

ICS 19.100
N 78



中华人民共和国国家标准

GB/T 23413—2009

纳米材料晶粒尺寸及微观应变的测定 X射线衍射线宽化法

Determination of crystallite size and micro-strain of nano-materials—
X-ray diffraction line broadening method

2009-04-01 发布

2009-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

GB/T 23413—2009

前 言

本标准的附录 A 为规范性附录。

本标准由全国微束标准化技术委员会提出并归口。

本标准起草单位：钢铁研究总院、首钢技术研究院。

本标准主要起草人：方建锋、郑毅、李琪、张晋远、柳春兰、朱瑞珍。

引 言

晶粒尺寸和微观应变对纳米晶功能材料的电磁、光电、催化等性能和结构材料的相变强化、形变强化等强韧化性能有着十分重要的影响。因此,这两个结构参数的规范化测定对于纳米晶材料的基础研究和产品开发有着重要的理论意义和实用价值。而目前的多数实验室的测试方法不够规范和统一,从而使得对同一样品在不同实验室测定的数据有较大的差别。

目前较为常用的测定纳米级晶粒尺寸及微观应变的数据处理方法主要有:近似函数法,瓦伦-艾弗巴赫(Warren-Averbach)傅氏分析法、方差分析法和 Rietveld 全谱图拟合法等。根据目前大多数实验室可以达到的测试水平,以及目前在纳米晶测定方面的文献所采用的方法,在该标准中采用近似函数法作为纳米级晶粒尺寸和微观应变的分析方法。

纳米材料晶粒尺寸及微观应变的测定 X 射线衍射线宽化法

1 范围

本标准规定了利用 X 射线衍射线宽化法来测定纳米材料晶粒尺寸和微观应变的方法。本标准采用的计算方法是近似函数法。

本标准适用于测定晶粒尺寸一般不大于 100 nm, 微观应变一般不大于 0.1% 的纳米材料。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件, 其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准, 然而, 鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件, 其最新版本适用于本标准。

GBW(E)130014 X 射线衍射硅粉末标准物质

GBW(E)130016 X 射线衍射仪校正用 α -SiO₂ 标准物质

3 符号

本标准所用公式中符号的含义如下:

- D_{hkl} : 沿晶面(hkl)法线方向的晶粒尺寸, 单位为纳米(nm);
- ϵ : 微观应变, 用均方根值表示, 它表示了材料内点阵微观畸变的程度;
- ϵ_{hkl} : 沿晶面(hkl)法线方向的微观应变;
- λ : 入射 X 射线的波长, 单位为纳米(nm);
- B : 综合衍射线形的积分宽度, 单位为弧度;
- B_0 : 剥离 $K_{\alpha 2}$ 后综合衍射线形的积分宽度, 单位为弧度;
- b : 标准样品衍射线形的积分宽度, 单位为弧度;
- b_0 : 剥离 $K_{\alpha 2}$ 后标准样品衍射线形的积分宽度(也称仪器宽度或几何宽度), 单位为弧度;
- β : 由于物理宽化效应造成的衍射线加宽的积分宽度, 单位为弧度;
- $B_0^{\frac{1}{2}}$: 剥离 $K_{\alpha 2}$ 后综合衍射线形的半高宽度, 单位为弧度;
- m : 由于晶粒细化造成的衍射线宽化的积分宽度, 单位为弧度;
- n : 由于微观应变造成的衍射线宽化的积分宽度, 单位为弧度;
- ζ : 积半比, 某种衍射线形的积分宽度和半高宽的比值;
- θ : 布拉格(Bragg)角, 单位为度;
- θ_{hkl} : 布拉格(Bragg)角, 单位为度;
- $h(2\theta)$: 综合衍射线形;
- $g(2\theta)$: 仪器宽化线形(标准样品的衍射线形);
- $f(2\theta)$: 由物理宽化效应加宽的衍射线形;
- $M(2\theta)$: 由晶粒度细化效应加宽的衍射线形;
- $N(2\theta)$: 由微观应变效应加宽的衍射线形;
- K : 与晶粒形状和晶面指数(hkl)有关的常数, 其值接近于 1, 本标准中取为 1。

4 原理

4.1 各种宽化量的概念

当材料的晶粒尺寸减小时,参与同一布拉格(Bragg)方向衍射的晶面层数将变少。由衍射的基本原理可以知道,在这种条件下,由各原子面所衍射的X射线合成后,在略微偏离该Bragg角的方向上还会存在一定的强度,从而引起衍射线形的宽化。由于晶粒细化导致的衍射线宽化的函数记为 $M(2\theta)$,该函数的积分宽度 m_{hkl} 与晶粒在衍射面法线方向的平均晶粒尺寸 D_{hkl} 之间的关系可以用谢乐(Scherrer)公式来表示(见式(1)):

