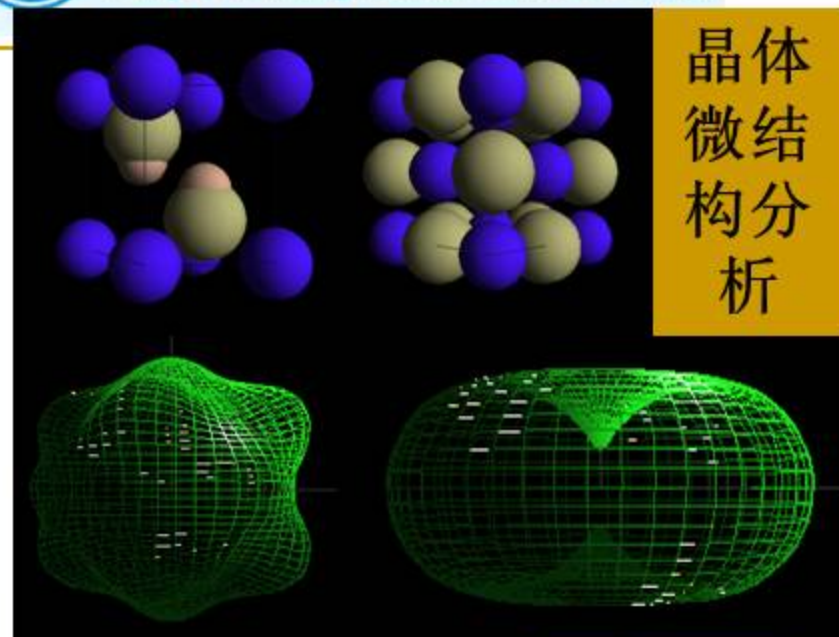
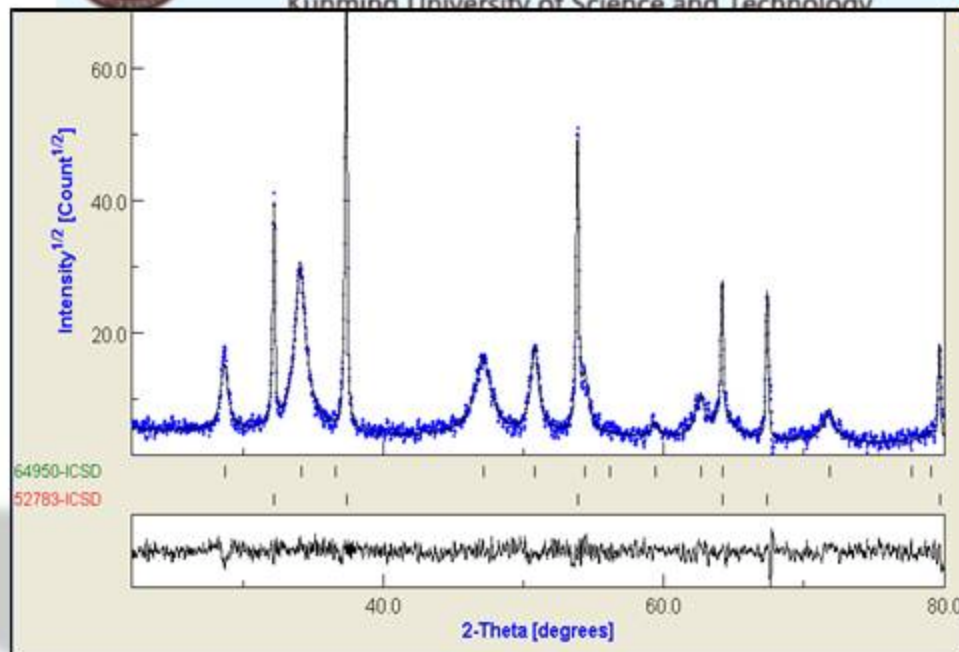
Crystallites from: ☒ FWHM ☐ Breadth ☐ Hide ESD Values ☐ Centroids -> Peak Locations

d(?)	Centroid	Height	Area(a1)	Area%	Shape	Skew	FWHM	Breadth	BG
4.2768 (0.0141)	20.590	324 (15)	22463 (1230)	51.4	2.900p	0.500	1.207 (0.051)	1.387	126
3.3697 (0.0007)	26.406	4511 (147)	43706 (1534)	100.0	2.900p	0.500	0.167 (0.004)	0.194	120
3.5719 (0.0176)	24.698	162 (11)	14474 (1188)	33.1	2.900p	0.500	1.568 (0.101)	1.787	122

