

MDI Jade



前言

- ▶ 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、数据处理的自动化程度越来越高，受到研究者的欢迎。
- ▶ 本节课的目的，掌握数据处理能力和对现代衍射仪实验方法的理解和运用能力。
- ▶ 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在高版本中有的已经被删除。
- ▶ 只介绍同学们在以后的科研工作中经常用到的部分，一些需要其他附件辅助完成的作原理介绍。

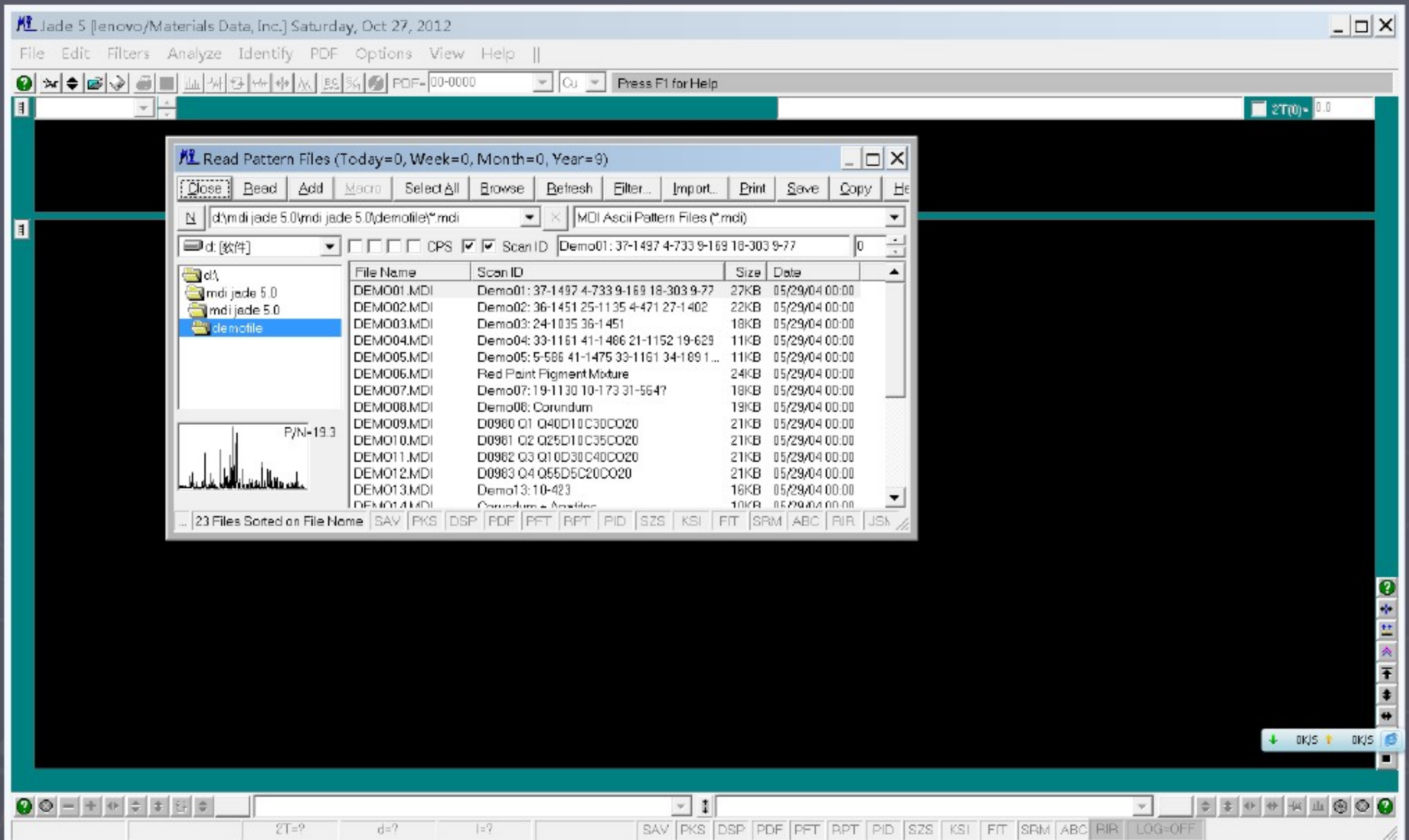
Jade软件的用处

- ▶ 物相检索
- ▶ 计算物质质量分数
- ▶ 计算结晶化程度
- ▶ 计算晶粒大小及微观应变
- ▶ 计算点阵常数
- ▶ 计算残余应力
- ▶

打开Jade

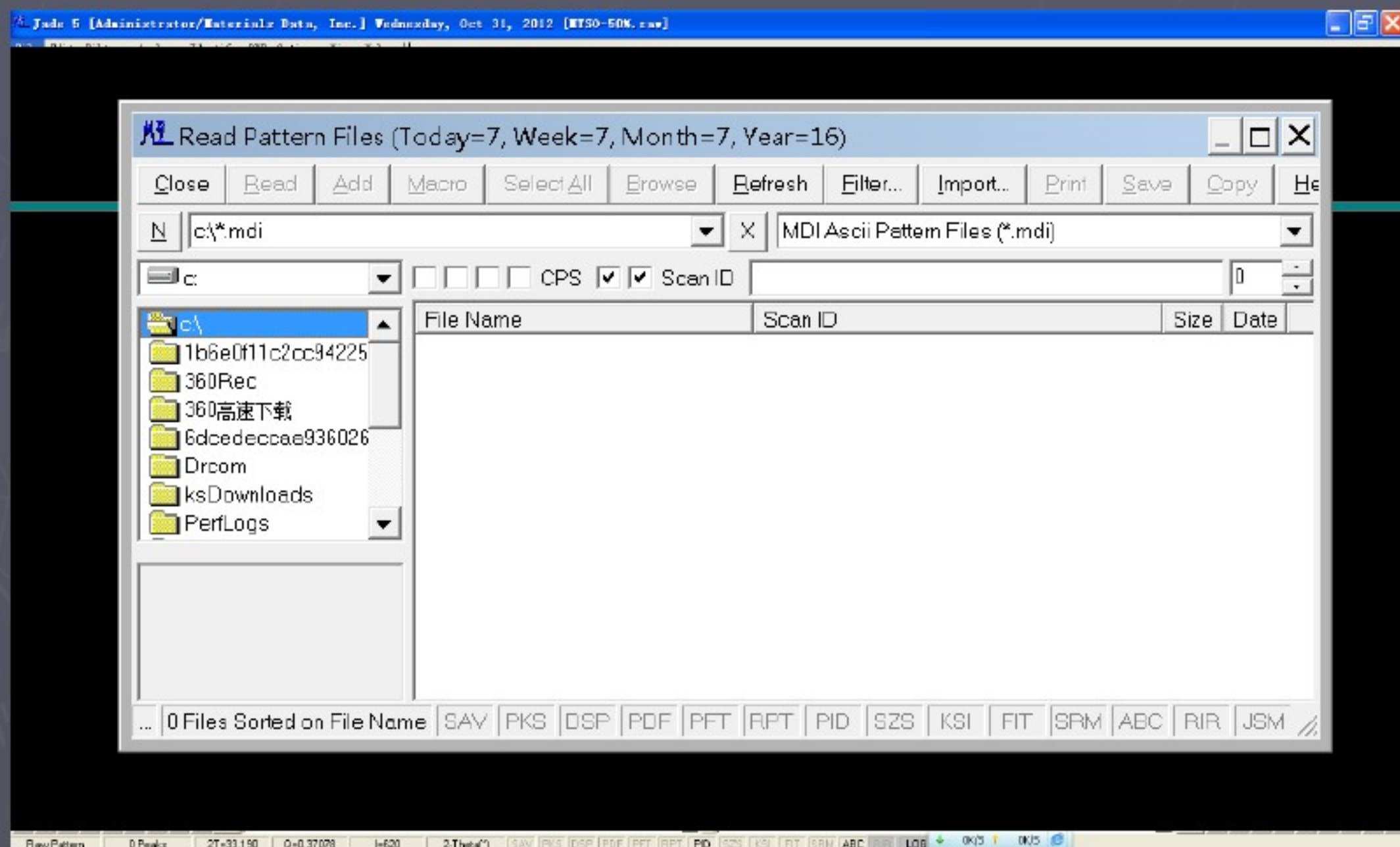
- ▶ 在开始菜单或桌面上找到“MDI Jade”图标，双击，一个简单的启动页面过后，就进入到Jade的主窗口。

打开Jade



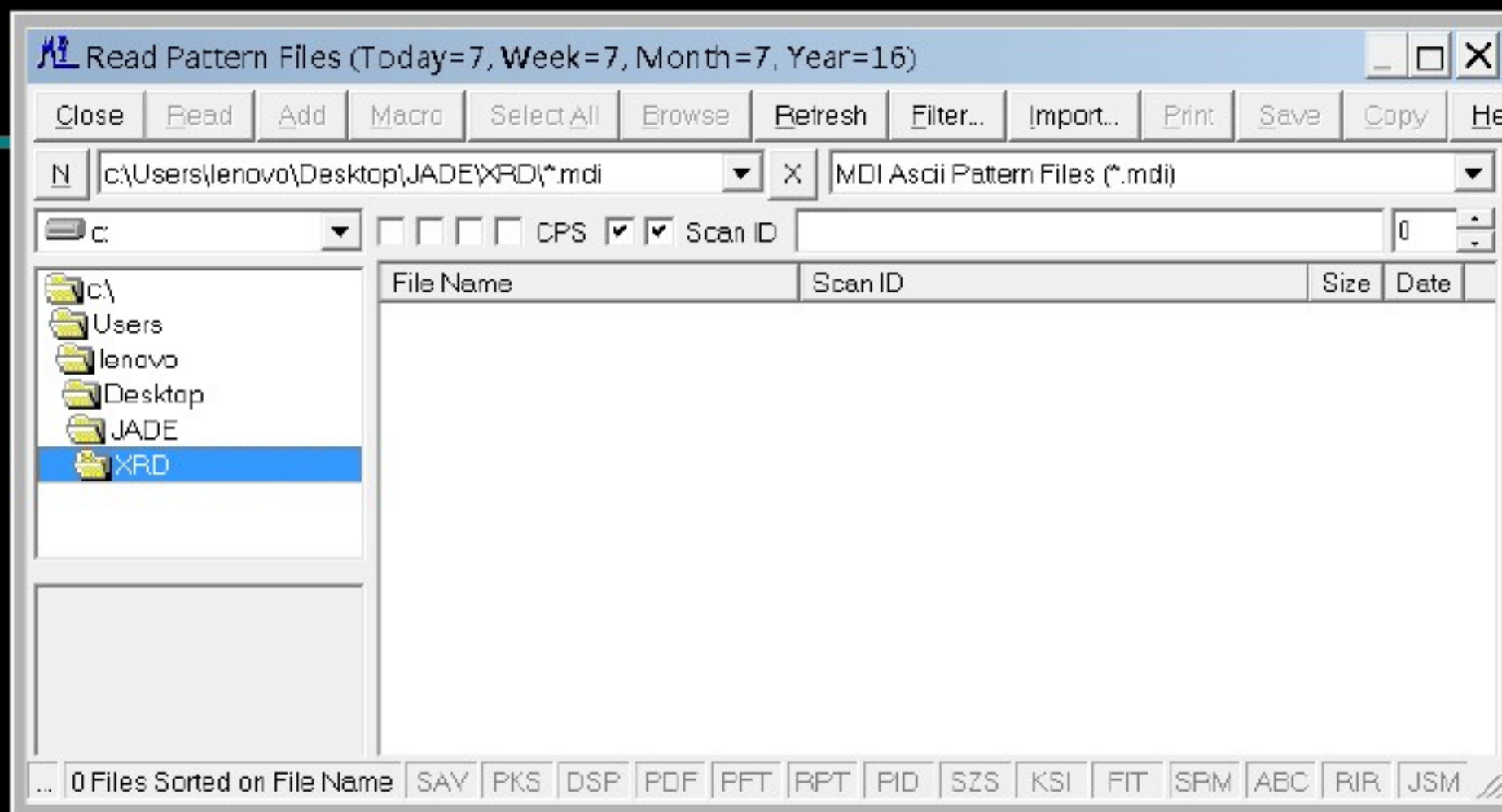
读入文件

- 显示读入文件对话框：选择菜单“**File | Patterns...**”打开一个读入文件的对话框。



读入文件

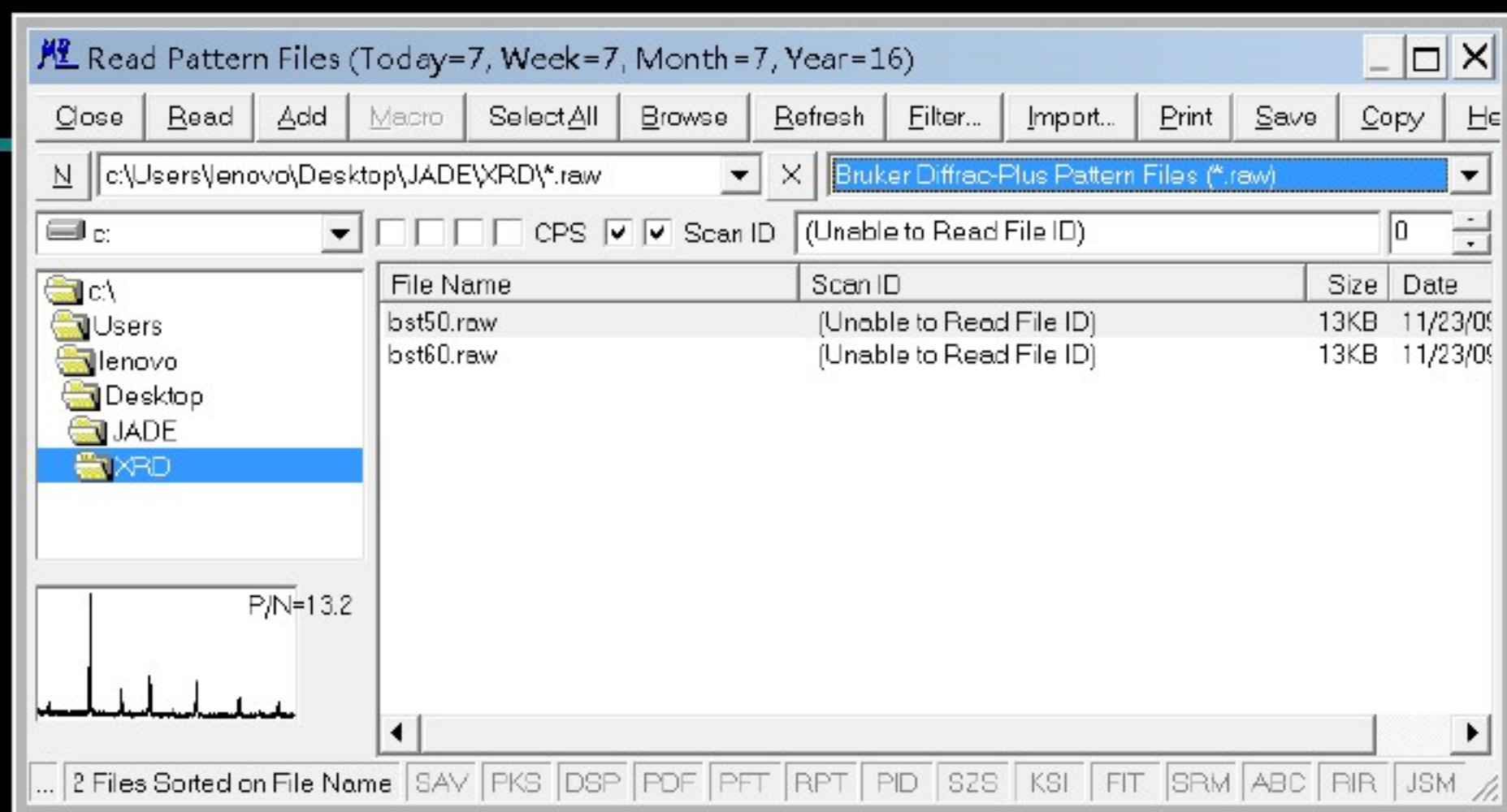
► 无法找到文件格式



读入文件

- ▶ 读入文件的参数设置：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。
 - **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。

