

序

1912 年劳厄(Max von Laue)将晶体视为三维光栅,利用 X 射线管发出波长与晶体原子间距相当的 X 射线照射硫酸铜晶体,发现了 X 射线的衍射现象,随后与布拉格父子(William Henry Bragg 和 William Lawrence Bragg)等开创了 X 射线衍射理论及应用,至 20 世纪四五十年代,X 射线衍射的原理、方法就已基本建立,用于晶体物质结构分析,应用范围覆盖了固体物理学、矿物学、化学、分子生物学,推动了材料工程、医药及生物工程、表面工程、机械工程等领域的技术进步。

随着人们对晶体物质内部晶体结构及其变化的无损分析需求,在 20 世纪中期发明了中子衍射的方法和技术,在 20 世纪后期又发明了高能同步辐射的短波长 X 射线衍射方法和技术,实现了厘米级至分米级厚度材料内部的物相、织构、应力、晶体取向等的无损检测分析,广泛地用于基础研究和工程应用。但是,中子衍射、高能同步辐射的短波长 X 射线衍射属于国家级的大型科学实验装置,造价高(数十亿人民币)、维护使用费用贵、占地面积大、配套设施多、使用不方便(需要预约排队)等。为此,《短波长特征 X 射线衍射》一书作者基于光的波粒二象性原理,利用重金属靶 X 射线管辐射波长为 $0.2\text{\AA}$ 左右的短波长特征 X 射线,研究发明了短波长特征 X 射线衍射方法和仪器,实现了厘米级厚度材料内部的物相、织构、应力、单晶取向等的无损检测分析。该技术和仪器除了可以放在实验室进行科学实验外,还可以用于生产现场的实时监测或检测。

该书是作者研究发明短波长特征 X 射线衍射二十年来在理论与工程应用方面的总结,着重阐述短波长特征 X 射线衍射的原理、方法,介绍短波长特征 X 射线衍射仪器以及在铝、钛、钢、镍基高温合金等材料/工件的若干工程应用,对 X 射线衍射分析、材料、机械制造等领域的工程技术人员具有很高的参考价值。

周上祺

2023 年 8 月于重庆

前 言

1996 年, X 射线衍射研究的前辈——周上祺教授针对利用表面残余应力难以评价钎合金焊接工艺参数和服役可靠性的难题, 提出了利用常规衍射所用波长为 $2\text{\AA}$ 左右的特征 X 射线无损测定焊接残余应力及其沿层深分布的方案。随后, 本书作者提出了采用准直光路方式解决定点探测钎合金电子束焊接件内部衍射信息的问题, 并利用 $\text{CrK}\alpha$ 衍射的 X 射线应力分析仪, 最终无损测定了钎合金电子束焊接件沿层深的残余应力及其分布, 其装置和方法于 2000 年获得了中国发明专利授权。由于 $\text{CrK}\alpha$ 对常用铝、硅、钛、钢等材料及其制品的穿透性太弱(仅数微米至数百微米), 该技术难以无损检测分析这些常用材料内部的晶体结构(如物相、单晶取向等)或晶体结构变化(如应力、织构等)。

20 世纪中后期, 发达国家发明了中子衍射、高能同步辐射的硬 X 射线衍射等大型科学实验装置及其技术, 从晶体内部原子的排列和内部势能的层级, 支撑了发达国家科学技术的长足发展和高、精、尖装备的研发生产。而我国的中子衍射装置于 2014 年才建成, 高能同步辐射及其短波长 X 射线衍射装置计划于 2025 年建成。

为此, 本书作者经过数年的深思, 在 2000 年摒弃了晶体衍射单色化等已有的传统单色化技术, 基于光的波粒二象性原理, 利用重金属靶 X 射线管辐射波长为 $0.2\text{\AA}$ 左右的短波长特征 X 射线对铝、硅、钛、钢等常用材料的强穿透性, 提出了研发短波长特征 X 射线衍射的设想, 试图解决当时我国还不能无损检测分析晶体材料/工件内部应力、织构、物相等的难题。从 2000 年开始, 先后在周上祺、刘连仲、冉启芳等老师的帮助和支持下, 历经原理样机研制和设想的验证、工程样机研制和应用验证, 独创了短波长特征 X 射线衍射技术, 在 2008 年 11 月研制完成了世界上首台短波长 X 射线衍射仪, 并率先在我国实现了厘米级厚度常用材料及其制品内部应力、织构、物相等的无损检测分析, 并得到了初步的工程应用。

作者独创的短波长特征 X 射线衍射技术及其仪器, 不仅具有与中子衍射、高能同步辐射短波长 X 射线衍射等大型科学实验装置及其技术相类似的部分功能, 还可以为企业、研究机构拥有和方便使用, 既是一种可以应用于实验室的“大众化”无损检测分析仪器, 也是一种可以应用于车间、生产线的无损检测分析设备。