结晶度: 17.7%

非晶: 82.2%





晶面指数

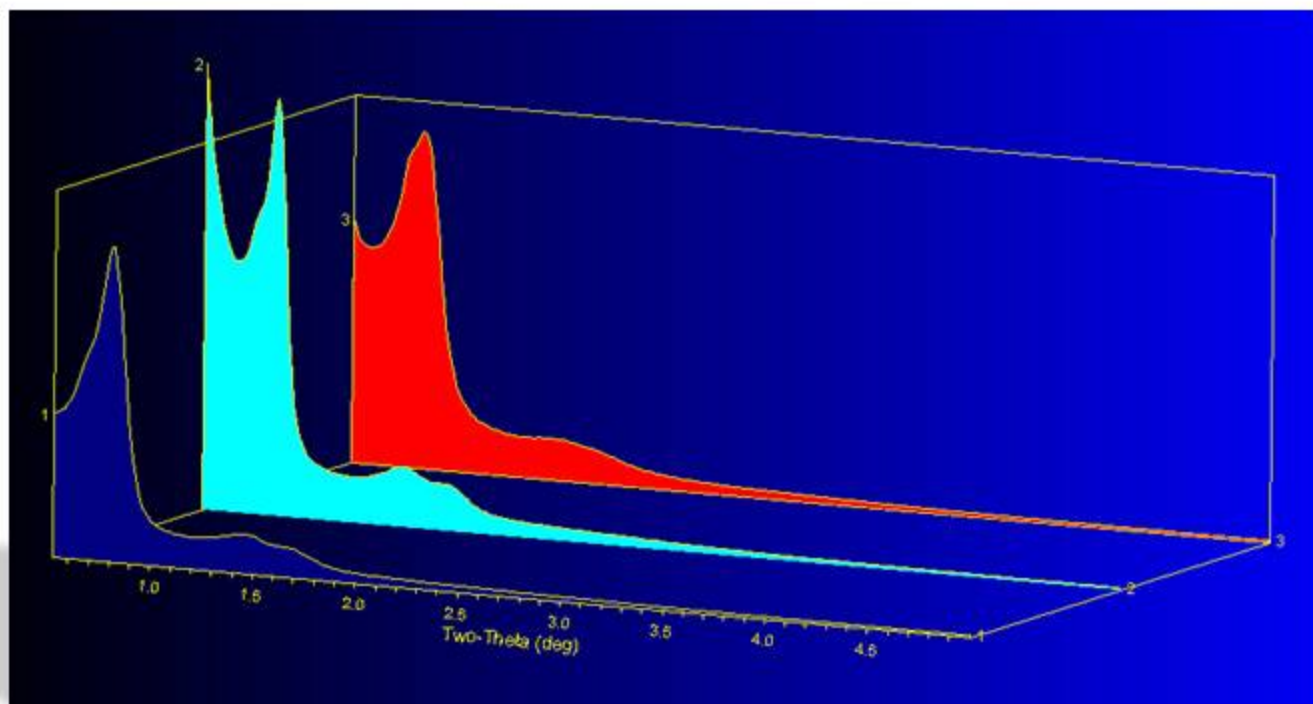
晶面间距

晶粒尺寸

微观应变

number	h	k	l	mult...	D-spacing	Crysta...	Micros...
1	1	1	1	8	2.777128...	1910.899...	4.994071...
2	2	0	0	6	2.40506385	1743.544...	0.0
3	2	2	0	12	1.700636...	1437.794...	4.324992...
4	3	1	1	24	1.450308...	1585.828...	3.427673...
5	2	2	2	8	1.388564...	1910.899...	4.994071...
6	4	0	0	6	1.202531925	1743.544...	0.0
7	3	3	1	24	1.103518...	1583.559...	4.529803...