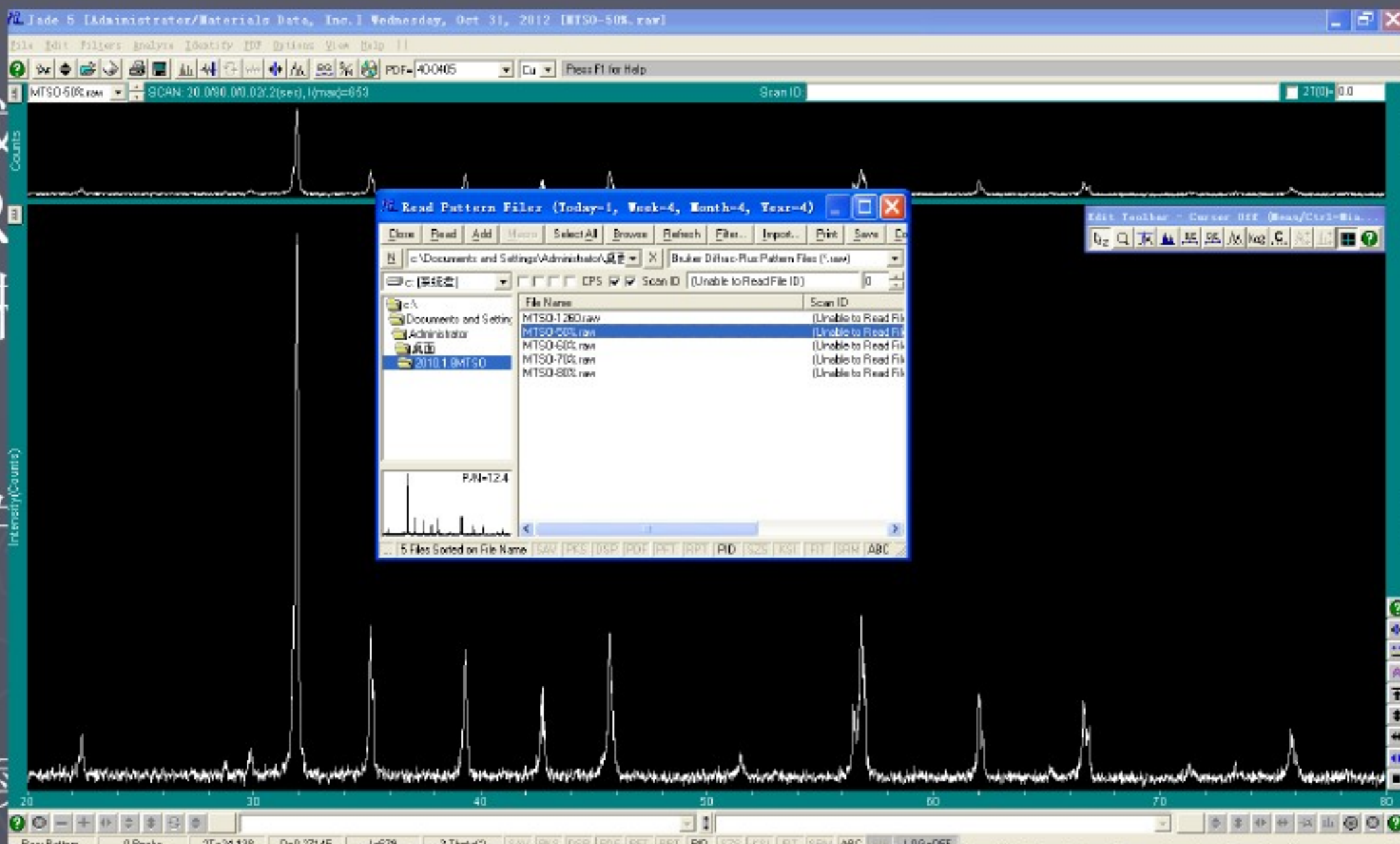
读入文件



读入文件

► 在文件
“R”
出来

► 文件
加。



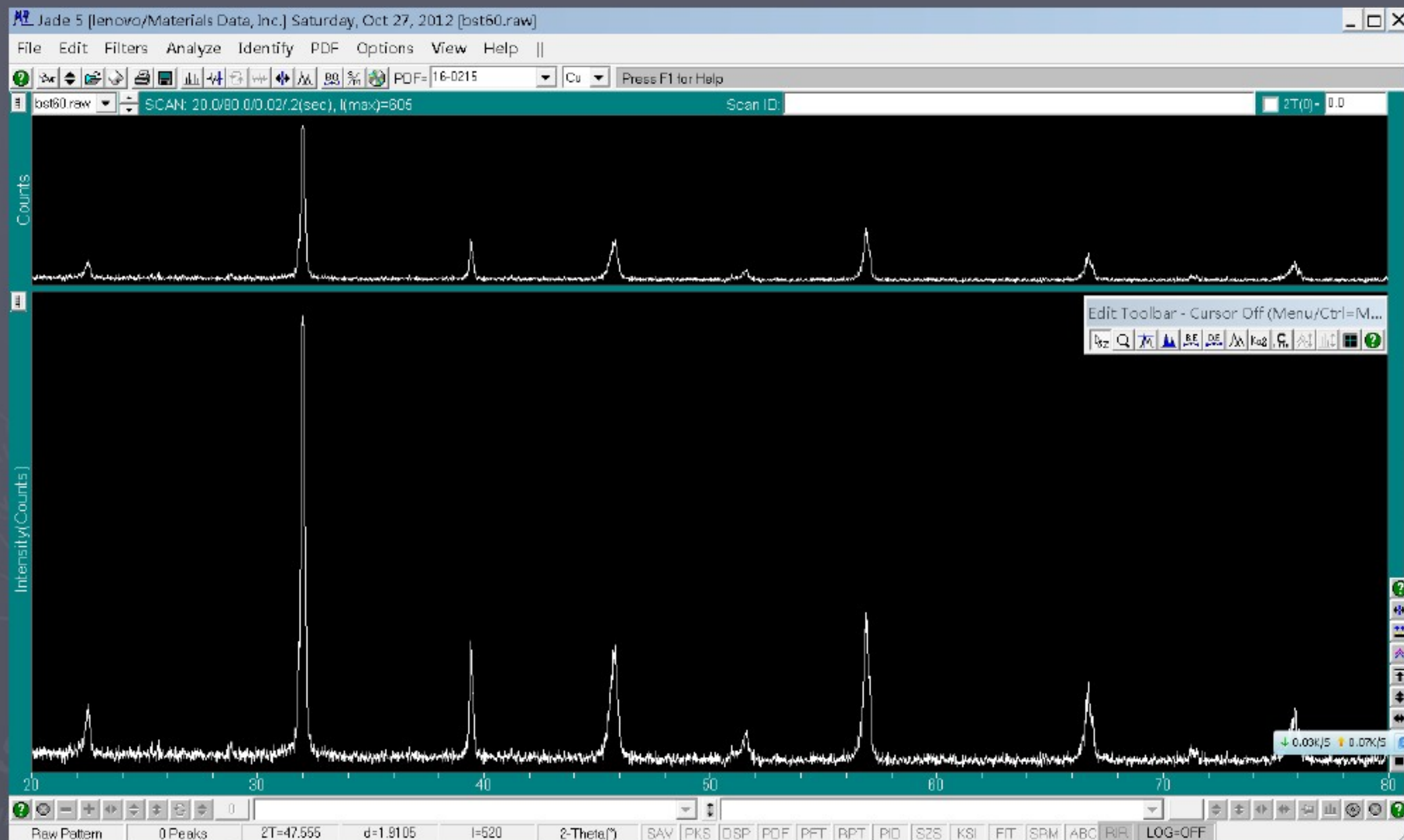
指示

是添

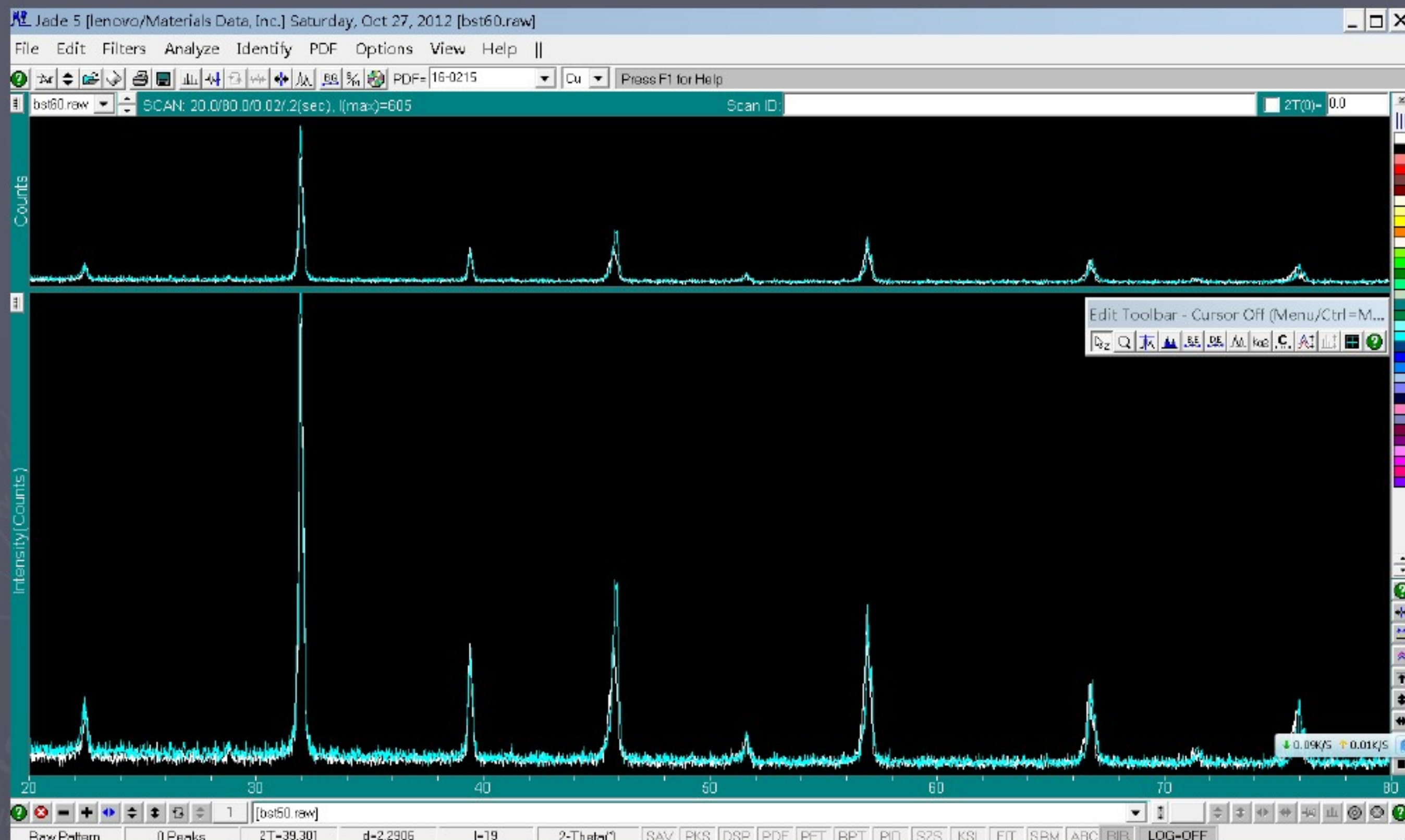
文件。

(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。

读入文件



读入文件



基本功能操作

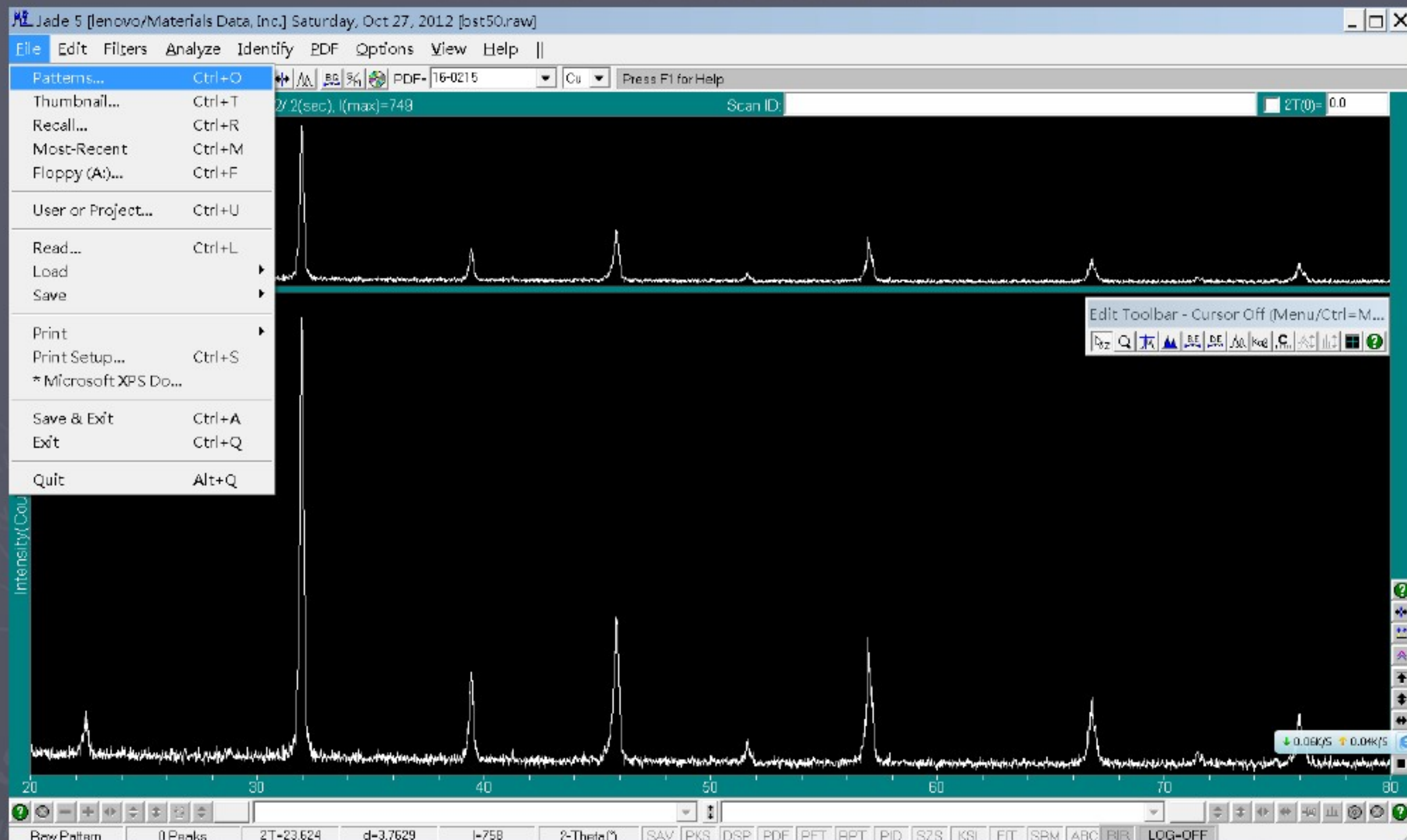
► File菜单：

- 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，其中主要的是：
- **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。