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{m_{hkl} \cos\theta_{hkl}} \dots\dots\dots(1)$$

另外,由于微观应变使得晶面间距的值在一个微小的范围内存在一定的分布,这也将导致衍射线形的宽化,该因素引起的衍射线形的宽化函数记为 $N(2\theta)$ 。根据Stokes等人的推导,宽化函数 $N(2\theta)$ 的积分宽度 n_{hkl} 与微观应变 ϵ 之间存在下述关系(见式(2)):

$$n_{hkl} = 4\epsilon \tan\theta \dots\dots\dots(2)$$

上述由晶粒细化及微观应变而导致的谱线增宽,称为物理宽化。除此之外,还存在着由于X射线源有一定的几何尺寸、入射线发散及平板样品聚焦不良,以及接收狭缝的大小和衍射仪调整精度等原因而产生的衍射线的宽化,即所谓的仪器宽化(也称几何宽化)。

4.2 各种宽化量之间的关系

在X射线衍射仪上所观测到样品的衍射线形是以上各种因素的合成。理论分析表明,这种合成并非各因素的简单叠加,而是几个互不相关效应的卷积,即式(3):

$$h(2\theta) = \int g(x)f(2\theta - x)dx \dots\dots\dots(3)$$

如果令 B 表示试样衍射线形的积分宽度(简称综合宽化), b 表示标准试样衍射线形的积分宽度(简称几何宽化),而物理宽化用 β 表示,则三者之间有如下关系,即式(4):

$$B = \frac{\beta b}{\int_{-\infty}^{+\infty} g(x)f(x)dx} \dots\dots\dots(4)$$

在物理宽化因素中,晶粒细化和微观应变两种效应的叠加,亦遵循卷积关系,即式(5):

$$f(2\theta) = \int M(x)N(2\theta - x)dx \dots\dots\dots(5)$$

同样的道理,晶粒细化的积分宽度 m 、微观应变宽化的积分宽度 n ,与物理宽化的积分宽度 β 之间有与式(4)和类似的关系,即式(6):

$$\beta = \frac{mn}{\int_{-\infty}^{+\infty} M(x)N(x)dx} \dots\dots\dots(6)$$

采用近似函数法分离各种宽化量的方法,并最终得到纳米晶粒尺寸大小以及微观应变的具体原理及过程见附录A中所述。

5 样品的要求

5.1 被测样品应为粉末态或块状样品,块状样品应适合衍射样品台的大小。

5.2 应有适当的标准样品,将标准样品的线形作为仪器线形,以便进行仪器宽度的校正,如 GBW(E) 130014 X 射线衍射硅粉末标准物质。标准样品应满足如下条件:

- a) 应有足够多的衍射线,而且应在分析样品所用的衍射线附近有衍射线;
- b) 品粒尺寸应大于 1 000nm;
- c) 应进行退火处理,使其不存在微观应变。

6 实验仪器和设备

6.1 X 射线衍射仪,综合稳定度优于 1%,测角仪精度优于 0.001° ;或者用 GBW(E) 130016 X 射线衍射仪校正用 $\alpha\text{-SiO}_2$ 标准物质,对衍射仪进行校正。

6.2 微型计算机。

7 实验步骤

7.1 在同一实验条件下得到待分析样品和标准样品的 X 射线衍射图谱,待测样品的所选衍射峰的总计数一般不低于 1 000。

7.2 去背底:由于热漫散射、空气散射、荧光和电子噪音等的影响,待测样品和标准样品的衍射图谱都包括一定的背底。背底的大小不是个定值,而是随 2θ 作缓慢的变化。在跨过某一衍射峰时它的变化,可近似用一直线方程来表示。在扣除背底时,就是逐点将线形上的强度值减去由该直线方程所计算的相同角度下的背底值。可以由计算机软件自动完成。

7.3 线形平滑:在使用 X 射线衍射仪录谱时,由于仪器、环境以及样品本身的某种偶然因数,常会出现衍射线形在某处失真,这些点有时会影响到测量的准确性。因此,一般要进行数据的数学平滑。这种平滑不但能去掉偶然误差,而且不会使线形发生畸变。可以由计算机软件自动完成。