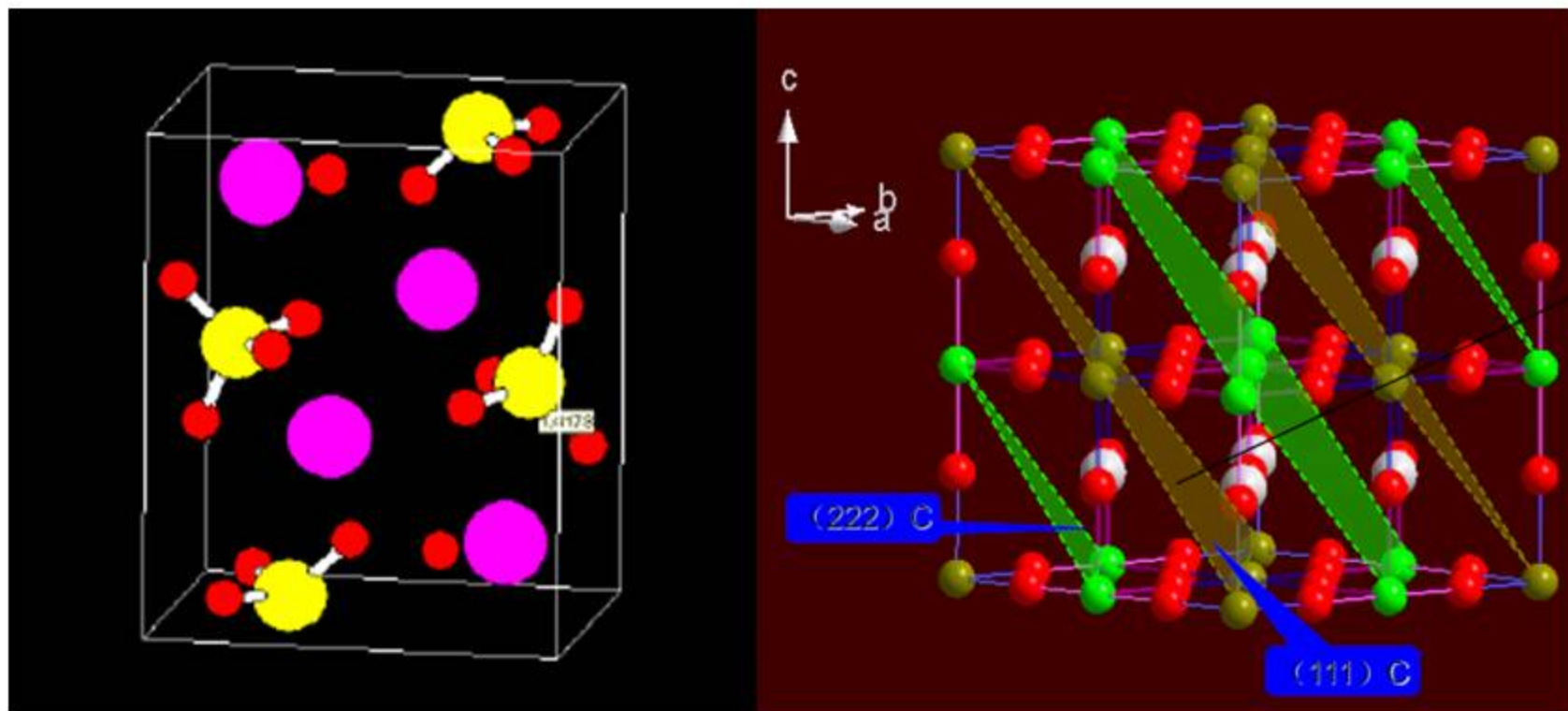


小角衍射，分析介孔材料分布和孔径



科学 公正 准确 高效





解析衍射强度，可获得原子坐标和坐标上的原子种类，最终繁衍出实际原子空间组成。





XRD用途:

- | | |
|------------|--------------------------|
| 1、物相定性 | 11、织构 |
| 2、物相定量 | 12、残余应力 |
| 3、结晶化度 | 13、未知物相 指标化 |
| 4、晶胞参数精密化 | 14、未知物相 晶体结构解析 |
| 5、择优生长 | 15、薄膜物相、缺陷、厚度、晶体
结构分析 |
| 6、纳米晶粒尺寸 | 16、颗粒尺寸分布与纳米颗粒形貌 |
| 7、介孔分布与孔径 | |
| 8、微观应变 | |
| 9、固溶类别和固溶度 | |
| 10、晶体缺陷 | |