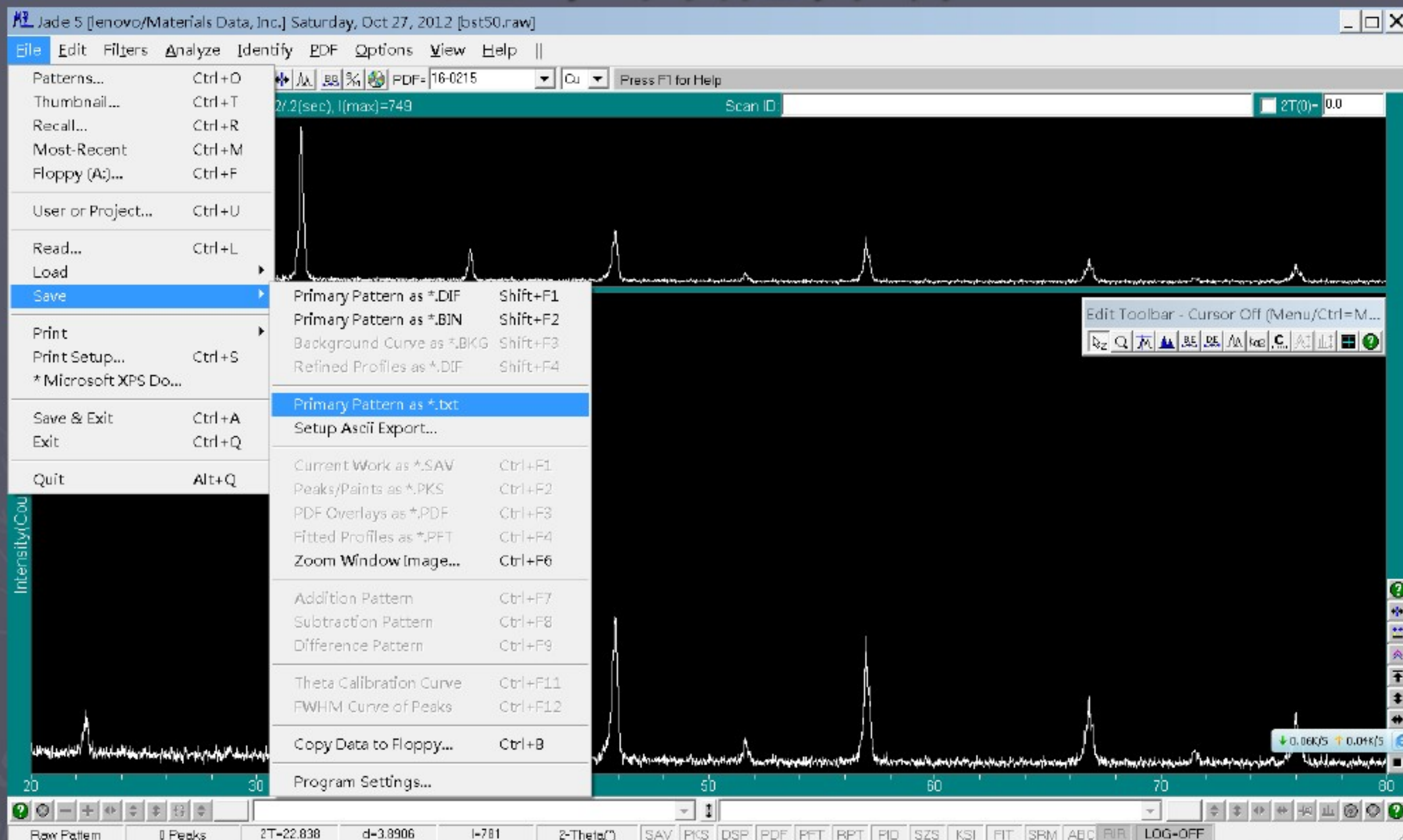
► 注意：（1）该命令保存的是窗口中显示的图谱，如果窗口中显示的是某一个图谱的一部分，那么，保存的只有那么一部分。保存前注意设置显示为**Full Range**(**View-Zoom Window**菜单)。

► （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。

基本功能操作

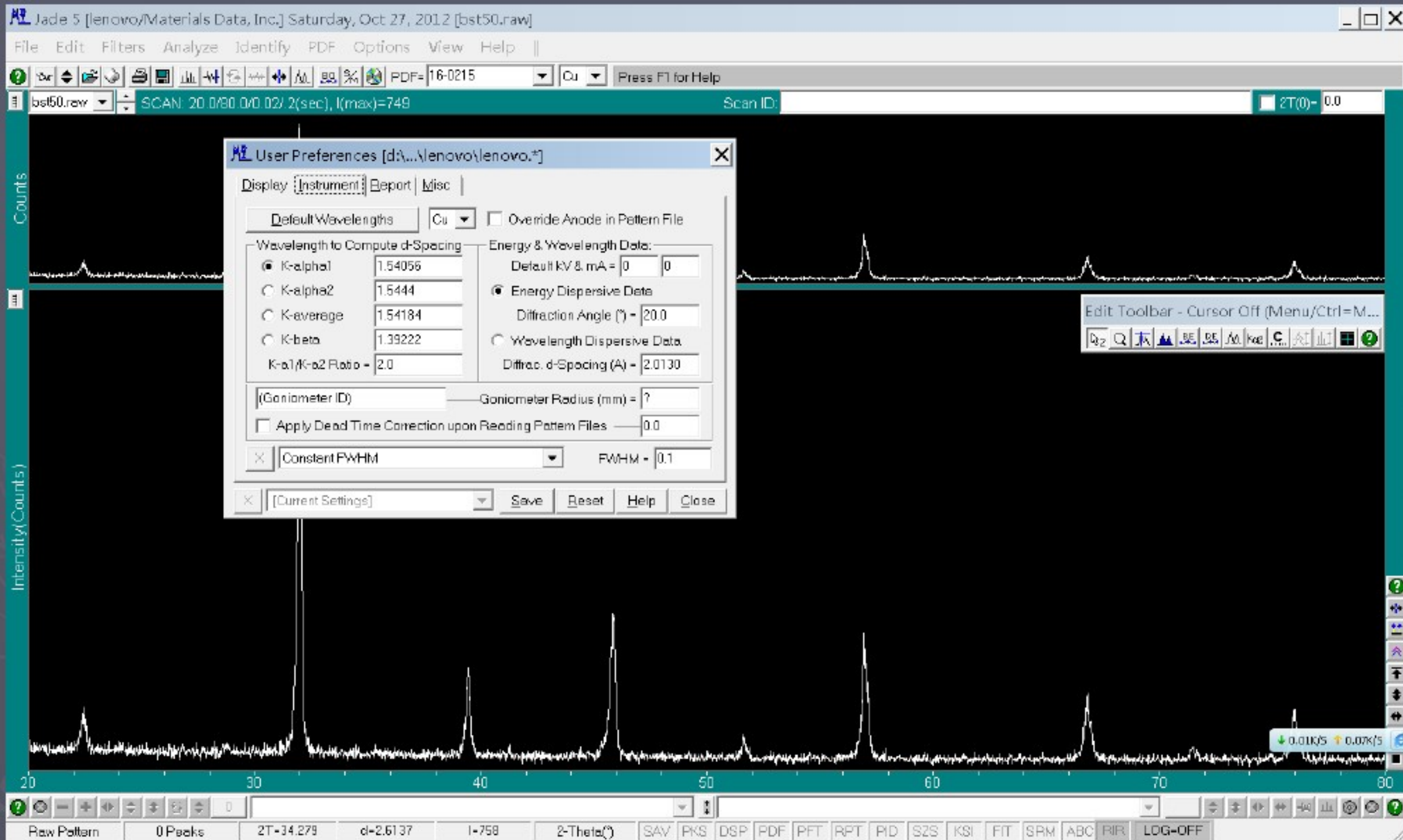


基本功能操作

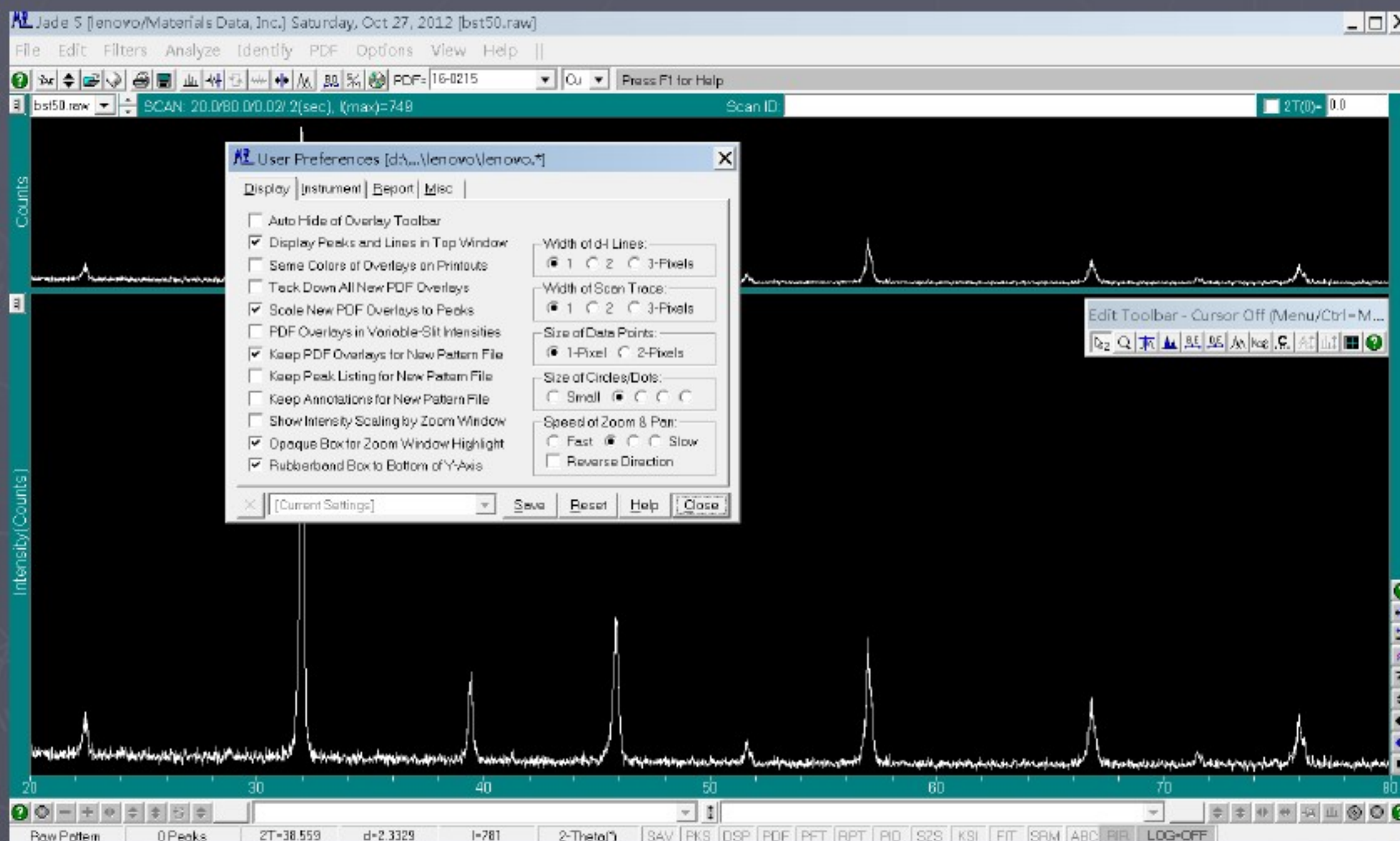


► **Edit**菜单:

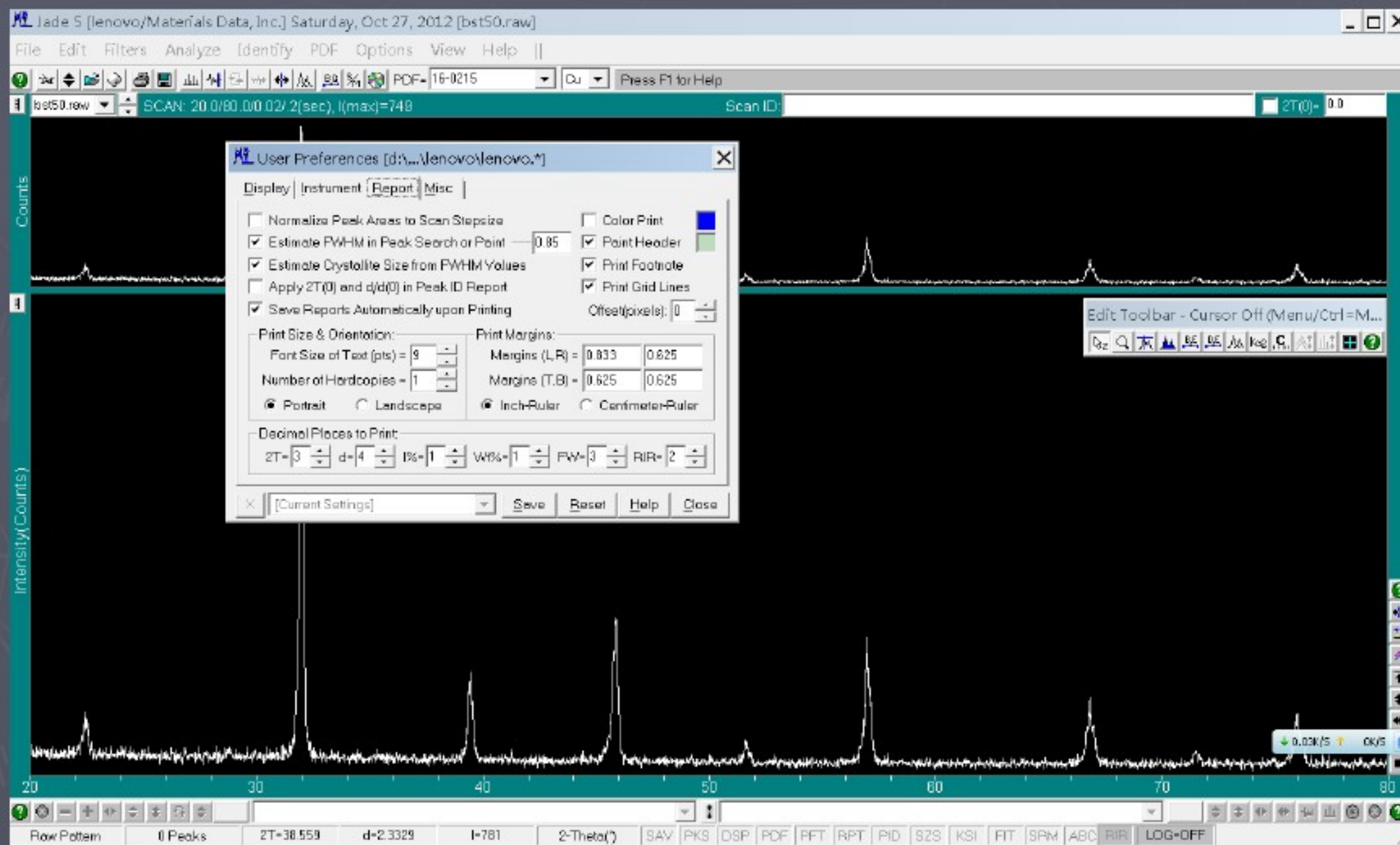
- **Preferences**命令: 在这里可以设置显示、仪器、报告和个性化的参数。
 - 这里特别要提一下的是关于仪器半高宽曲线的设置, 在计算晶粒尺寸和微观应变时都要用到这一个参数, 即仪器固有的半高宽。**Jade** 的做法是测量一个无应变和晶粒细化的标准样品, 绘出它的半高宽- 衍射角曲线, 保存下来, 以后在计算晶粒尺寸时, 软件自动扣除仪器宽度。关于半高宽曲线的作法, 在“仪器半高宽补正曲线”一节作详细介绍。