7.4 K_α 双线分离:对综合衍射线形和标准样品的衍射线形均应进行 K_α 双线分离,得到仅含有 $K_{\alpha 1}$ 辐射的衍射线形,并得到综合积分宽度 B_0 和半高宽 $B_0^{\frac{1}{2}}$;标准样品的 $K_{\alpha 1}$ 衍射线形可以作为仪器线形,并能得到相应的积分宽度 b_0 和半高宽 $b_0^{\frac{1}{2}}$ 。可以由计算机软件自动完成。

7.5 综合宽化线形函数 $h(x)$ 和几何宽化函数 $g(x)$ 类型的判定:采用拟合离散度 S_f^2 判别法,根据公式 (A.1),判定综合宽化线形函数 $h(x)$ 和几何宽化函数 $g(x)$ 的近似函数类型。

7.6 物理宽化函数 $f(x)$ 类型的判定:根据得到的实测综合宽化函数($K_{\alpha 1}$ 分量) $h(x)$ 的积半比 ζ_h ,利用表 A.1 并结合几何宽化函数 $g(x)$ 的积半比 ζ_g 进行分析,便可以定出物理宽化函数 $f(x)$ 的近似函数类型。如果该方法不能判定函数 $f(x)$ 的近似类型,则将综合宽化线形函数 $h(x)$ 的类型作为 $f(x)$ 的近似函数类型。

7.7 几何宽化效应的分离:由几何宽化函数 $g(x)$ 和物理宽化函数 $f(x)$ 的类型,根据表 A.2 选择出相应的 β 、 B_0 和 b_0 之间的关系式,以及得到的 B_0 和 b_0 的值计算出纯物理宽化的积分宽度 β 。

7.8 晶粒细化宽化效应和微观应变宽化效应的分离:假定晶粒细化导致的衍射线宽化 $M(x)$ 函数的形式接近 $\frac{1}{1+\beta x^2}$ 分布,应变宽化 $N(x)$ 的函数类型接近 $\frac{1}{(1+\gamma x^2)^2}$ 分布。在保证衍射强度的条件下,得到角距离尽量大的两条衍射谱线。根据这两条衍射谱线的信息和公式 (A.3) 和 (A.4) 制作出 $M_1-\beta_2/\beta_1$ 和 $N_2-\beta_2/\beta_1$ 标准分离曲线。根据 β_2/β_1 的数值在相应的曲线上便能容易地查得对应的 m_1/β_1 和 n_2/β_2 值。从而得到 m_1 和 n_2 的数值。

7.9 品粒尺寸和微观应变的计算:得到了 m_1 和 n_2 ,分别代入式(1)和式(2),即可求出纳米材料的品粒尺寸 $D_{(hkl)1}$ 和微观应变 $\epsilon_{(hkl)2}$ 。

GB/T 23413—2009

8 实验报告

实验报告应包括以下内容：

- a) 本标准编号；
- b) 试样代号和标志；
- c) 送样单位和人员；
- d) 使用仪器型号及实验条件；
- e) 实验结果；
- f) 本实验未作规定的附加操作，以及可能影响实验结果的任何其他因素；
- g) 实验人员及日期。

附录 A
(规范性附录)

用近似函数法计算纳米材料晶粒尺寸和微观应变的方法

该标准所选用的三种近似函数分别为： $c^{-\alpha x^2}$ ， $\frac{1}{1+\beta x^2}$ 和 $\frac{1}{(1+\gamma x^2)^2}$ ，其中 α, β, γ 为三种函数的待定系数，与衍射线形的积分宽度相关。下面是该方法的具体操作过程。

A.1 几何宽化和物理宽化的分离

为了求解方程(4)，在完成衍射线的 K_{a1} 和 K_{a2} 双重线分离的基础上，需要确定综合宽化线形函数 $h(x)$ 、几何宽化函数 $g(x)$ 和物理宽化函数 $f(x)$ 的近似函数类型。

A.1.1 综合宽化线形函数 $h(x)$ 和几何宽化函数 $g(x)$ 类型的判定

确定综合宽化函数 $h(x)$ 和几何宽化函数 $g(x)$ 的类型时，可根据剥离 K_{a2} 之后的综合宽化衍射线形和标准样品的衍射线形，采用拟合离散度 S_j^2 判别法，即按式(A.1)计算标准样品的衍射线形与三种对应的标准函数的拟合离散度 S_j^2

$$S_j^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [I_1(x_i) - I_0 f_j(x_i)]^2 \dots\dots\dots (A.1)$$

