

金属材料定量相分析  
——X 射线衍射  $K$  值法

YB/T 5320—2006

(GB/T 5225—1985 调整)

Metal materials—Quantitative phase analysis  
—“Value  $K$ ” method of X-ray diffraction

本标准适用于测量金属材料多晶粉末中的物相含量。也可供其他材料的多晶粉末试样定量相分析参照使用。

## 1 原理

一种物相的 X 射线衍射花样是该物相的晶体结构特性表征。

用  $K$  值法对多相试样进行 X 射线衍射定量分析时,某相的衍射线累积强度与该相在试样中的含量有公式(1)、(2)的关系(推导见附录 A):

$$X_a = \frac{1}{K_r^a} \cdot \frac{I_a(h_i k_i l_i)}{I_r(h_j k_j l_j)} \cdot \frac{W_r}{W_o} \dots\dots\dots (1)$$

$$K_r^a = \frac{I_a^r(h_i k_i l_i)}{I_r^r(h_j k_j l_j)} \cdot \frac{W_r^r}{W_a^r} \dots\dots\dots (2)$$

式中:  $X_a$ —— $a$  相在待测粉末中的重量含量;

$K_r^a$ ——比例常数。对同一辐射,该常数与待测  $a$  相及参考物质有关;

$I_a(h_i k_i l_i)$ ——待测粉末加入参考物质后, $a$  相( $h_i k_i l_i$ )晶面的衍射线累积强度;

$I_r(h_j k_j l_j)$ ——待测粉末加入参考物质后,参考物质( $h_j k_j l_j$ )晶面的衍射线累积强度;

$I_a^r(h_i k_i l_i)$ ——参考试样中  $a$  相( $h_i k_i l_i$ )晶面的衍射线累积强度;

$I_r^r(h_j k_j l_j)$ ——参考试样中参考物质( $h_j k_j l_j$ )晶面的衍射线累积强度;

$W_r$ ——待测粉末加入参考物质后,参考物质的重量;

$W_o$ ——待测粉末加入参考物质时,所取待测粉末的重量;

$W_r^r$ ——参考试样中参考物质的重量;

$W_a^r$ ——参考试样中待测相粉末的重量。

本方法特点是通过先求  $K_r^a$  值最后测定  $X_a$ 。

注:参考试样指求  $K_r^a$  值时所配制的试样。

## 2 试样的要求和制备

## 2.1 配样

## 2.1.1 称重

配样称重时,重量的相对偏离量不得大于 0.1%。

## 2.1.2 参考物质与参考试样

## 2.1.2.1 参考物质的选择

选择参考物质的原则是：

- a. 在测试过程中,其物理、化学性质稳定,不易潮解;
- b. 用于测量的衍射线强度要强,其峰位与待测相的测量衍射线接近而又互不重叠,也不受其他衍射线干扰;
- c. 参考物质的线吸收系数、颗粒半径应与待测相尽量接近。颗粒半径要符合本标准 2.1.2.2 的要求。

2.1.2.2 参考物质、待测相的线吸收系数和颗粒半径应满足公式(3):

$$|\mu_1 - \bar{\mu}| \cdot \frac{D}{2} \leq 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:  $\mu_1$ ——待测相的线吸收系数, 1/cm;

$\bar{\mu}$ ——参考物质与待测相的混合物的线吸收系数;

$D$ ——颗粒直径,  $\mu\text{m}$ 。

参考物质和待测相的颗粒半径许可范围为 0.1~50 $\mu\text{m}$ 。

2.1.2.3 求  $K_r^s$  值时,纯参考物质与纯待测相混合而成的参考试样的配比建议为:

$$\frac{W_r}{W_s} = 1 : 1$$

当参考物质与待测相的被测衍射线累积强度相差较大时,应改变配比,增强弱衍射线的累积强度。

2.1.2.4 待测粉末中加入参考物质的量应使混合试样中待测相与参考物质所选用的衍射线累积强度基本相当。

注:混合试样指待测粉末加入参考物质后制成的试样。

### 2.1.3 待测粉末与混合试样

2.1.3.1 在整个测定过程中,待测粉末与混合试样必须不发生相变、不潮解、化学性质稳定。

2.1.3.2 待测粉末的颗粒半径应满足 2.1.2.2 的要求。

### 2.1.4 混样

将 2.1.2.3 和 2.1.2.4 配成的粉末分别用玛瑙乳钵研磨 30~40min 混合均匀。

## 2.2 试样的制备

### 2.2.1 参考试样和混合试样的大小与厚度

在任何选用的衍射位置,X 射线的照射区域不得超出试样的表面范围。

试样的厚度应满足公式(4):

$$t \geq \frac{3.45 \sin \theta}{\mu_1} \cdot \frac{\rho}{\rho'} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:  $t$ ——试样的厚度, cm;