- **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。

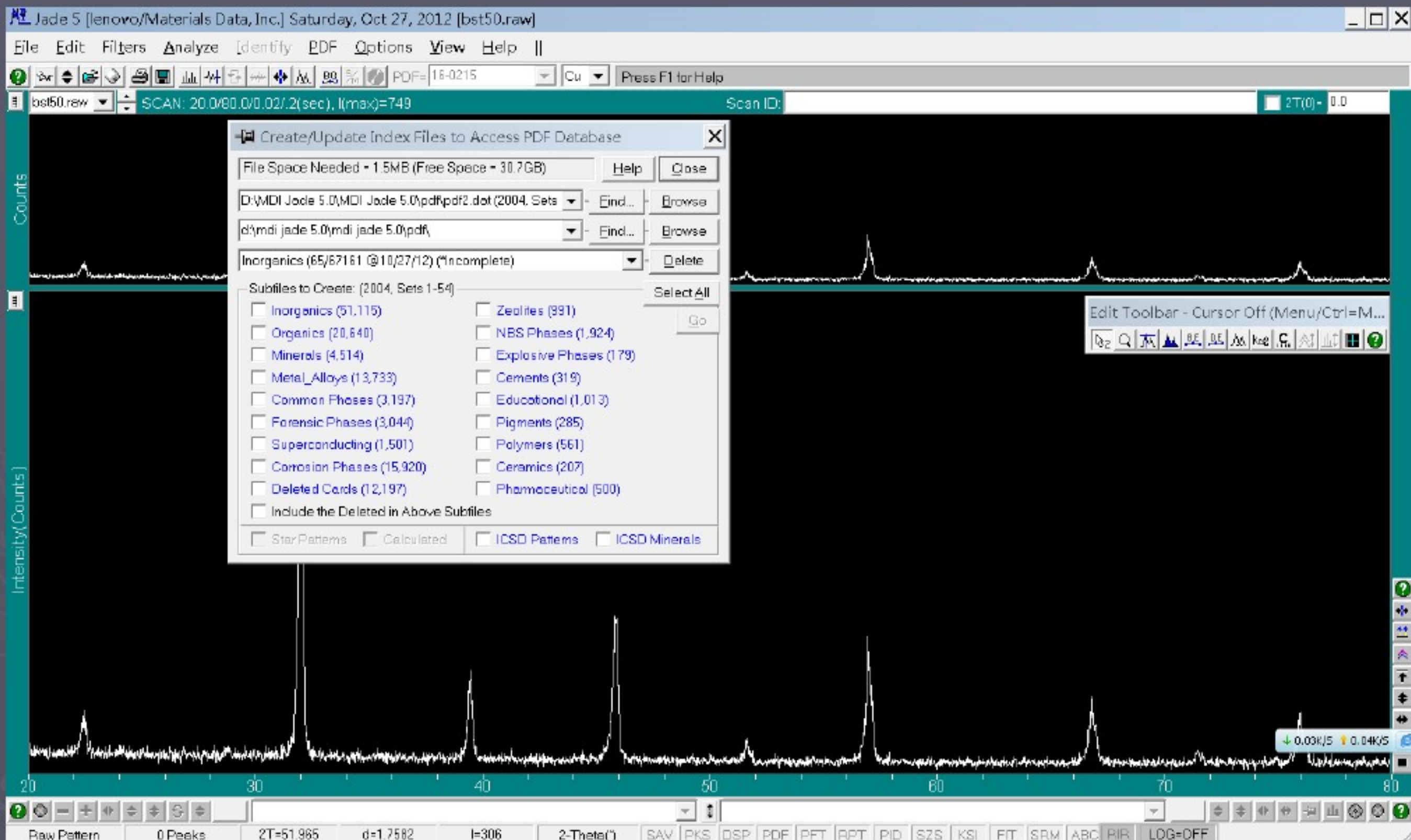


► Report-Estimate Crystallite Size from FWHM Values: 在划峰（计算峰面积）时显示晶粒尺寸。



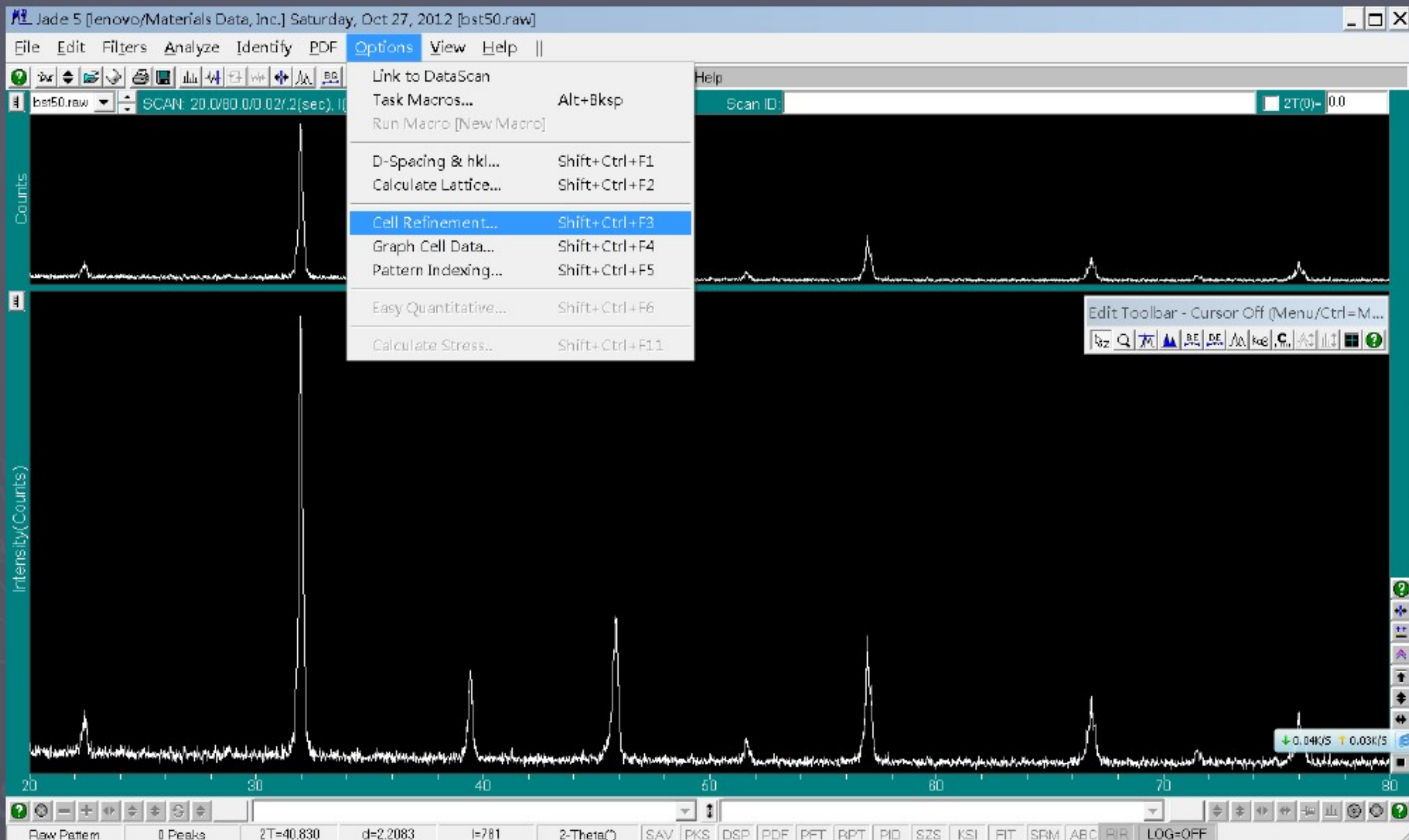
► PDF 菜单:

- **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。



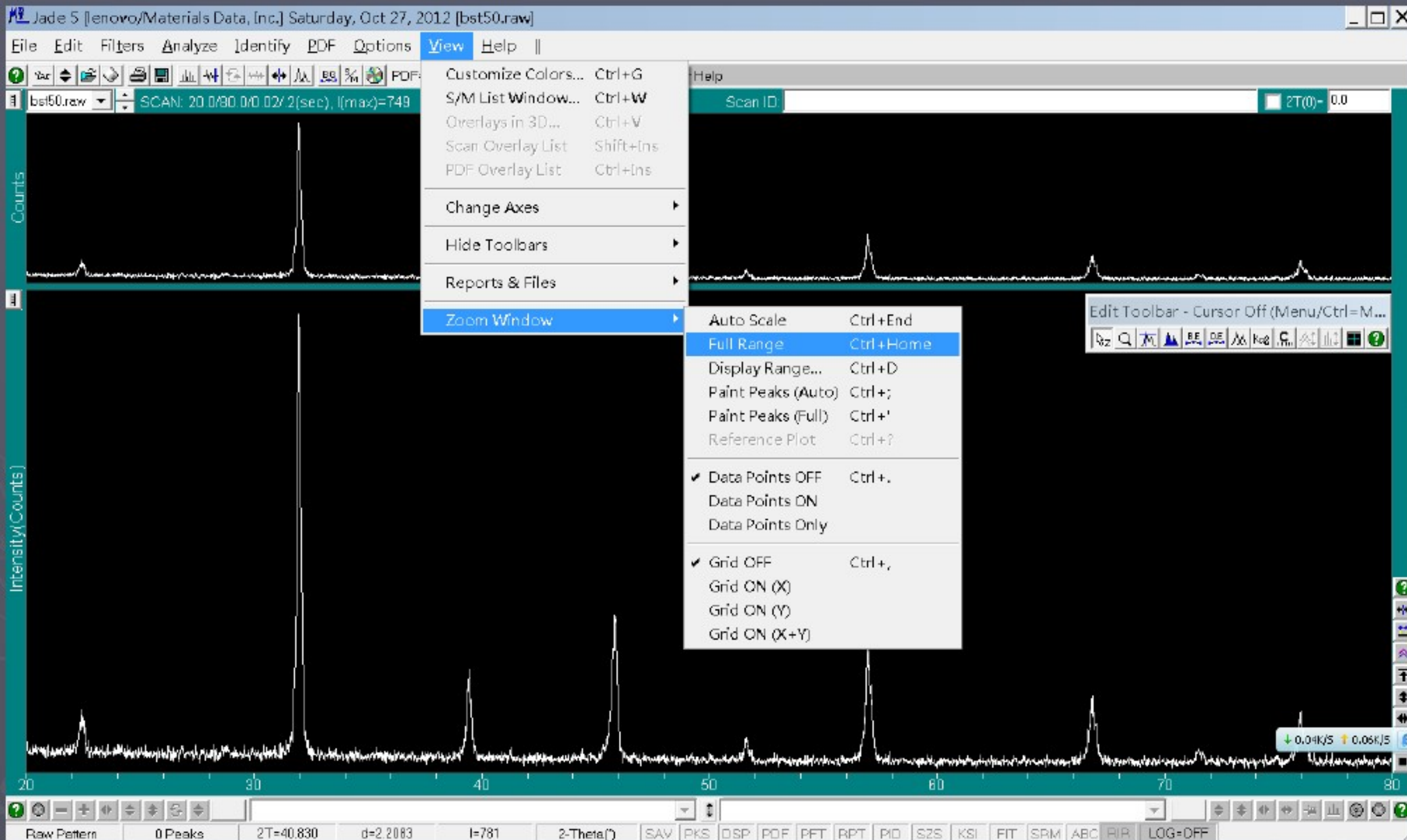
► Options菜单:

- 这个菜单中主要的功能有:
- **Cell Refinement** : 晶胞精修, 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。(Jade6以上版本)



► **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。



► Report 菜单：

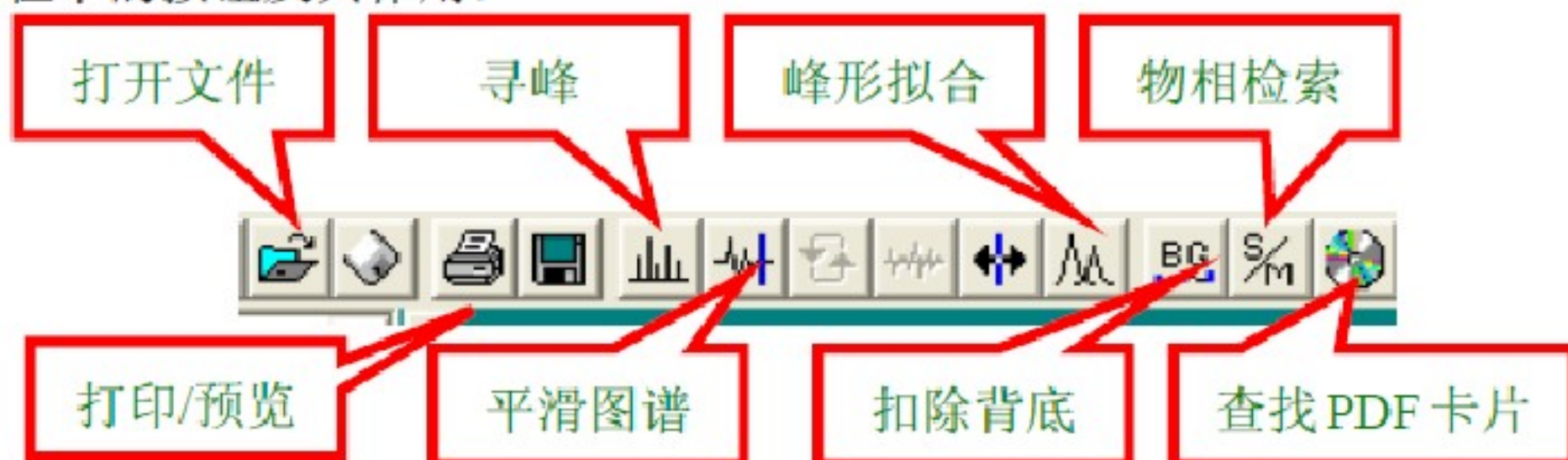
- 这个菜单的作用是显示/ 打印/ 保存各种处理后的报告，如寻峰报告，物相检索报告，峰形拟合报告，晶粒尺寸和微观应变计算报告等等。这些报告既可以打印出来，也可以保存为文件，
- 有些报告保存格式为纯文本文件，但有的报告以其它格式保存。报告统一以样品名作为文件名，但不同报告文件的扩展名不同。