为了让关注短波长特征 X 射线衍射的同仁有更系统的了解, 本书系统地介绍了短波长特征 X 射线衍射原理、方法、仪器、应用和发展方向。本书主要分为三

部分：第一部分介绍 X 射线衍射基础，包含 X 射线物理学基础和晶体的 X 射线衍射基础；第二部分介绍短波长特征 X 射线衍射基础、仪器及实验技术，包含短波长特征 X 射线衍射基础、SWXRD-1000 型短波长 X 射线衍射仪、准确测定衍射谱的极密度极大值法等实验分析技术基础等内容；第三部分介绍晶体材料/工件内部的短波长特征 X 射线衍射分析应用，包含多晶材料内部织构、内部残余应力以及单晶内部晶面取向等的原位无损测定案例，帮助进一步理解、运用短波长特征 X 射线衍射技术。本书第 1 章~第 6 章、第 8 章、第 11 章由郑林执笔，第 7 章由郑林、张津共同执笔，其余部分由张津执笔。

本书介绍的研究成果先后得到国家重大科学仪器设备开发专项、863 计划、国家自然科学基金等项目的支持，衷心感谢国家国防科技工业局、中国兵器装备集团有限公司科信部的帮助以及才鸿年院士的大力支持，衷心感谢西南工程技术研究所在人、财、物及协调方面尽力提供的帮助。本书涉及的研究工作有西南工程技术研究所的何长光、窦世涛、彭正坤、陈新等的贡献，也有北京科技大学计鹏飞博士，高振桓、牟建雷、李峰、郭学博、杨中玉、周俊、袁孝民、赵永乐等硕士的贡献，作者在此向所有给予支持的领导、学者和朋友致以诚挚的谢意。

由于短波长特征 X 射线衍射尚处于发展的初期，加之作者水平有限，书中难免存在不妥之处，恳请批评指正，并诚邀读者将其应用于科学实践，解决基础研究和实际工程中的相关难题，推动短波长特征 X 射线衍射更好、更快地发展。作者希望与读者更深入地交流，电子邮箱：zhenglin19911120@163.com。

郑 林 张 津

2023 年 7 月于重庆

目 录

序

前言

第 0 章 绪论——发展中的 X 射线衍射	1
0.1 X 射线学的重大成就	1
0.2 X 射线衍射学的进展	2
0.2.1 物体表面 X 射线衍射的方法及仪器	3
0.2.2 物体内部衍射的方法及仪器	4

第一部分 X 射线衍射基础

第 1 章 X 射线物理学基础	11
1.1 X 射线的发现、产生及现象	11
1.2 X 射线的波动性和粒子性	13
1.2.1 X 射线的波动性	13
1.2.2 X 射线的粒子性及波粒二象性	14
1.2.3 X 射线波粒二象性的呈现	16
1.3 X 射线源及其 X 射线光谱	17
1.3.1 X 射线管	17
1.3.2 反射靶 X 射线管的 X 射线光谱	20
1.3.3 重金属靶 X 射线管的短波长特征 X 射线谱与高能同步辐射的 X 射线谱	24
1.4 X 射线的折射	25
1.5 X 射线的散射与 X 射线强度衰减	26
1.5.1 散射	26
1.5.2 X 射线光电吸收与荧光辐射	28
1.5.3 X 射线强度的衰减	30
第 2 章 晶体的 X 射线衍射基础	32
2.1 晶体及七种晶系	32
2.1.1 晶体和非晶体	32
2.1.2 布拉维点阵和晶系	32
2.1.3 常见的晶体结构	35

2.2	晶体特性及其表征方法	36
2.2.1	晶体定向	36
2.2.2	晶面指数	37
2.2.3	晶向指数	39
2.2.4	晶面间距	41
2.2.5	晶面夹角	42
2.2.6	晶带	42
2.2.7	晶体的对称性	43
2.2.8	晶体的各向异性及滑移系	48
2.2.9	晶体的极射赤面投影	50
2.2.10	晶向、晶面法向在极射赤面投影坐标	56
2.2.11	标准极图	58
2.3	晶体的 X 射线衍射方向及其方程	59
2.3.1	劳厄衍射	59
2.3.2	布拉格方程	61
2.4	倒易空间与衍射矢量	63
2.4.1	倒易点阵的定义	63
2.4.2	倒易矢量的性质	64
2.4.3	衍射矢量方程与埃瓦尔德倒易球	67
2.5	X 射线衍射强度	68
2.5.1	结构因子	69
2.5.2	晶胞结构因子	71
2.5.3	一个小晶体的衍射强度	72
2.5.4	多晶粉末衍射的积分强度	75
2.5.5	倒易点阵的衍射斑与衍射线的形状大小	76
2.6	常规 X 射线衍射的两种主要衍射方式	78
2.6.1	角度色散衍射	79
2.6.2	能量色散衍射	79
2.7	中子衍射简介	81
2.8	高能同步辐射的短波长 X 射线衍射简介	85
2.9	X 射线管的短波长 X 射线能量色散衍射简介	87