$\theta$ ——掠射角, 度;

$\mu_1$ ——试样的线吸收系数, 1/cm;

$\rho$ ——按国际物理常数表计算得的混合粉末密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;

$\rho'$ ——混合粉末的实测密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。

### 2.2.2 制样

2.2.2.1 采用常用的试样框架,在框架下面垫一块大于框架、约 300 号的金相砂纸(也可用相应粗糙的毛玻璃)。

2.2.2.2 将研磨好的混合粉末倒入试样框架内,垂直压紧成型。

2.2.2.3 将压好的试样翻转 180°角,取下砂纸,把试样与砂纸(或毛玻璃)接触的面作为测试面。

### 3 试验仪器和试验条件

#### 3.1 衍射仪

衍射仪综合稳定度\* 优于1%。

#### 3.2 试验条件

##### 3.2.1 扫描速度

选用每分钟0.5度或每分钟0.25度为宜。

##### 3.2.2 时间常数

相应选用2s或者4s为宜。

#### 3.3 衍射峰形要求

峰高应大于背底波动幅度的4倍；

峰高约为半高宽的4倍为宜。

### 4 试验步骤及结果计算

在作定量测定之前,参考试样和混合试样的衍射线强度先要与JCPDS标准卡片校对,检查参考物质和待测相有无择优取向。若存在择优取向,则应重新制样,尽量改善或消除择优取向。择优取向不严重时,按附录B进行修正。

#### 4.1 参考试样 $K_r^s$ 值的测定

4.1.1 欲求  $K_r^s$  值的纯待测相,须先进行X射线衍射定性分析检查其纯度,不得出现杂质衍射线。

4.1.2 按2.1.2选择的纯参考物质,应按4.1.1进行纯度检查。

4.1.3 按2.1.1和2.1.2分别配样。

4.1.4 按2.1.4和2.2制备试样。

4.1.5 记录所选用的各衍射线的累积强度。

4.1.6 每个试样至少重复制样三次,每次制成的试样测量三次衍射线累积强度。把每次衍射线累积强度值代入公式(2)求出每次的  $K_r^s$  值,取其平均  $K_r^s$  值。要求每次测量数据的相对标准偏差( $\sigma_{-1}$ )要与仪器的综合稳定度相当。 $\sigma_{-1}$ 按公式(5)计算:

$$\sigma_{-1} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{Y} - Y_i)^2}{n-1}}}{\bar{Y}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中: $\bar{Y}$ —— $n$ 次测量结果的平均值;

$Y_i$ ——第*i*次测量结果;

$n$ ——测量次数。

4.1.7 按公式(2)计算  $K_r^s$  值。

#### 4.2 待测相含量的测定

4.2.1 按2.1.2.4在待测粉末中加入参考物质,按2.2.2制样,以使被测相所选取的各衍射线符合3.3。

4.2.2 按4.1.6记录各相应衍射线的累积强度。

4.2.3 将4.1.7测定的  $K_r^s$  值和4.2.2的结果代入公式(1)计算出待测相的百分含量  $X_s$ 。

4.3 若满足上述要求,则  $X_s$  相对偏差 $\leq 5\%$ 。

\* 本标准仪器综合稳定度是指同一试验条件下对同一试样的同一衍射面,每隔10min测量一次衍射强度,在8h内所测衍射线强度值的相对标准偏差 $\sigma_{-1}$ 。

## 附录 A

(补充件)

## A.1 本标准中公式(1)的推导

粉末衍射的衍射线累积强度可以表示成

$$I = \frac{1}{32\pi R} \cdot I_0 \cdot \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \cdot \lambda^3 \cdot N^2 \cdot |F|^2 \cdot p \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot e^{-2M} \cdot A(\theta) \cdot V$$

$$= C \cdot \lambda^3 \cdot G \cdot V \quad \text{..... (A1)}$$

$$C = \frac{1}{32\pi R} \cdot I_0 \cdot \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \cdot \lambda^3 \quad \text{..... (A2)}$$

$$G = N^2 \cdot |F|^2 \cdot p \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot e^{-2M} \cdot A(\theta) \quad \text{..... (A3)}$$

式中:  $R$ ——测角仪半径;  
 $m$ ——电子的质量;  
 $e$ ——电子的电荷;  
 $c$ ——光速;  
 $N$ ——单位体积的晶胞数;  
 $\lambda$ ——波长;  
 $I_0$ ——入射线强度;  
 $F$ ——结构振幅;  
 $p$ ——多重性因子;  
 $\theta$ ——掠射角;

$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$ ——罗伦兹-偏振因子;

$e^{-2M}$ ——德拜-瓦洛因子;

$A(\theta)$ ——吸收因子;