式中， $j=1, 2, 3$ ，分别对应以下三种标准分布函数； n 为比较的数据点数日， $I_1(x)$ 为实测函数值， I_0 为实测函数的最大值。

$$f_1(x) = c^{-\alpha x^2} = c^{-\frac{\pi^2}{B_0^2} x^2}$$

$$f_2(x) = \frac{1}{1+\beta x^2} = \frac{1}{1+\frac{\pi^2}{B_0^2} x^2}$$

$$f_3(x) = \frac{1}{(1+\gamma x^2)^2} = \frac{1}{\left(1+\frac{\pi^2}{4B_0^2} x^2\right)^2}$$

B_0 为剥离 K_{a2} 之后衍射线形的积分宽度。比较 S_j^2 的大小，其中最小者对应的函数即为被选定的综合宽化函数或几何宽化函数的类型。

A.1.2 物理宽化函数 $f(x)$ 类型的判定

物理宽化函数 $f(x)$ 的近似函数类型难以直接利用实测数据进行判定。由于 $h(x)$ 函数的积半比 ζ_h 与对应的原函数 $g(x)$ 和 $f(x)$ 的积半比 ζ_g 和 ζ_f 对于不同的组合有着不同的对应关系。所以，它可以作为判定物理宽化函数 $f(x)$ 函数类型的根据。表A.1列出了这些对应关系。

表 A.1 卷积合成线形的原线形 $f(x)$ 判据表

No.	卷积合成线形 $h(x)$ 积半比 ζ_h	原线形表达式		原线形积半比	
		$g(x)$	$f(x)$	ζ_g	ζ_f
1	0.939	$e^{-\alpha_1 x^2}$	$e^{-\alpha_2 x^2}$	0.939	0.939
2	0.680	$(1+\beta_1 x^2)^{-1}$	$(1+\beta_2 x^2)^{-1}$	0.636	0.636
3	0.818	$(1+\gamma_1 x^2)^{-2}$	$(1+\gamma_2 x^2)^{-2}$	0.819	0.819
4	0.848	$(1+\beta_2 x^2)^{-1}$	$e^{-\alpha_2 x^2}$	0.636	0.939
5	1.010	$e^{-\alpha_2 x^2}$	$(1+\gamma_2 x^2)^{-2}$	0.939	0.819
6	0.797	$(1+\beta_2 x^2)^{-1}$	$(1+\gamma_2 x^2)^{-2}$	0.636	0.819

GB/T 23413—2009

根据得到的实测综合宽化函数($K_{\alpha 1}$ 分量) $h(x)$ 的积半比 ζ_h ,利用表 A.1 并结合几何宽化函数 $g(x)$ 的积半比 ζ_g 进行分析,便可以定出物理宽化函数 $f(x)$ 的近似函数类型。

如果利用上表仍不能判定物理宽化函数 $f(x)$ 的近似函数类型,则选择综合宽化线形函数 $h(x)$ 的类型作为 $f(x)$ 的近似函数类型。

A.1.3 几何宽化效应的分离

根据实测衍射谱线的强度分布,经双线分离后,得到了纯 $K_{\alpha 1}$ 分量的积分宽度 B_0 (对于标准试样用 b_0 表示),并分别确定了几何宽化函数 $g(x)$ 和物理宽化函数 $f(x)$ 的近似函数类型。将具体函数形式代入公式(4),便可以得到 β, B_0 和 b_0 之间的具体解析表达式,从而可以根据已得到的综合宽化 B_0 和几何宽化 b_0 值计算物理宽化 β ,完成几何宽化效应的分离工作。

由于 $g(x)$ 和 $f(x)$ 的近似函数类型的选择都有三种可能,它们之间的组合就可能出现九种情况。其中,前五种组合利用公式(4)得到的 β, B_0 和 b_0 之间的关系式列于表 A.2 中。

表 A.2 前五种函数组合对应的 β, B_0 和 b_0 之关系式

No.	$f(x)$	$g(x)$	β, B_0 和 b_0 之间的关系式
1	$e^{-\gamma_1 x^2}$	$e^{-\gamma_2 x^2}$	$\frac{\beta}{B_0} = \sqrt{1 - \left(\frac{b_0}{B_0}\right)^2}$
2	$\frac{1}{1+\beta x^2}$	$\frac{1}{1+\beta x^2}$	$\frac{\beta}{B_0} = 1 - \frac{b_0}{B_0}$
3	$\frac{1}{(1+\gamma_1 x^2)^2}$	$\frac{1}{1+\beta x^2}$	$\frac{\beta}{B_0} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{b_0}{B_0} + \sqrt{1 - \frac{b_0}{B_0}}\right)$
4	$\frac{1}{1+\beta x^2}$	$\frac{1}{(1+\gamma_1 x^2)^2}$	$\frac{\beta}{B_0} = \frac{1}{2} \left(1 - 4 \frac{b_0}{B_0} + \sqrt{8 \frac{b_0}{B_0} + 1}\right)$
5	$\frac{1}{(1+\gamma_1 x^2)^2}$	$\frac{1}{(1+\gamma_1 x^2)^2}$	$B_0 = \frac{(b_0 + \beta)^2}{(b_0 - \beta)^2 + b_0 \beta}$