► 说明：Jade5以前的版本在View菜单下

► 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。

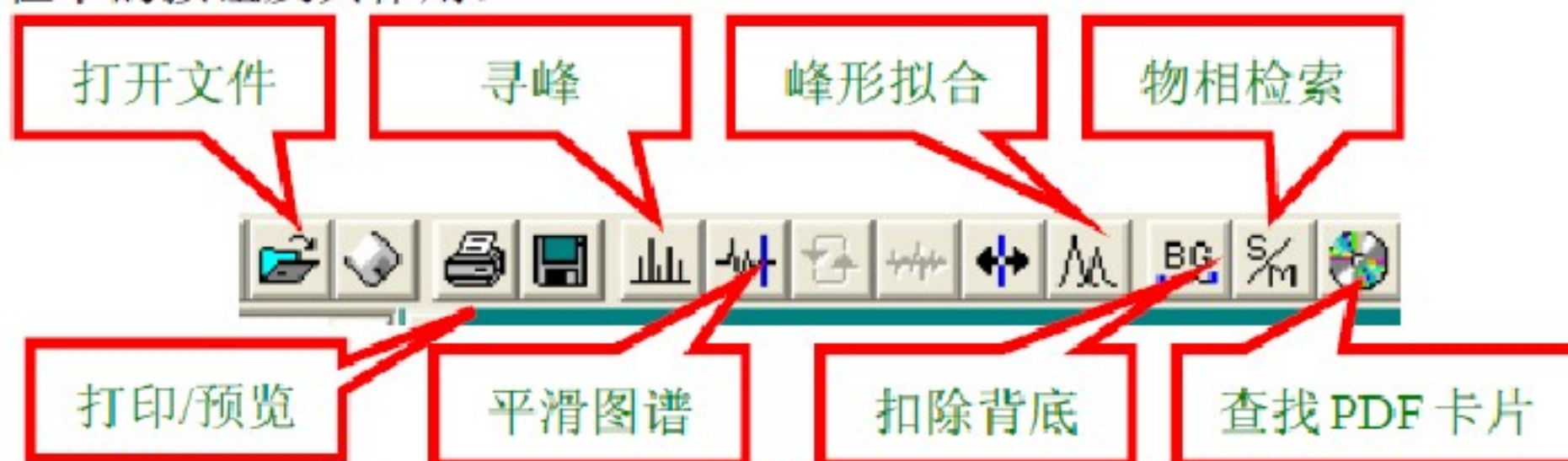
常用工具栏中的按钮及其作用:



手动工具栏中的按钮及其作用:



常用工具栏中的按钮及其作用：



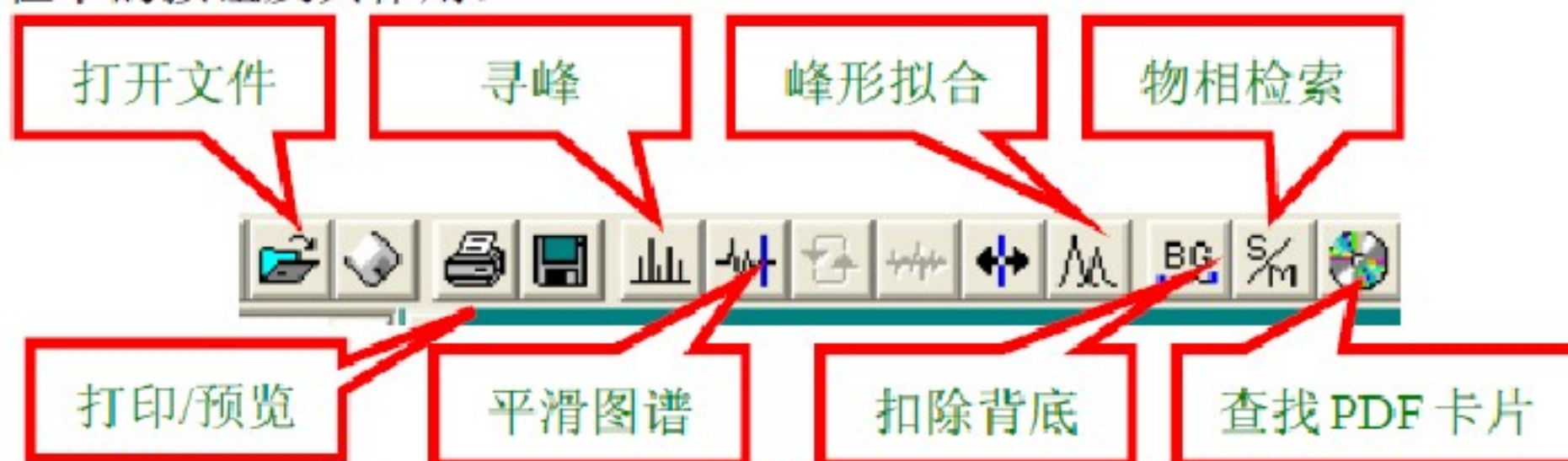
手动工具栏中的按钮及其作用：



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。

常用工具栏中的按钮及其作用：



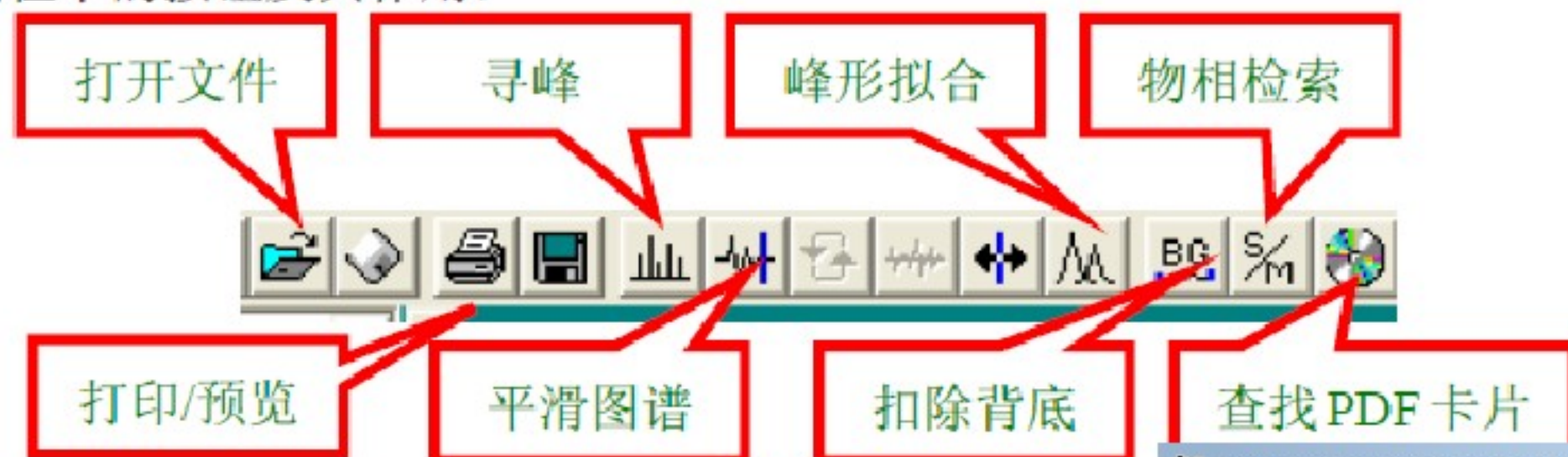
手动工具栏中的按钮及其作用：



寻峰：自动标记衍射峰位置，强度，高度等数据。

寻峰后如有误标，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，右键单击，删除一个标记。寻峰功能在“寻峰”一节有专门介绍。

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：

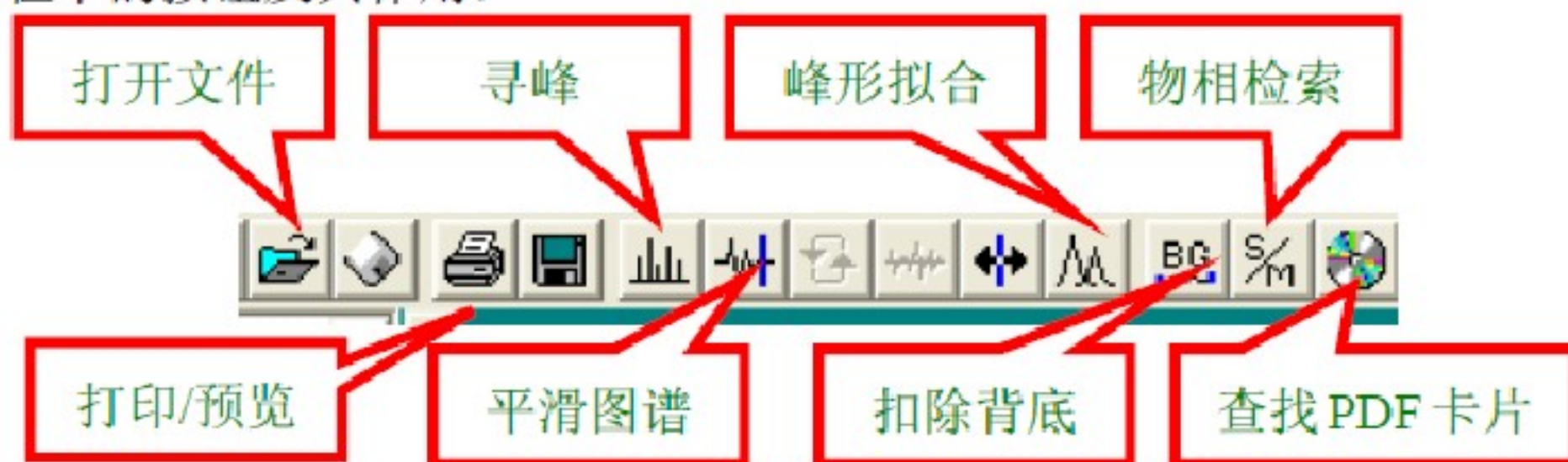


图谱平滑：测量的曲线一般都因“噪声”而使曲线不光滑，在有些处理后也会出现这种情况，需要将曲线变得光滑一些。

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。

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。

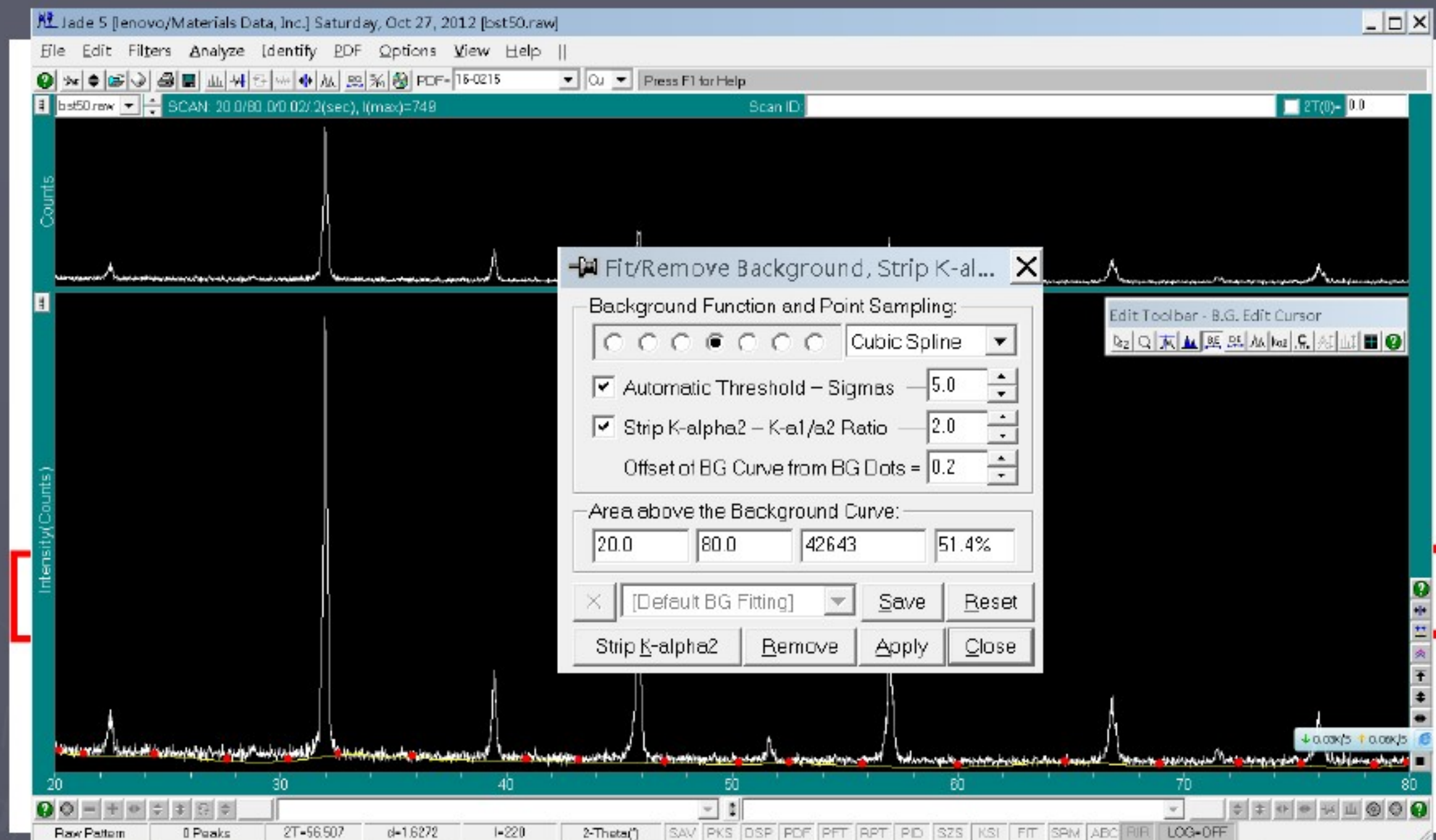
常用工具栏中的按钮及其作用：



手动工具栏中的按钮及其作用：



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。



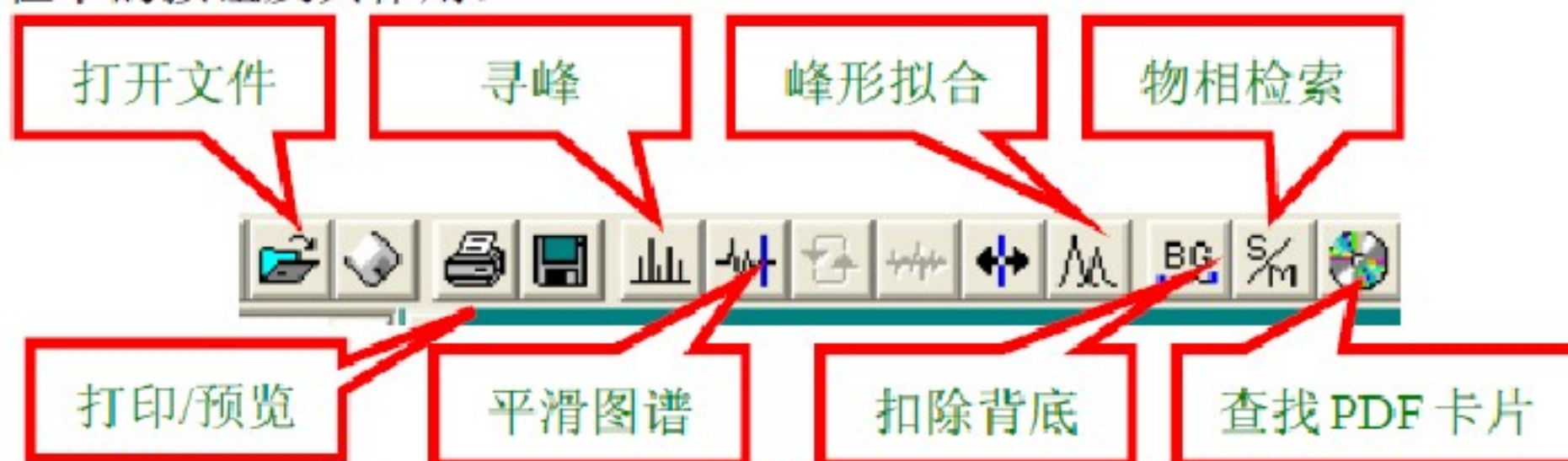
扣除背景：背景是由于样品荧光等多种因素引起的，在有些处理前需要作背景扣除，单击“BG”一次，显示一条背景线，如果需要调整背景线的位置，可以用手动工具栏中的“BE”按钮来调整背景线的位置，调整好以后，再次单击“BG”按钮，背景线以下的面积将被扣除。