第二部分 短波长特征 X 射线衍射基础、仪器及实验技术

第 3 章	短波长特征 X 射线衍射基础	91
3.1	短波长特征 X 射线衍射原理	91

3.2 基于光子能量分析的短波长特征 X 射线单色化及衍射强度的准确测量	95
3.2.1 探测器系统能量分辨率	95
3.2.2 短波长特征 X 射线单色化的能量分辨率要求	97
3.2.3 短波长特征 X 射线衍射强度的准确测量	97
3.3 短波长 X 射线的屏蔽	99
3.4 衍射几何光路与衍射体积	100
3.5 短波长特征 X 射线衍射谱的测试	102
3.6 短波长特征 X 射线衍射峰峰形的特征	103
3.7 短波长特征 X 射线衍射谱的晶面间距测试误差分析	105
第 4 章 SWXRD-1000 型短波长 X 射线衍射仪	107
4.1 SWXRD-1000 型短波长 X 射线衍射仪简介	107
4.2 SWXRD-1000 型短波长 X 射线衍射仪及主要技术指标	108
4.3 仪器主要分系统	110
4.3.1 X 射线源	111
4.3.2 准聚焦的平行准直光路系统	112
4.3.3 衍射的短波长特征 X 射线探测系统	112
4.3.4 精密机械运动系统	112
4.3.5 测控系统	112
4.3.6 屏蔽系统	113
4.4 测控分析软件简介	113
4.4.1 SWXRD 测控软件 V2.0	113
4.4.2 SWXRD 分析软件 V2.0	118
第 5 章 短波长特征 X 射线衍射的实验分析技术基础	123
5.1 可测厚度与短波长特征 X 射线的波长选取	123
5.2 衍射角零点	124
5.3 测试部位的定位	125
5.3.1 衍射仪圆心定位	125
5.3.2 衍射过程的短波长特征 X 射线传播路径	127
5.3.3 SWXRD 测试部位的常规定位方法	128
5.4 粗晶材料的衍射谱测试技术	128
5.5 织构与极图	133
5.6 织构材料的“反常衍射峰”	135
5.6.1 “反常衍射峰”	135
5.6.2 “反常衍射峰”的 SWXRD 实验研究及其呈现规律	136

5.6.3 关于“反常衍射峰”的探讨	138
5.7 准确测定各向异性材料衍射峰的极密度极大值法	139
5.8 衍射谱的基本数据处理	140
5.8.1 SWXRD 谱的基本分析方法	141
5.8.2 关于不对称拟合函数的研究	142
5.9 晶体材料/工件内部的物相定性分析	145
5.9.1 物相	145
5.9.2 物相定性分析	145
5.9.3 物相定性分析实例	149

第三部分 晶体材料/工件内部的短波长特征 X 射线衍射分析应用

第 6 章 多晶材料/工件内部织构与单晶体内部晶面取向的原位无损检测	155
6.1 多晶材料内部织构与测试	155
6.1.1 常见的织构类型与极图	155
6.1.2 极图的 SWXRD 测量方法	156
6.1.3 极图分析	158
6.2 内部织构分布均匀性的特征参量表征及其快速无损检测分析	160
6.2.1 预拉伸铝板内部晶面取向均匀性的特征参量选取	160
6.2.2 快速无损检测预拉伸铝板内部织构均匀性的装置和方法	161
6.2.3 快速原位无损检测预拉伸铝板内部晶面取向分布的均匀性	162
6.3 单晶体内部晶面取向的原位无损测定与衍射峰测量准确性的评估	164
6.4 各向异性材料衍射峰位准确测量的判定准则	168
第 7 章 晶体材料/工件内部残余应力的原位无损测定	169
7.1 残余应力及其产生	169
7.1.1 残余应力的内涵	169
7.1.2 残余应力的产生	170
7.2 内应力模型及晶体衍射表征	171
7.2.1 Macherauch 内应力模型及其分类	171
7.2.2 郑林-张津内应力模型及其分类	172
7.3 晶体衍射测定应力的应变与应力关系	175
7.3.1 材料应变与晶格应变	175
7.3.2 应力-应变关系	176
7.4 主应变的求解方法	178
7.5 无损测定(残余)应力的常用方法	179
7.5.1 $\sin^2\psi$ 法	180