$V$ ——被照射部分的体积。

对于混合试样,设其中  $r$  为参考物质,  $\lambda$  不变时,则第  $a$  相与参考物质  $r$  间的衍射线累积强度比有:

$$\frac{I_a}{I_r} = \frac{C \lambda^3 G V_a}{C \lambda^3 G V_r} = \frac{G_a}{G_r} \cdot \frac{W_a / \rho_a}{W_r / \rho_r} = \frac{G_a / \rho_a}{G_r / \rho_r} \cdot \frac{W_a}{W_r} \quad \text{..... (A4)}$$

式中:  $\rho_a$ —— $a$  相的密度;

$\rho_r$ ——参考物质  $r$  的密度;

$W_r$ ——参考物质  $r$  的重量;

$W_a$ —— $a$  相的重量;

$I_a$ ——待测粉末加入参考物质后,  $a$  相的衍射线累积强度;

$I_r$ ——待测粉末加入参考物质后, 参考物质  $r$  的衍射线累积强度。

令 
$$K_r^a = \frac{G_a / \rho_a}{G_r / \rho_r} \quad \text{..... (A5)}$$

则公式(A4)可变换成

$$K_r^a = \frac{I_a}{I_r} \cdot \frac{W_r}{W_a} \quad \text{..... (A6)}$$

上式即本标准中公式(2)。

在加入参考物质前,  $a$  相在待测粉末中所占的重量含量  $X_a$  为

$$X_a = \frac{W_a}{W_o} \dots\dots\dots (A7)$$

式中:  $W_o$ ——待测粉末的重量。

将公式(A7)代入公式(A6), 整理后得

$$X_a = \frac{1}{K_r^a} \cdot \frac{I_a}{I_r} \cdot \frac{W_r}{W_o} \dots\dots\dots (A8)$$

上式即本标准中公式(1)。

A.2 K 值的意义

由于  $K_r^a = \frac{G_a/G_r}{\rho_a/\rho_r}$ , 它是与待测  $a$  相和参考物质本身的性质、所选用的衍射晶面以及所选辐射有关的一个物理量, 因而当所选用辐射一定时, 对于已定两物质的指定衍射晶面, 其  $K$  值就是一个比例常数。

## 附录 B

(补充件)

B.1 若择优取向不严重,可采用下列公式修正衍射线累积强度:

$$I(h_i k_i l_i) = \frac{I_t(h_i k_i l_i)}{\rho^*(h_i k_i l_i)} \dots\dots\dots (B1)$$

$$\rho^*(h_i k_i l_i) = \frac{\left[ \sum_{i=1}^n N(h_i k_i l_i) \cdot \frac{I_t(h_i k_i l_i)}{I_u(h_i k_i l_i)} \right]}{\sum_{j=1}^n \left[ N(h_j k_j l_j) \cdot \frac{I_t(h_j k_j l_j)}{I_u(h_j k_j l_j)} \right]} \dots\dots\dots (B2)$$

式中:

$I(h_i k_i l_i)$ ——经择优取向校正后 $(h_i k_i l_i)$ 晶面的衍射线累积强度;

$I_t(h_i k_i l_i), I_t(h_j k_j l_j)$ ——存在择优取向时 $(h_i k_i l_i), (h_j k_j l_j)$ 晶面的衍射线累积强度;

$\rho^*(h_i k_i l_i)$ —— $(h_i k_i l_i)$ 晶面的取向几率密度(极点密度);

$N(h_i k_i l_i), N(h_j k_j l_j)$ —— $(h_i k_i l_i), (h_j k_j l_j)$ 晶面的多重性因子;

$I_u(h_i k_i l_i), I_u(h_j k_j l_j)$ ——无择优取向时, $(h_i k_i l_i), (h_j k_j l_j)$ 晶面的衍射线累积强度(也可采用 JCPDS 卡片给出的衍射线的相对强度);

$n$ ——选用的衍射晶面数。

B.2 为获得满意的修正结果,要求平均取向几率密度值符合

$$\bar{\rho}^*(h_i k_i l_i) = \frac{\sum_{i=1}^m [N(h_i k_i l_i) \cdot \rho^*(h_i k_i l_i)]}{\sum_{i=1}^m N(h_i k_i l_i)} \approx 1 \dots\dots\dots (B3)$$

式中: $m$ ——选用的衍射晶面数, $m \leq n$ 。

本标准要求  $\bar{\rho}^*$  值在 0.95~1.05 范围内。

## 附加说明:

本标准由中华人民共和国冶金工业部提出。

本标准由北京钢铁研究总院等单位负责起草。

本标准主要起草人陆金生、金学彩、谢锡庆、陈鸿业、石少均、覃道湘、高秀娟、杨承岳、孙金贵。

www.bzxz.net

免费标准下载网