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。

► Strip K-alpha2-Ka1/Ka2 Ratio 2.0:

- 一般X射线衍射都是使用K系辐射，K系辐射中包括了两个小系，即K α 和K β 辐射。二者的波长相差较大，K β 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 α 辐射。但是，K α 辐射中又包括两种波长差很小的K α 1和K α 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 α 2扣除，可以通过扣除背景的功能同时扣除掉K α 2。

常用工具栏中的按钮及其作用：

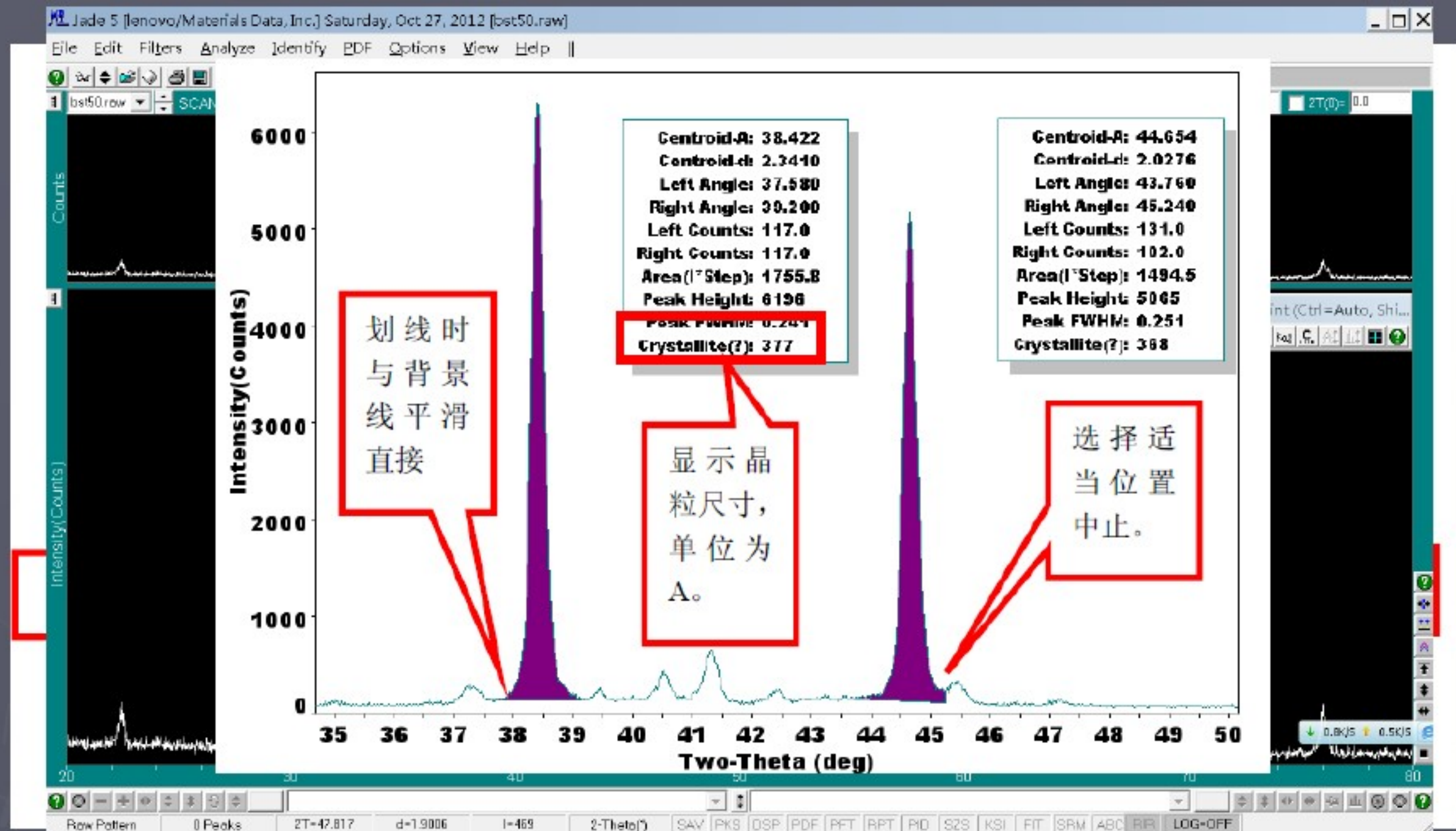


手动工具栏中的按钮及其作用：



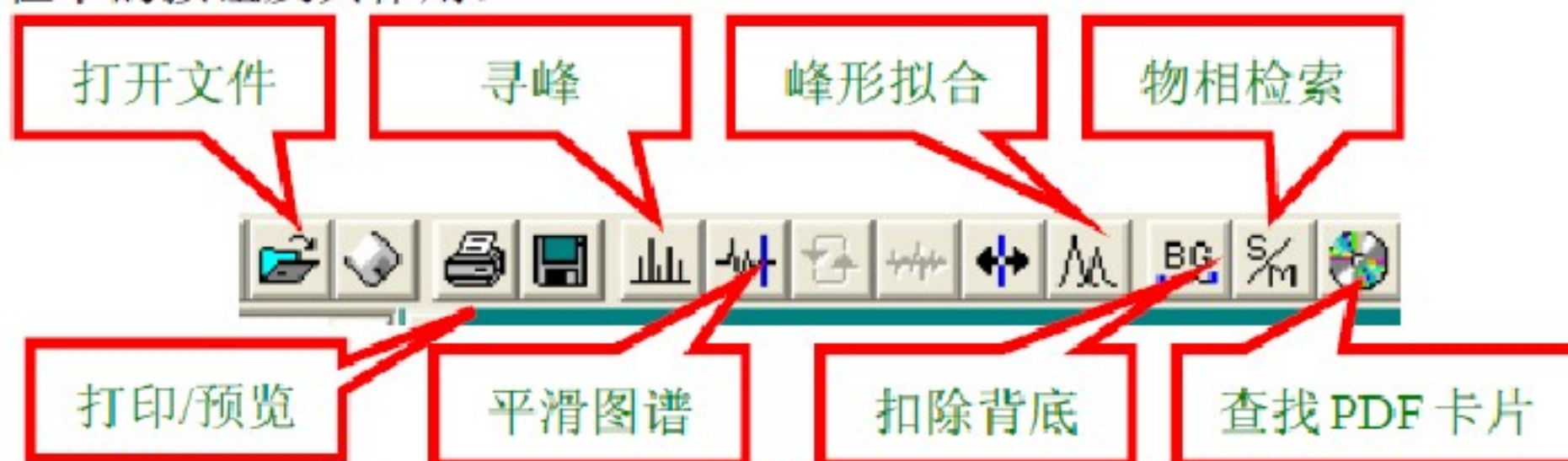
物相检索：鼠标单击此按钮，开始检索样品中的物相，一般鼠标右键单击此按钮，出现一个对话框，对检索参数进行设置，物相检索在“物相检索”一节中作详细介绍。

PDF卡片查找：操作方法与 S/M 相似，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。



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。

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：



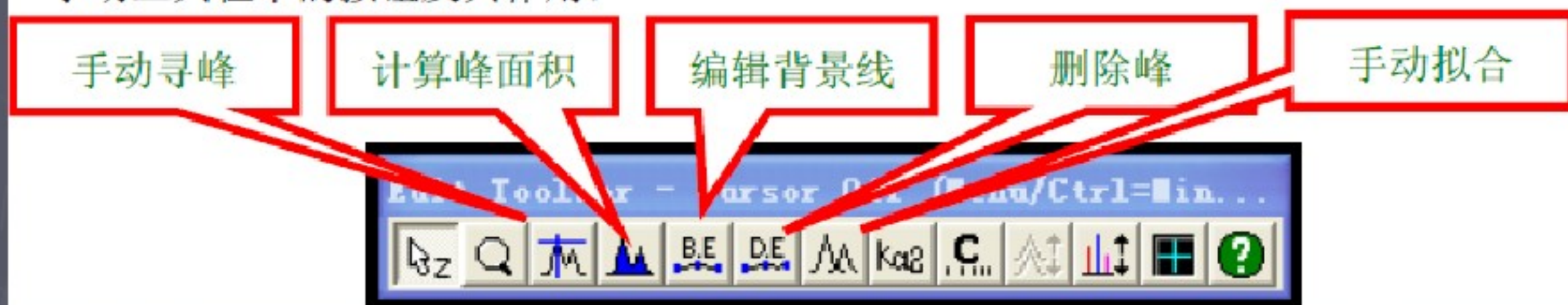
删除峰：在设备用久了以后，或者因为偶然的原因，在图谱中会出现异常的很窄的峰，它们根本不是样品的峰，需要删除掉，此时可以用删除峰的功能，选择该按钮后，在峰下的背景线位置划线，峰被删除。

为了科学研究的严肃性，请不要随意使用此功能。

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：

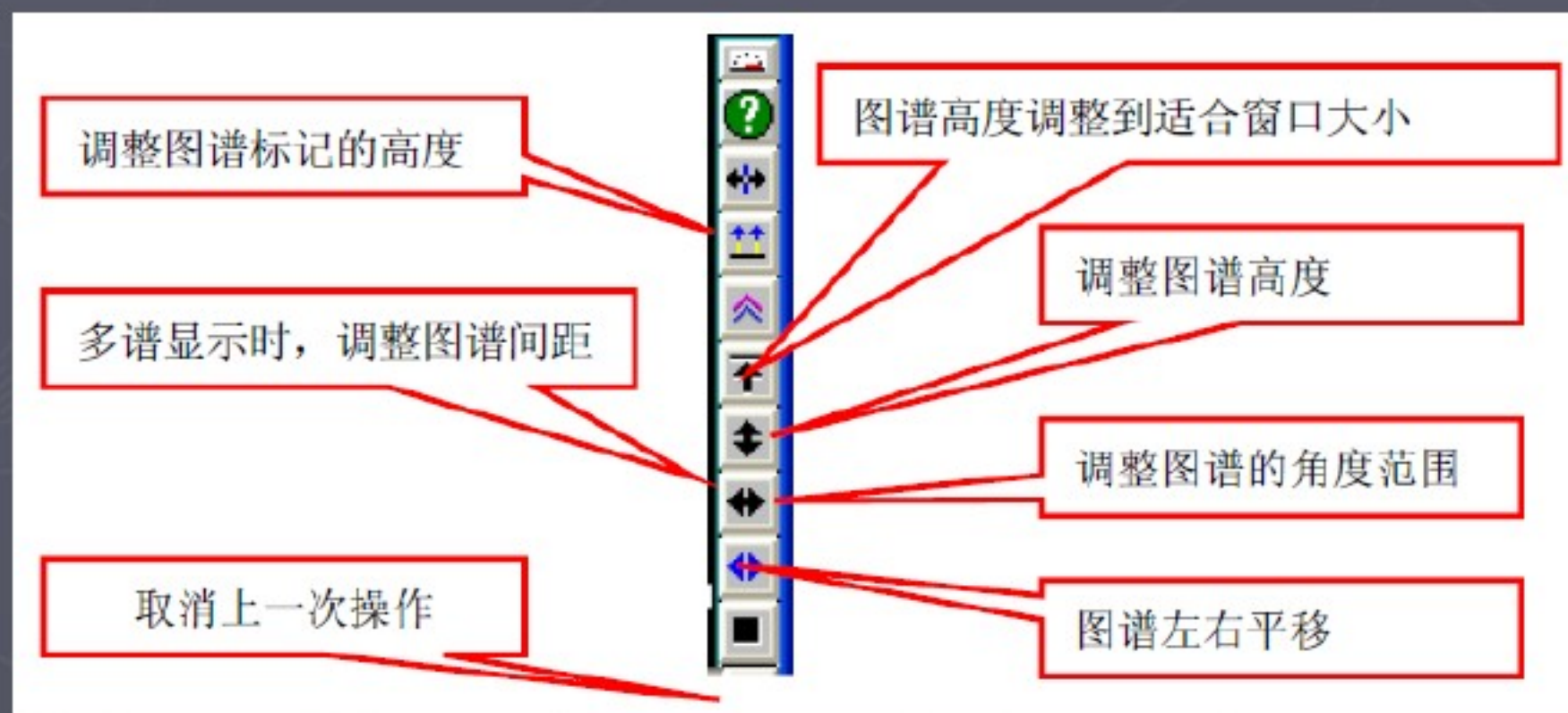


手动拟合：有选择性地拟合一个或选定的几个峰，其它未被选定的峰不作处理。单击此按钮，在需要拟合的峰上单击，作出选定，依次选定所有需要拟合的峰后，再次单击此按钮，开始拟合。如果要取消一个峰的拟合，在该峰上用鼠标右键单击。