7.5.2	$\cos\alpha$ 法	181
7.5.3	d_0 法	184
7.6	无损测定各向异性材料内部应力的新方法——极密度极大值法	185
7.6.1	平面应力的极密度极大值法	186
7.6.2	三维应力的极密度极大值法	186
7.7	无应力标样制备	187
7.7.1	概述	187
7.7.2	无应力标样晶面间距 d_0 的影响因素	188
7.7.3	退火标样的制备	190
7.7.4	方块状、梳状标样的制备	191
7.7.5	不同标样对残余应力测试结果的比较	194
7.8	应变、应力测试的 SWXRD 实验验证	196
7.8.1	应变测试的对比实验	196
7.8.2	淬火铝板内部残余应力测试的对比实验	197
7.9	铝合金搅拌摩擦焊接件内部残余应力的两种无损测定方法 综合运用	198
7.9.1	样品和测试条件	199
7.9.2	$\sin^2\psi$ 法无损测定焊缝中间层的纵向残余应力	200
7.9.3	采用极密度极大值法无损测定中间层垂直焊缝的残余应力及其分布	205
7.9.4	测试结果分析与讨论	209
7.10	淬火铝板内部三维残余应力无损测定	210
7.10.1	样品、测试要求及测试时间	210
7.10.2	二维/三维残余应力的无损测定及比较	212
7.11	部分典型零部件内部残余应力无损测定	214
7.11.1	30mm 厚 7075 淬火铝板内部残余应力及其分布的无损测定	214
7.11.2	A100 高强度孔挤压强化件内部残余应力及其分布的无损测定	215
7.11.3	钛合金 TC4 焊接空心叶片内部残余应力及其分布的无损测定	216
7.11.4	3D 打印钛合金 TC4 平板内部残余应力及其分布的无损测定	217
7.12	无损测定(残余)应力中的常见问题	218
7.12.1	工件或样品的准备	218
7.12.2	测试晶面的选择	219
7.12.3	材料系数及应力模型	221
第 8 章	预拉伸铝板内部织构对内部残余应力状态影响及消减对策研究	223
8.1	预拉伸铝板及其相关研究	223
8.2	两种预拉伸铝板内部残余应力和织构及其分布的无损测定	224

8.2.1	预拉伸铝板内部结构及其沿厚度方向分布的无损测定	224
8.2.2	预拉伸铝板内部残余应力及其沿厚度方向分布的无损测定	226
8.3	残余应力与均匀塑性变形	228
8.4	不均匀结构的产生	229
8.4.1	预拉伸铝板的滑移系与内部结构	229
8.4.2	结构分布的均匀性、塑性变形的均匀性与残余应力	229
8.5	预拉伸铝板内部残余应力的消减对策	230
8.6	结构和残余应力对加工变形的影响	230
第 9 章	铝合金板搅拌摩擦焊残余应力与性能研究	232
9.1	研究方法	233
9.1.1	搅拌摩擦焊	233
9.1.2	组织结构分析	234
9.1.3	残余应力的测试	234
9.1.4	无应力标样制备	234
9.2	7075 铝合金 FSW 焊接接头组织及内部残余应力	235
9.2.1	FSW 焊接接头的微观组织及显微硬度	235
9.2.2	FSW 样品内部残余应力分析	237
9.3	时效对 FSW 焊接接头组织及内部残余应力分布的影响	242
9.3.1	时效前后焊接接头的微观组织	242
9.3.2	时效后焊接接头的显微硬度	246
9.3.3	时效前后焊接接头的残余应力分布	246
9.4	FSW 内部残余应力及性能指标的关联性研究	250
9.4.1	不同工艺加工的 FSW 焊接样品	250
9.4.2	焊接参数对焊接接头微观组织的影响	251
9.4.3	焊接参数对焊接接头显微硬度的影响	254
9.4.4	焊接参数对接头拉伸性能的影响	255
9.4.5	焊接参数对焊接残余应力分布的影响	257
9.4.6	内部残余应力及性能指标的关联性	262
9.4.7	关联性研究结论	266
第 10 章	镁合金板成形残余应力及其消减研究	268
10.1	镁合金残余应力的研究现状	268
10.2	不同挤压工艺的镁合金板残余应力及其消减	270
10.2.1	挤压板残余应力测试	270
10.2.2	挤压工艺对其残余应力分布的影响	277
10.2.3	挤压板残余应力的消减	279