科学 公正 准确 高效



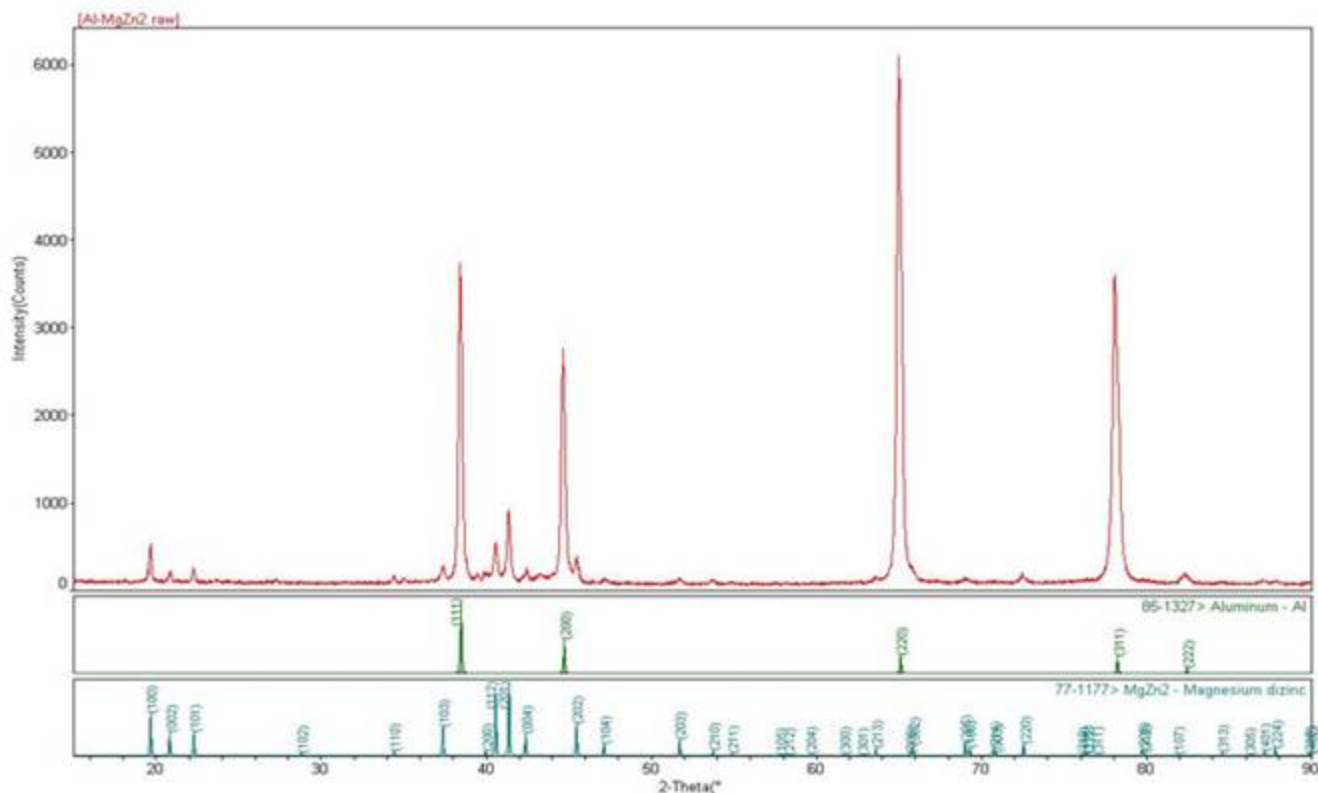


铝合金研究举例

□材料介绍

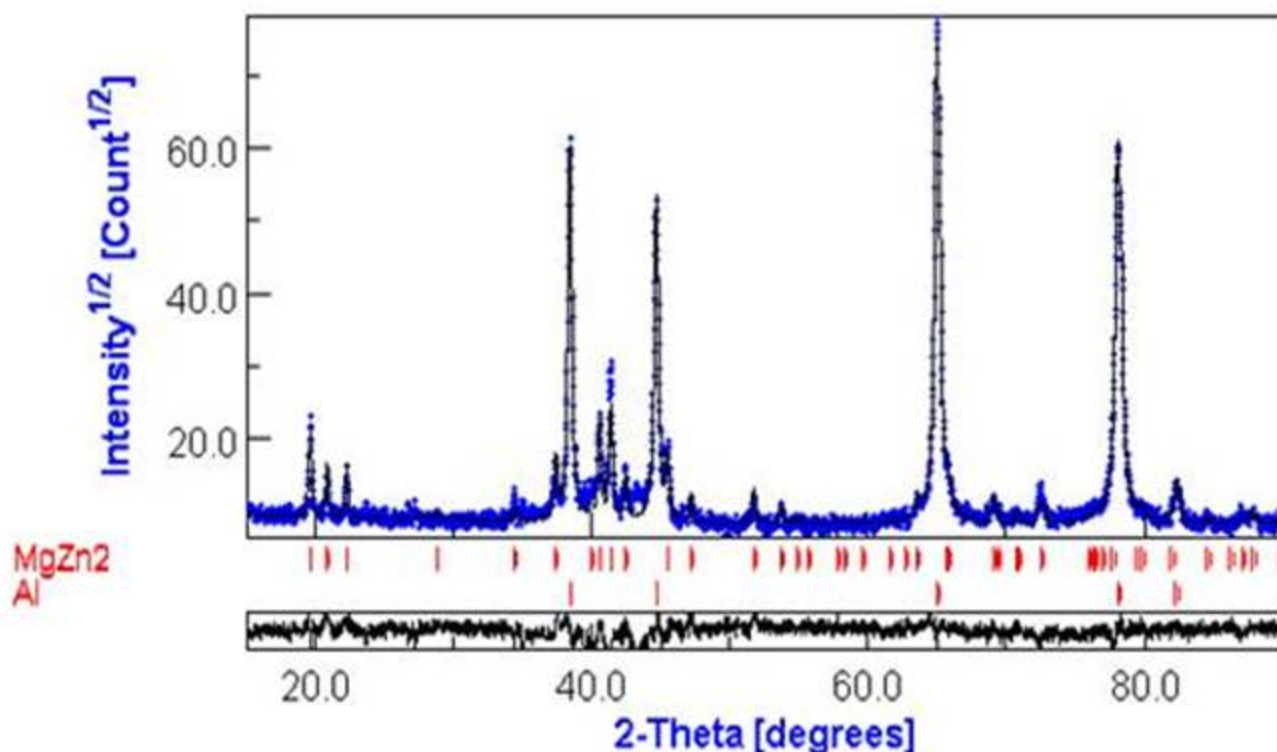
铝合金注定轧制成板材，轧制过程中，由于晶粒转动，使得基体相存在明显的择优取向。





合金中主要物相为Al、 MgZn_2

Al的择优晶面为(220)， MgZn_2 不存在择优取向，
表明该物质是在轧制后的热处理过程中产生。



质量分数：**Al**为**96.85%**，**MgZn₂**为**3.15%**
晶胞参数精修、晶胞尺寸、晶胞形状等。



昆明理工大学分析测试研究中心
Research Center for Analysis and Measurement
Kunming University of Science and Technology



云南省分析测试中心
Analytic & Testing Research Center of Yunnan

欢迎批评指正，谢谢！

王春建

QQ: 290296149

E-mail: wangchunjian2013@126.com