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，误差的大小用R表示。

基本显示操作

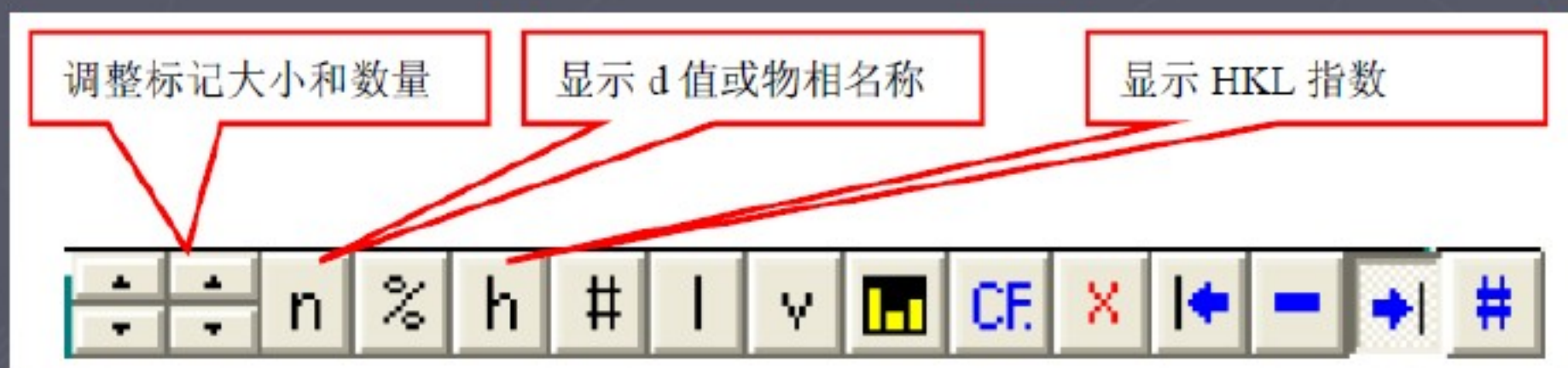
- 在放大窗口右下角有一组竖列的按钮，它们的作用如图如示：



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。

基本显示操作

- 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：



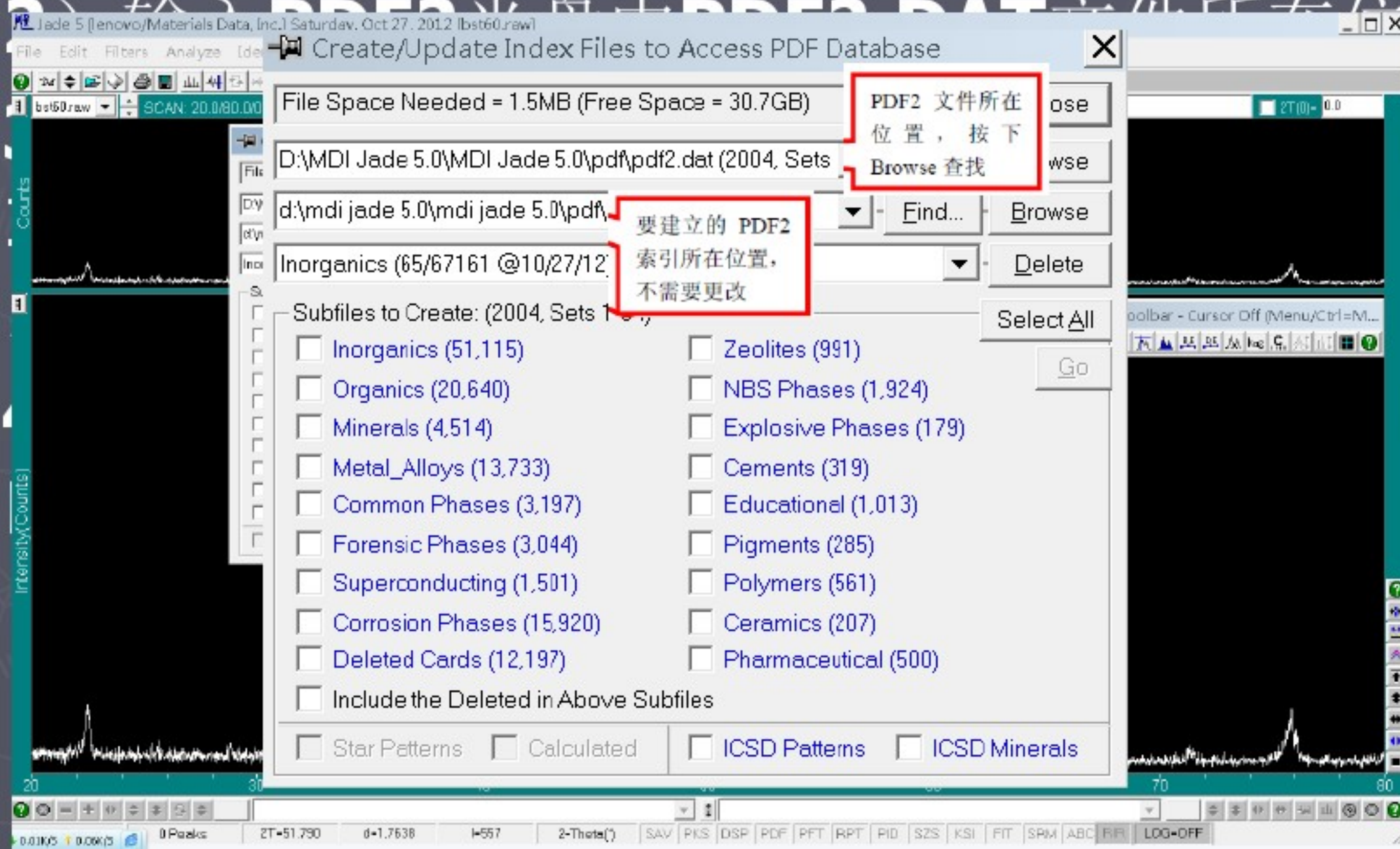
PDF卡片索引的建立

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

- ▶ (1) 选择菜单**PDF-Setup**命令，见到索引窗口：

- ▶ (2) 输入PDF2光盘上PDF2.DAT文件所在位置。

- ▶ (3) 选择要建立的PDF2索引位置，不需要更改。



有中
钟

公共
子库

10分

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：

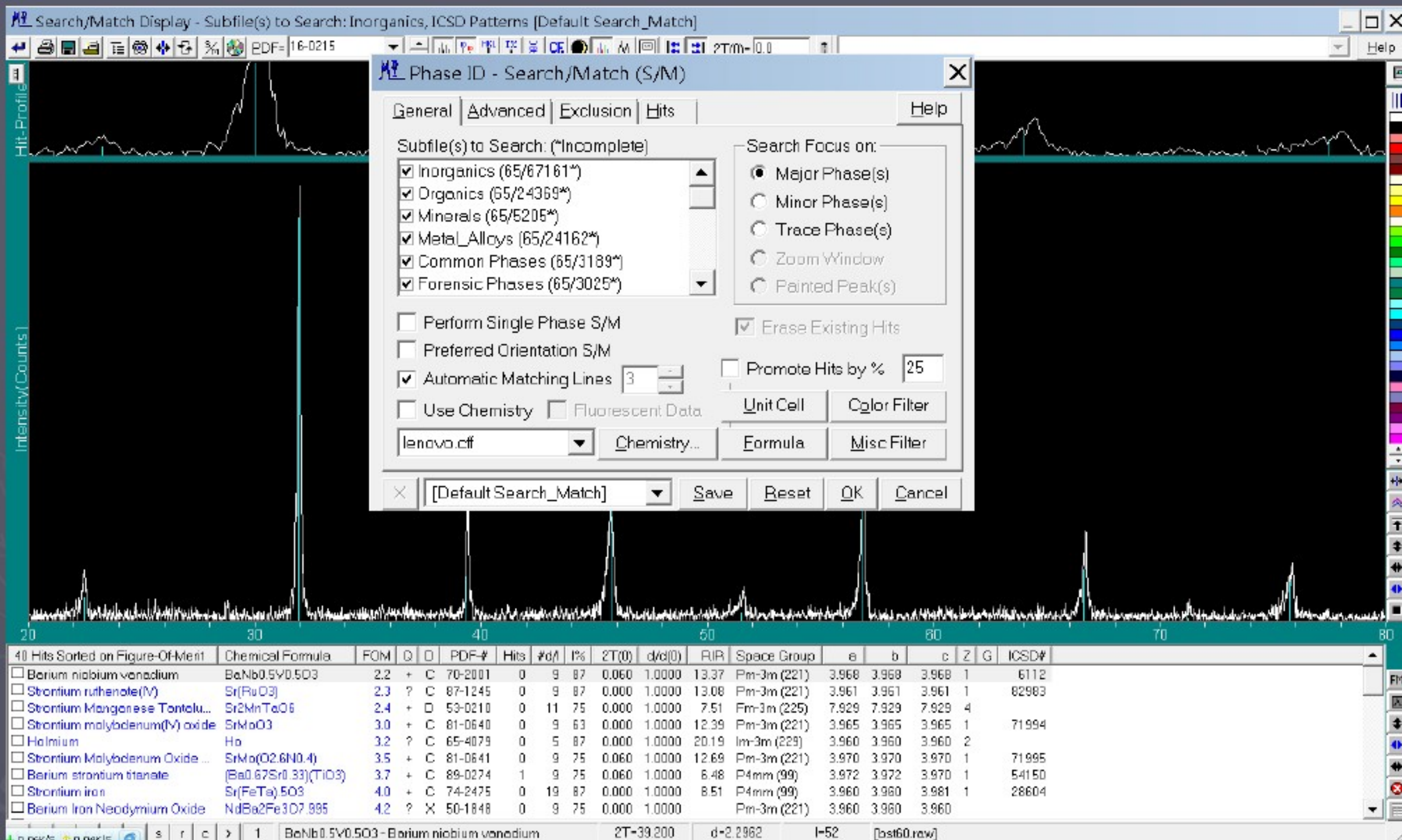
- (1) 标准卡片中的峰位与测量峰的峰位是否匹配，换句话说，一般情况下标准卡片中出现的峰的位置，样品谱中必须有相应的峰与之对应，即使三条强线对应得非常好，但有另一条较强线位置明显没有出现衍射峰，也不能确定存在该相，但是，当样品存在明显的择优取向时除外，此时需要另外考虑择优取向问题；
- (2) 标准卡片的峰强比与样品峰的峰强比要大致相同，但峰强比仅可作参考。如对于金属块状样品，由于择优取向存在，导致峰强比不一致；
- (3) 检索出来的物相包含的元素在样品中必须存在，如果检索出一个FeO相，但样品中根本不可能存在Fe元素，则即使其它条件完全吻合，也不能确定样品中存在该相，此时可考虑样品中存在与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。

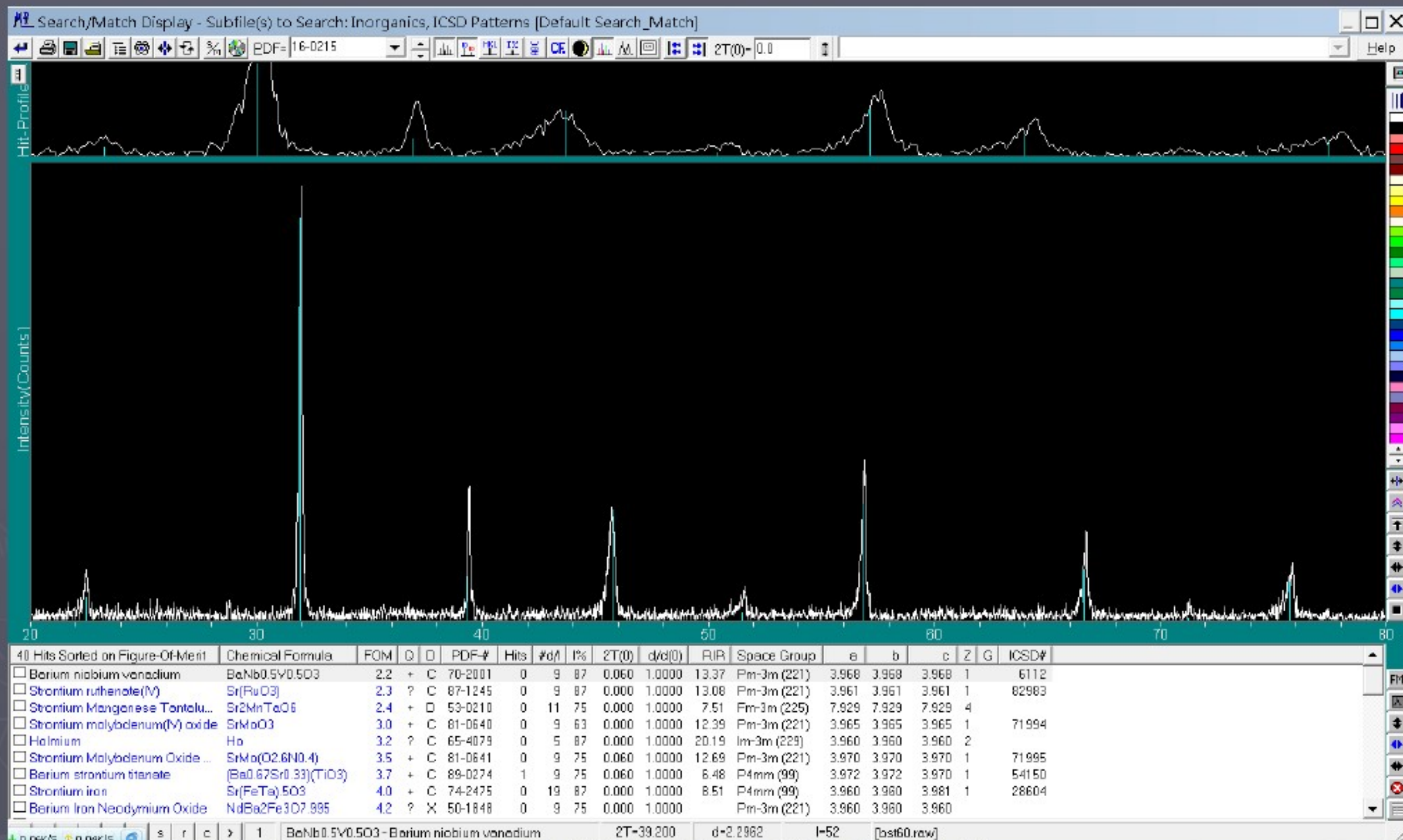
► 对于无机材料和粘土矿物，一般参考“特征峰”来确定物相，而不要求全部峰的对应，因为一种粘土矿物中可能包含的元素也可能不同。

► 物相检索步骤:

► 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。





► 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。

Current Chemistry [Retrieval]

Exclude All | Light Elements | Common Elements | Possible All | OK | Cancel

lenovo.cff | Chemical Groups | Oxygen [8]

ICSD Patterns (89/52638*)

H	D																	He
Li	Be																	Ne
Na	Mg																	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
T	Ln			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw	

Stoichiometry: O: 0.0 Ti: 0.0 ? : ? : ? :

Read Fluorescent Data... 50 Help Save

的相来，可
，尝试一些
是否存在

和“一定存
”就是被检
了三个元素
意组合中去
，如选定了

如果检索
逐步减少
化合物的
Sn-O化合
在化学元
在”。“
索的物相
“Li、Mn
检索。”

“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。
- 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：

- 如果只是想调查有哪些相，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。

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**39-1395**，然后，按回车键。下方有一个**PDF**卡片列表组合框，输入的卡片在框中被加入，点击卡片张数可打开**PDF**卡片列表来查看。

已检索到的卡片列表:

PDF Overlay List (drag to shuffle, click on its colu... [-] [_] [X]

[Close] d-I Peak d-I File [Print] [Save] [Copy] [CD] [?] [Zoom] CF [X] [Left] [Right] [#] [List] 9 [Divide] 0 [Divide]

☐ All ☐ Phase ID ☐ File ID ☐ d(?) ☐ 2-Theta ☐ I% ☐ hkl ☐ Seq-# ☒ Line Marker ☒ Vertical

Phase ID (8 Overlays)	Chemical Formula	File ID	I%	2T(0)	d/d(0)	RIR
<input checked="" type="checkbox"/> Gypsum, syn	CaSO ₄ ·2H ₂ O	PDF#33-0311	11.0	0.000	1.0000	1.83
<input checked="" type="checkbox"/> Quartz low	SiO ₂	PDF#87-2096	99.0	-0.040	1.0000	2.88
<input checked="" type="checkbox"/> Manganese Vanadi...	MnV ₂ O ₆ ·4H ₂ O	PDF#47-0147	6.0	-0.060	1.0000	?
<input checked="" type="checkbox"/> Muscovite-1M, syn	KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂	PDF#07-0025	4.0	0.040	1.0000	?
<input checked="" type="checkbox"/> Manganese Vanadi...	Mn ₂ V ₂ O ₇ ·3H ₂ O	PDF#47-0148	4.0	0.120	1.0000	?
<input checked="" type="checkbox"/> Iron Hydrogen Arse...	FeHAsO ₄	PDF#22-0340	3.0	0.020	1.0000	?
<input checked="" type="checkbox"/> Zinc Molybdenum ...	Zn ₂ Mo ₃ O ₈	PDF#20-1444	3.0	0.030	1.0000	?
<input checked="" type="checkbox"/> Magnesium Ammin...	[Mg(NH ₃) ₆](ClO ₄) ₂	PDF#31-0785	100.0	0.000	1.0000	?