10.3 不同轧制工艺的镁合金板材残余应力及其消减·····	285
10.3.1 AZ31B 镁合金轧制·····	286
10.3.2 轧制工艺对镁合金板材显微组织的影响·····	288
10.3.3 轧制工艺对镁合金板材织构的影响·····	290
10.3.4 轧制工艺对镁合金板材残余应力的影响·····	301
10.3.5 上坡淬火消减镁合金残余应力·····	303
第 11 章 铝合金装配件内部应力及其分布研究 ·····	309
11.1 装配应力的产生及危害·····	309
11.2 铝合金装配模拟件应力的实验研究·····	310
11.2.1 实验设计·····	310
11.2.2 装配模拟件及其测试部位·····	311
11.2.3 装配应力的无损测定·····	312
11.2.4 装配应力的无损测定结果·····	313
11.2.5 分析与讨论·····	314
11.2.6 结论·····	318
11.3 抑制装配应力的对策研究·····	319
结束语 ·····	320
主要参考文献 ·····	325
附录 ·····	326
附录 1 元素的物理性质·····	326
附录 2 K 系、L 系及 M 系特征 X 射线的能量·····	330
附录 3 K 系特征 X 射线的波长、吸收限和激发电压·····	335
附录 4 X 射线质量吸收系数·····	337
附录 5 原子散射因子 f ·····	341
附录 6 洛伦兹偏振因子 $\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)$ ·····	345
附录 7 各种点阵的结构因子 $ F_{hkl} ^2$ ·····	347
附录 8 多重性因子 P_{hkl} ·····	348
附录 9 立方系晶面(或晶向)间夹角·····	348
附录 10 短波长特征 X 射线衍射的常用材料最大可测厚度·····	351
附录 11 无损测定常用材料内部应变/应力的推荐衍射晶面·····	352

第 0 章 绪论——发展中的 X 射线衍射

自伦琴 1895 年发现 X 射线以来,人们发现了 X 射线与物质相互作用产生的各种现象。在 19 世纪和 20 世纪初发展起来的经典物理和量子物理的理论基础上,人们对这些现象和 X 射线性质进行了深入研究,形成了 X 射线学的三大分支,即 X 射线透视学、X 射线光谱学和 X 射线衍射学,奠定了 X 射线学理论基础,并在科学技术上产生了深远影响。

0.1 X 射线学的重大成就

(1) X 射线透视学的成就:伦琴在 1895 年通过其夫人之手的曝光胶片而意外发现了 X 射线;其后, X 射线很快用于人体伤病的检查(照 X 射线/射线透视)、工件及其内部缺陷的检查(X 射线探伤/安检);在 20 世纪 60~70 年代, X 射线与计算机技术的结合,发明了 X 射线计算机断层扫描(computed tomography, CT), CT 能确切地判定人体伤病和工件内部缺陷的空间位置、形状大小,并获得清晰的人体和工件内部构成等。

一束强度为 I_0 的 X 射线穿过厚度为 t 的物质后的 X 射线强度 I 可以表达为

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (0-1)$$

式中, μ 是被测物质的线吸收系数,该公式揭示了透射的 X 射线强度衰减规律。

(2) X 射线光谱学的成就:劳厄等的实验以晶体作为分光元件,从而开启了 X 射线光谱学的研究。莫塞莱于 1913 年发现了从铝到金 38 种元素特征 X 射线谱频率的平方根与原子序数的线性关系,构成了理解元素周期律的一个里程碑,丰富了人们对原子结构的认识,可以通过特征 X 射线的测量分析得知物体包含的元素种类及其含量,各种 X 射线光谱仪器已应用到科学研究和工程技术的各个领域。表示特征 X 射线谱频率 ν 与产生特征 X 射线谱的原子序数 Z 之间关系的莫塞莱定律为

$$\sqrt{\nu} = K(Z - \sigma) \quad (0-2)$$

式中, ν 是 K 系特征谱线的频率; K 是所有化学元素 K 系特征谱线的普适常数; σ 是另一普适常数。通过适当变换 K 和 σ 的值,式(0-2)也可适用于 L、M 和 N 系特征谱线。

X 射线波粒二象性的提出与验证：有关光的本质一直困扰人们的认知，它究竟是波还是粒子，以惠更斯为代表的波动学说与以牛顿为代表的粒子学说之争存在了几个世纪。1912 年，劳厄等利用 X 射线辐射晶体得到了其衍射花样，验证了 X 射线具有波动性，X 射线是具有一定波长的电磁波，同时也开创了 X 射线衍射学；1923 年，康普顿和吴有训进行了 X 射线束通过石墨所引起的非弹性散射实验，又揭示了它具有粒子性，从而体现了 X 射线的波粒二象性。随后，电子衍射实验又揭示了电子的波动性，从而表明了光子、电子等均具有波粒二象性。根据普朗克的量子理论，给出了 X 射线光子的能量 E 与波长 λ 之间的关系，进而爱因斯坦(Albert Einstein)提出了光的波粒二象性学说，该学说获得了广泛认同：

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1239.6}{\lambda} \quad (0-3)$$

式中，光子能量 E 以电子伏特(eV)为单位； h 为普朗克常数； c 为真空中的光速； λ 为波长且以纳米(nm)为单位。

(3) X 射线衍射学的成就：布拉格父子抓住了劳厄晶体衍射实验的另一面，给出了至今仍广为使用的晶体衍射方程(布拉格方程)：

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (0-4)$$

式中， d 为(hkl)晶面间距； θ 为(hkl)晶面衍射角的一半； λ 为衍射的 X 射线波长； n 为衍射级数(正整数，常常令 $n=1$)。其物理意义在于：当 d 、 2θ 、 λ 等 3 个变量满足布拉格方程时，也就是多个散射波的光程差等于波长 λ 的整数倍时，将发生相干散射，即衍射。