A.2 晶粒细化和显微应变效应的分离

从前面的分析中得到了纯粹由物理因素而引起的物理宽化,它包含着晶粒细化和显微应变两种效应的共同作用。严格确定 $M(x)$ 和 $N(x)$ 的近似函数类型比较困难。为了从物理宽化中再分离出品粒宽化参量和微观应变变化参量,可假定品粒细化导致的衍射线宽化函数 $M(x)$ 的函数形式接近 $\frac{1}{1+\beta x^2}$ 分布,微观应变宽化函数 $N(x)$ 的函数类型接近 $\frac{1}{(1+\gamma_1 x^2)^2}$ 分布。对于这两种函数类型的组合, β, m 和 n 之间的关系为式(A.2):

$$\beta = \frac{(m + 2n)^2}{m + 4n} \dots\dots\dots (A.2)$$

为了求解 m, n 应得到两个 β 值,用公式(A.2)建立两个方程,就可以得到唯一的 m 和 n 的值。其方法有单波法和双波法两种。本标准采用单波法,就是用一种辐射在同一实验条件下,对同一试样测量高角和低角两条谱线。为了尽量减少分析误差,在保证衍射强度的条件下,两条谱线之间的角距离越大越好。对于各向异性样品,尤其是具有强烈择优取向的样品,可利用其织构特征测量某一谱线的两级衍射。为了表示方便,对于低角和高角谱线参量分别用角标 1 和 2 加以区别。考虑到分析精度,只求出 m_1 和 n_2 。经过推导得到的 $M_1(m_1/\beta_1)-\beta_2/\beta_1$ 关系式和 $N_2(m_2/\beta_2)-\beta_2/\beta_1$ 关系如式(A.3),式(A.4):

$$\frac{rM_1 + s(1 - M_1 + \sqrt{1 - M_1})^{-2}}{rM_1 + 2s(1 - M_1 + \sqrt{1 - M_1})} = \frac{\beta_2}{\beta_1} \dots\dots\dots (A.3)$$

$$\frac{\frac{1}{2r} [1 - 4N_2 + \sqrt{8N_2 + 1}] + \frac{4N_2}{s}}{\left[\frac{1}{2r} (1 - 4N_2 + \sqrt{8N_2 + 1}) + \frac{4N_2}{s} \right]^2} = \frac{\beta_2}{\beta_1} \quad \dots\dots\dots (\text{A. 4})$$

式中: $r = \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{\cos\theta_1}{\cos\theta_2}$, $s = \frac{n_2}{n_1} \cdot \frac{\tan\theta_2}{\tan\theta_1}$, $M_1 = \frac{m_1}{\beta_1}$, $N_2 = \frac{n_2}{\beta_2}$, $M_2 = \frac{m_2}{\beta_2}$, $N_1 = \frac{n_1}{\beta_1}$ 。

至此,得到了 $M_1 - \beta_2/\beta_1$ 和 $N_2 - \beta_2/\beta_1$ 两个重要的关系式,它们是进行这两种效应分离的基本公式。在实用中,由于直接求解涉及到解一元四次方程,在数学处理上比较繁琐,所以一般都采用图解法来进行这两个效应的分离。方法是:利用公式(A. 3)和(A. 4),给定 M_1 和 N_2 的具体值,从而能计算出对应的 β_2/β_1 值,做出 $M_1 - \beta_2/\beta_1$ 和 $N_2 - \beta_2/\beta_1$ 标准分离曲线。在应用时,根据得到的 β_2/β_1 值,在相应的曲线上便能查得对应的 m_1/β_1 和 n_2/β_2 值,从而得到 m_1 和 n_2 的数值。

A. 3 晶粒尺寸和微观应变的计算

将得到的 m_1 和 n_2 分别代入式(1)和式(2),即可求出晶粒尺寸 D_{hkl} 和微观应变 ϵ 。

应当注意, ϵ 是晶面 $(\text{hkl})_2$ 法线方向的均方根应变值, D_{hkl} 是晶面 $(\text{hkl})_1$ 法线方向的晶粒尺寸的大小。如果对不同衍射峰,都进行上面的计算过程,则可测出不同晶向的晶粒尺寸和微观应变,这样便可以平均地估计晶粒的形状以及微观应变的各向异性。