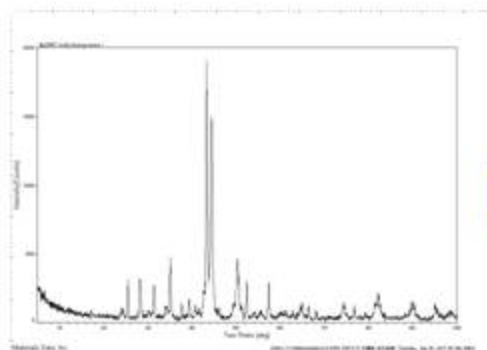
- 昆明理工大学分析测试研究中心
- 云南省分析测试中心

科学 公正 准确 高效

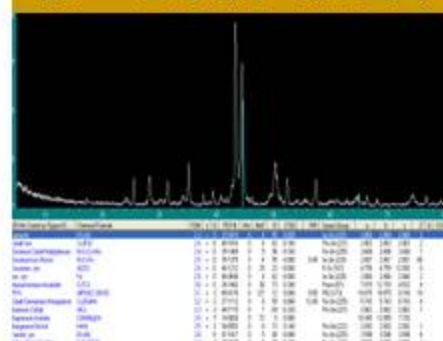




定性分析举例：



盲检：暂时确定Fe系含量高



思考：耐磨钢中添加 Al_2O_3 目的？推断 Al_2O_3 应在表面

由于5%左右 Cr_7C_3 存在，基本确认是耐磨钢或铸铁

盲检： Al_2O_3 指纹峰多，且匹配良好，且含量不如Fe

继续：盲检得到剩余衍射峰中有30多条与 HfO_2 匹配

单峰盲检：奥氏体匹配良好，与Fe合金、 Cr_7C_3 印证

思考：Fe与 Al_2O_3 有关？无关？.....继续

思考：Hf与Zr是相邻元素，但却稀有，故推断应是 ZrO_2

思考：Fe、 Al_2O_3 、 Cr_7C_3 有关？猜测Fe基合金

盲检： Cr_7C_3 指纹峰细密集中，且匹配良好

分子式法确认 ZrO_2 指纹峰匹配情况与 HfO_2 近似

结论：Fe-Cr耐磨铸铁，Cr含量在10%以内，表面复合 Al_2O_3 与 ZrO_2 ， Al_2O_3 与 ZrO_2 的比例为n/m