0.2 X 射线衍射学的进展

X 射线衍射学，是根据 X 射线辐射晶体后所产生衍射线的方向和强度来确定晶体的结构(如物相分析、生物大分子晶体结构测定等)或结构变化(如内应力、晶体取向、晶格畸变等与性能相关的物理量)的，指导人们从微观的原子周期性排列来辨认物质、辨认晶体物质的各向异性，以及指导人们以微观的晶体应变能及其能量涨落来表征物体的一部分内能——原子间势能，造福人类。基于 20 世纪初建立的 X 射线衍射理论，发展了晶体结构分析，从简单的 NaCl、单晶硅、氧化物、有机物蒽和萘等开始，一直到硅酸盐、金属合金和复杂的生物大分子(如蛋白质与脱氧核糖核酸等)的晶体结构测定，从多晶体到单晶体的空间各方向性能表征；发展了原子间势能分析，从物体表面到物体内部的原子间势能分析。晶体物质的 X 射线衍射分析成果，既奠定了固体物理学、矿物学、化学、分子生物学、现代材料学等学科基础，又推动了材料工程、医药及生物工程、表面工程、机械工程等

领域的技术进步。例如,石墨和金刚石都是由碳原子组成的,然而碳原子呈六方排列的石墨比较松软(工业上常常作为一种润滑剂),碳原子呈正四面体排列的金刚石却是世界上最为坚硬的天然物质;又如,根据药物的活性基团及装配位置的评定,研制新的药品等;再如,通过内应力的 X 射线衍射分析测定,即物体原子间势能变化的表征,进行从小的单晶叶片到大型发电站的结构安全性评定等。

0.2.1 物体表面 X 射线衍射的方法及仪器

X 射线衍射技术的进步与 X 射线晶体衍射学理论相互推动发展。

从 20 世纪初开始,X 射线衍射仪器就采用 X 射线管作为辐射源,检测分析晶体结构及其变化的 X 射线衍射技术得到了广泛使用。这些 X 射线衍射仪器通常采用与原子间距相当波长范围(约为 $2\text{\AA}$)的特征 X 射线,如 Cu 靶 X 射线管辐射的 $\text{CuK}\alpha$ 、Co 靶 X 射线管辐射的 $\text{CoK}\alpha$ 等,进行 X 射线衍射检测分析。绝大多数物质对波长 $2\text{\AA}$ 左右的 X 射线有强吸收性,因此只能无损检测分析晶体材料表面(约 $10\mu\text{m}$ 厚)的晶体结构或结构变化。BRUKER 公司 D8 型 X 射线衍射仪(图 0-1)就是这些 X 射线衍射仪器的代表。



图 0-1 BRUKER 公司 D8 型 X 射线衍射仪

20 世纪 40 年代以来,大型科学实验装置——同步辐射装置逐渐发展起来,其辐射的 X 射线束以光谱连续、强度高、发散度小等为特征,其辐射强度是包括 X 射线管在内的其他 X 射线源无法达到的,同步辐射装置显著推进了包括 X 射线衍射学在内的相关学科的研究和应用。

另外,根据电子具有的波粒二象性,在检测分析晶体结构及其变化的 X

射线衍射理论上,于 20 世纪 20~50 年代建立了电子衍射理论。类似于可见光的透镜聚焦性,电子枪发射的电子束经磁场透镜聚焦成微束电子,用于极薄晶体材料小至微米级尺度的微区衍射分析。目前,各种电子显微镜已广泛用于基础研究和应用研究。近年来,基于电子衍射,又发展了电子背散射衍射(electron backscattering diffraction, EBSD),用于晶体材料表面微区取向/织构等的分析。

0.2.2 物体内部衍射的方法及仪器

1. 中子衍射

同样,根据中子具有的波粒二象性,在检测分析晶体结构及其变化的晶体衍射理论上建立了中子衍射(neutron diffraction)理论。20 世纪 50 年代以后,发达国家利用中子的强穿透性,以核反应堆为中子源,研发了中子衍射方法和装置,实现了无损地对厘米级乃至分米级厚度晶体材料工件进行由表及里的衍射分析,形成了相应的国际标准,并在发达国家得到推广,广泛用于基础研究和工程应用。我国也于 2014 年建成了两座中子衍射装置,2018 年建成了散裂中子源的衍射装置。

2. 高能同步辐射的硬 X 射线衍射

20 世纪 80 年代以后发展起来的高能同步辐射装置,其电子回旋运动轨迹的周长达数千米,能够产生高通量的高能 X 射线(high energy X-ray),或称为硬 X 射线(hard X-ray),其辐射的 X 射线束具有强度高、发散度小、连续光谱范围广等特征,成为当今最强的 X 射线源——超级光源,如欧洲同步辐射光源(Europe synchrotron radiation facility, ESRF)(图 0-2)、美国先进光子源(advanced photon source, APS)、日本 8GeV 超级光子环(super photon ring-8, SPRING-8)等,以及我国计划于 2025 年在北京建成的首座高能同步辐射光源(high energy photon source, HEPS)。通常,将光子能量大于 40keV 的 X 射线称为高能 X 射线或短波长 X 射线,而在工程领域将其称为硬 X 射线,因而在本书中,高能 X 射线、硬 X 射线与短波长 X 射线均是依照习惯而称谓不同的同一波段 X 射线。

高能同步辐射装置产生穿透力强的短波长 X 射线,为短波长 X 射线用于晶体衍射分析提供了强有力的辐射源,最短可用波长约比通常 X 射线衍射仪器采用的 X 射线波长小 1 个数量级以上,其波长可短至 0.01nm(ESRF 辐射光子能量最高可达 133keV)到 0.003nm(APS 辐射光子能量最大可达 300keV),亦实现了无损地对厘米级乃至分米级厚度材料工件进行由表及里的 X 射线衍射检测分析,是 X 射线衍射技术发展上的里程碑,显著拓展了 X 射线衍射的应用领域。

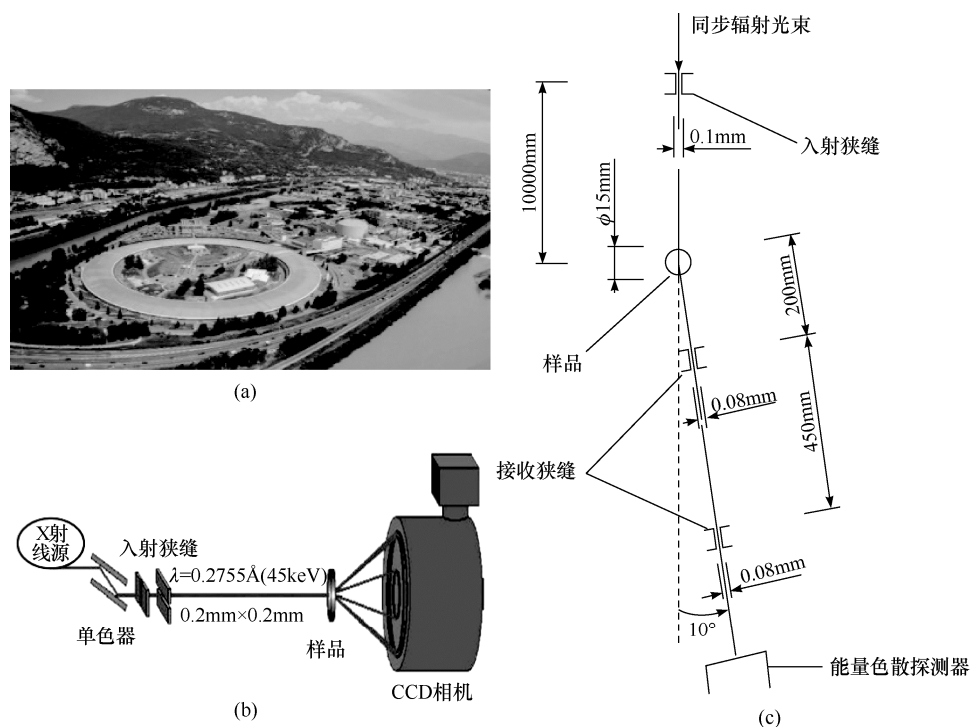


图 0-2 光子能量范围 5~133keV 的 ESRF 及其两个衍射站示意图

(a) ESRF; (b) ID11-单色光衍射站; (c) ID15A-能量色散衍射站

产生穿透力强的短波长 X 射线的高能同步辐射装置，是一种大型科学实验装置，其造价更为高昂、体积庞大、使用维护不便等，使得该装置无损地对材料工件内部进行短波长 X 射线衍射分析仅为少数专家学者所用。同样，依附于核反应堆和散裂中子源的中子衍射技术，亦因为辐射源的造价高昂、体积庞大、使用维护不便等原因，难以为广大的研究人员、工程技术人员所使用，限制了这两种衍射技术的普及应用。

3. 重金属靶 X 射线管的短波长 X 射线衍射

1) 连续谱的短波长 X 射线能量色散衍射

20 世纪 90 年代英国牛津大学的 Korsonsky 等，为了克服上述两种衍射技术难以在广大科技工作者中普及应用的局限，利用 200kV 的钨靶 X 射线管产生的短波长 X 射线连续谱，采用固定衍射角 2θ 的能量色散衍射方式，试图实现对材料/工件内部衍射信息的无损检测分析。然而，由于靶材的短波长特征 X 射线对能量色散衍射谱的干扰，以及短波长 X 射线连续谱强度太弱等原因，利用重金属靶辐射短波长 X 射线谱进行能量色散衍射的技术未能得到推广应用。

2) 短波长特征 X 射线衍射

2000 年, 本书作者在未知 Korsonsky 等研发的情况下, 提出了采用重金属靶 X 射线管为辐射源, 基于光的波粒二象性原理研发短波长特征 X 射线衍射 (short-wavelength X-ray diffraction, SWXRD) 的设想, 试图突破中子衍射技术和短波长 X 射线衍射技术依赖核反应堆和高能同步辐射装置作为辐射源 (大型科学实验装置), 难以在企业及绝大多数研究机构应用场景推广使用的局限, 并解决当时我国还没有上述大型科学实验装置而不能无损检测分析材料/工件内部应力、组织、物相等的难题。

该设想是: 采用广为使用的小型辐射源——重金属靶 X 射线管为辐射源。在重金属靶 X 射线管辐射强度比高能同步辐射装置低 6 个数量级以上、比常规 X 射线衍射所用波长小 1 个数量级而导致晶体材料衍射能力低 3 个数量级的条件下, 通过光子能量分析获取单一波长的短波长特征 X 射线, 定点探测晶体材料内部被测部位衍射的短波长特征 X 射线强度及其沿衍射角 2θ 的分布, 即衍射谱, 达到无损检测分析晶体材料/工件内部应力、组织、物相等的目的。

从 2002 年开始, 本书作者组建并带领研发团队, 在 2004 年研制了以钨靶 X 射线管为辐射源的短波长特征 X 射线衍射原理样机, 验证了该设想; 其后, 在 2008 年研发了短波长特征 X 射线衍射技术, 并发明了无损测定强织构材料/工件内部衍射谱、残余应力的极密度极大值法, 首先在国内实现了 30mm 厚轧制铝板内部物相、内部组织、内部残余应力及其分布的无损检测分析。2008 年研制完成了 SWXRD-1000 型短波长 X 射线衍射仪 (图 0-3), 该仪器利用 $W\text{K}\alpha_1$ (光子能量为 59.318keV, 波长为 0.208992Å) 的强穿透性, 可以对厘米级厚度常用材料/工件内部物相、组织、(残余) 应力等及其分布进行无损检测分析, 并得到了初步推广应用。



图 0-3 SWXRD-1000 型短波长 X 射线衍射仪

重金属靶 X 射线管辐射的 X 射线谱包含特征谱和连续谱, 而特征谱的波长、光子能量均为物理常数, 加上光子能量分析单色化的特性等, 使得短波长特征 X 射线衍射既有与高能同步辐射的短波长 X 射线衍射的共性, 亦有特殊性。了解高能同步辐射的短波长 X 射线衍射或硬 X 射线衍射(hard X-ray diffraction)的读者, 将在阅读本书汇集的作者及其研发团队 20 余年来发明的方法、仪器及其应用后, 体会与理解这些异同。

需要说明的是:

(1) 短波长特征 X 射线主要是指重金属靶 X 射线管辐射光子能量 E 大于 40keV 的, 也就是波长 λ 小于 0.031nm 的 K 系特征 X 射线, 即原子序数 Z 大于 55 的靶材元素才能使重金属靶 X 射线管辐射出波长 λ 小于 0.031nm 的 K 系特征 X 射线。换句话说, 短波长特征 X 射线是指靶材元素原子序数 Z 大于 55 的重金属靶 X 射线管发出的 K 系特征 X 射线, 其光子能量 E 大于 40keV, 其波长 λ 小于 0.031nm。

(2) 本书作者将该发明命名为短波长特征 X 射线衍射, 一是因为所采用重金属靶 X 射线管辐射的 K 系特征 X 射线波长 λ 为 0.02nm 左右, 比常规 X 射线衍射所采用 X 射线管辐射的 K 系特征 X 射线波长 λ 约小一个数量级; 二是因为 X 射线的波长是度量晶面间距离的长度基准, 而这些特征 X 射线的波长均为物理常数。

可喜的是, 为了满足我国科学技术发展的需求, 建在北京、四川、广东等地的中子衍射装置已于 2015~2018 年投入使用, 而且我国首座高能同步辐射光源及其硬 X 射线衍射站也即将建成。我们相信, 随着相关方法、技术的发展及其交互作用, 包括能够应用于实验室、生产车间和生产线的短波长特征 X 射线衍射在内的新方法、新理论及其仪器将会得到飞速发展, 并推动科学技术进步, 造福社会。

第一部分 X 射线衍射基础