< ||| >

物相名称

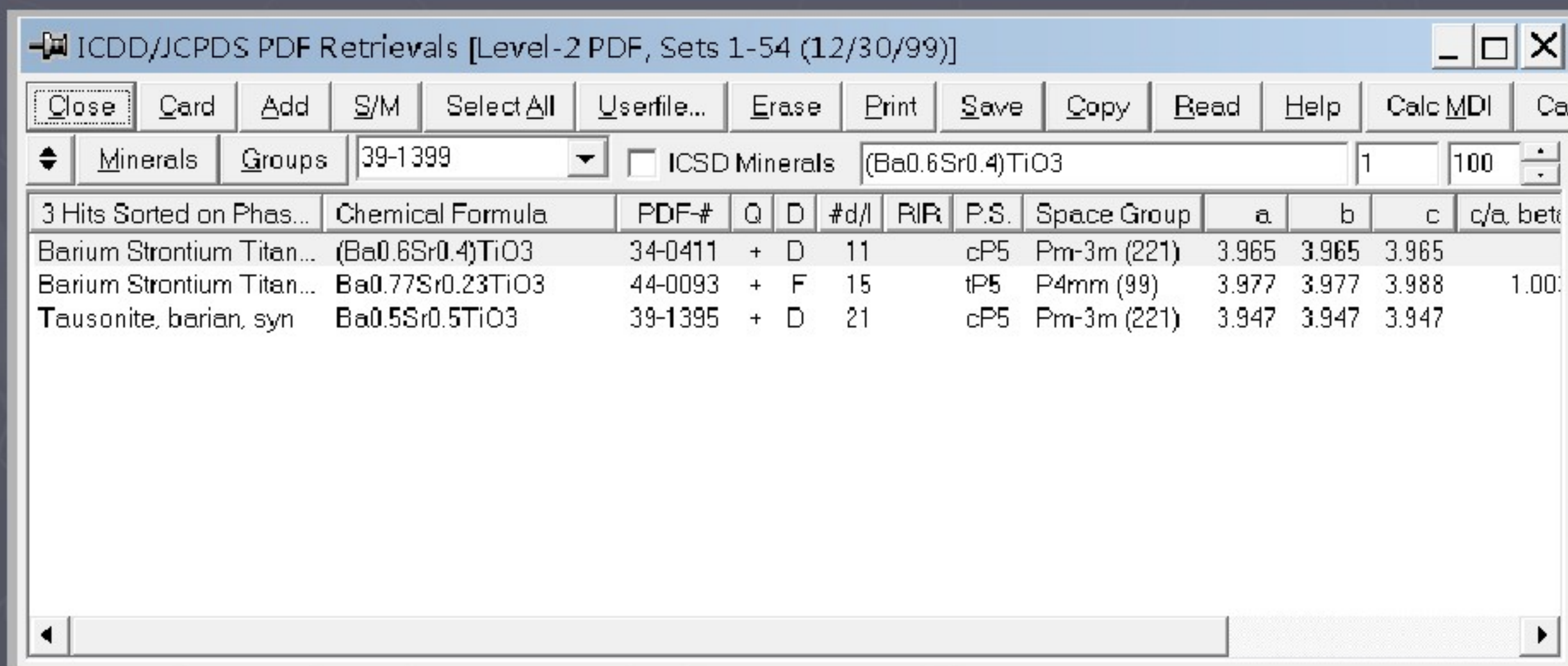
物相分子式

卡片号

K 值

► 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。



ICDD/JCPDS PDF Retrievals [Level-2 PDF, Sets 1-54 (12/30/99)]

Close Card Add S/M Select All Userfile... Erase Print Save Copy Read Help Calc MDI Ca

Minerals Groups 39-1399 ☐ ICSD Minerals (Ba0.6Sr0.4)TiO3 1 100

3 Hits Sorted on Phas...	Chemical Formula	PDF-#	Q	D	#d/I	RIR	P.S.	Space Group	a	b	c	c/a, b/a
Barium Strontium Titan...	(Ba0.6Sr0.4)TiO3	34-0411	+	D	11		cP5	Pm-3m (221)	3.965	3.965	3.965	
Barium Strontium Titan...	Ba0.77Sr0.23TiO3	44-0093	+	F	15		tP5	P4mm (99)	3.977	3.977	3.988	1.00:
Tausonite, barian, syn	Ba0.5Sr0.5TiO3	39-1395	+	D	21		cP5	Pm-3m (221)	3.947	3.947	3.947	

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
有用。

► 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）。

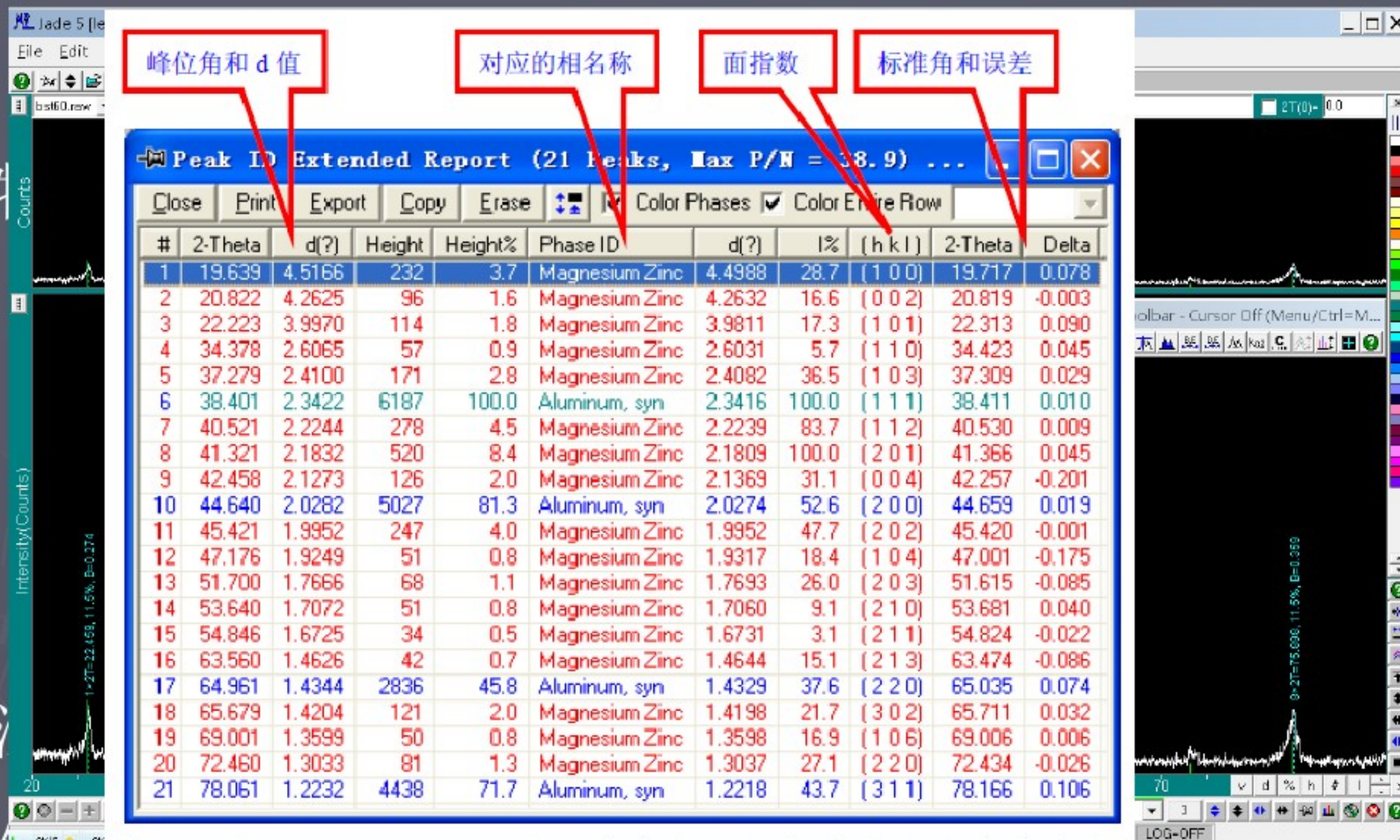
► 寻峰报告

- 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：

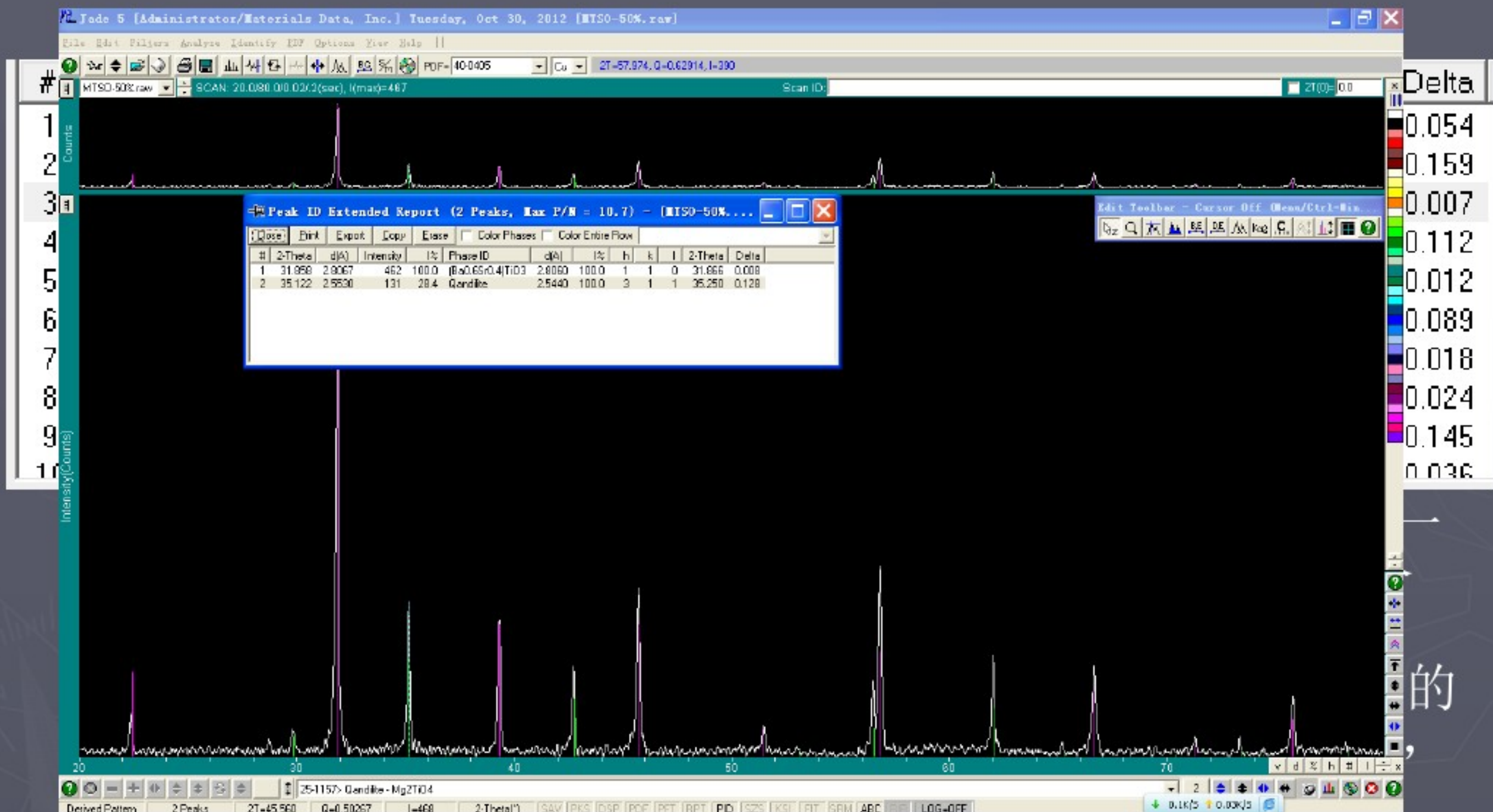


- ▶ 单击 “**Save**” 结果保存为 “样品名.**PID**”。这是一个纯文本文件。文件中的积分强度可用于计算相含量。





件中)，才是使用RIR（K值法）计算相含量中的数据。



（3）选择菜单“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.PID”。

- ▶ (4) 单击 “**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。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。

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 Al_2O_3 (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 $K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^A = \frac{K^A}{K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{I_A}{I_{\text{Al}_2\text{O}_3}}$ 。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：

$$K_A^A = \frac{K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^A}{K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^A} = 1, \quad K_A^B = \frac{K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^B}{K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^A}, \quad K_A^C = \frac{K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^C}{K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^A}, \quad \dots$$

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：

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

其中 A 可以是被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：

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

关于物相定量分析的几个问题

- ▶ 第一个问题：为什么不能做物相定量？
 - 样品往往不是单一物相,因此,人们总想了解其中某种相的含量。人们的理解总是认为哪怕只是一种近似的结果,也比没有结果要好。
 - 为了要说明定量分析的问题,我们先了解一下,一张X射线衍射谱图中包含一些什么信息。这些信息主要有三个方面,也是三个方面的应用:
 - ▶ 一是衍射峰的位置。这方面的信息主要用于物相的鉴定、晶胞参数的精修、残余应力的测量。
 - ▶ 二是衍射峰的峰高或者面积,我们称之为强度。这方面的信息主要用于物相的含量、结晶度以及组织的计算。
 - ▶ 三是衍射峰的形状,我们称为线形。这方面的信息又包括两个方面,其一是衍射峰的宽度,我们可以用来计算晶粒大小和微观应变。另一个则是线的形状,主要是指峰形是否对称,这方面用来计算位错、层错等。

- 不同的实验目的,实验的观察点不同,也就是强调的对象是不同的,如果仅仅为了鉴定物相,一个常规的实验条件就完全可以应付,如果要做晶胞的精修,则需要严格一些的实验条件。如果要做定量分析,我们的强调点是峰的强度。

- 我们为什么能利用衍射谱来做物相的含量分析呢？其原理就是基于物相的含量 W 与该物相的衍射强度成正比。可以简单地写成 $W=CI$ 。 W 是物相的质量分数， I 是该物相的衍射强度。 C 是一个系数，但不是一个常数。不过，在一定条件下它是一个常数。

- ▶ 遗憾的是,这个常数通常不能通过理论计算得出,而是需要通过实验来测量,每当实验条件改变(包括样品中的物相种类的改变、任一物相含量的改变、观察峰的改变、甚至于物相产地改变、所用辐射改变、晶粒尺寸改变)这个系数是变化的。围绕如何想办法得到这个系数 C ,历代的科研工作者推导出了十几种具体的测量方法,而这些方法又是在某种环境下能使用在另一种环境下不能使用的。每种方法的不同要求等于给实验方法本身加上了一把锁,使得人们不能真正好好地、简便地利用它。

► 这些方法主要包括两方面:

- 一种是需要标样的,称为“有标法”。也就是说,除了要测的样品,需要往样品中加入某种纯物质。而这些个纯物质往往是不易求得的。比如,某人在合成一种新物质,总是发现合成物中有各种各样的杂质,他希望计算一下不同条件下这种新物质的含量。实验方法要求他提供这种新物质的纯样品。但是,得到的纯物质也许与原样品中的该物质结构发生某些变化。这样虽然得到了纯物质,但是,由于结构的变化,使C也变了。计算出来的结果还是不准。

- 由于有标法很难用,因此有人就着手研究“无标法”了。这些方法通过理论计算 K ,或者按某种方法直接比强度。由于晶体结构的复杂性,理论计算 C 的可能性很小,目前实用的大概只有“钢中残留奥氏体的测量”(有国家标准)。直接比强度法理论是可行的。但是,也附加了很多种条件。比如,要测的样品中有两个相,需要另外提供一个也含有这样两个相(多一个或少一个都不行),含量又不同于待测样的附加样品。通过理论计算还是可以的。

- ▶ 说了这些困难,也就是为了说明一个事实,为什么一般实验室在做物相鉴定时说得头头是道,而你想测物相含量时,他只有两个字回答你: 不做!



▶ 第二个问题：关于K值的问题

▶ 影响K值的因素有很多。

- 首先, 晶粒大小的影响。比如, 纳米晶粒样品和微米级晶粒样品, K值会相差十倍。
- 其次, 化学成份的影响。很多物相都不能算做纯物相, 比如某种合金的固溶体, 某种蒙脱石。虽然, 他们的晶体结构大体上还是没有变化, 但它的K值却变了。据分析, 不同成分的固溶体, 比如Al中可以溶解一些其它元素如Zn, Mg等, 不同固溶度下的Al固溶体的K值肯定是不同的。对于合成样品, 化学成分微小差别也会影响K值。不同地域的蒙脱石, 其K值可以相差很大。
- 再次, 颗粒度。这里不是说晶粒度, 而是说粉末的粒度。也是影响因素之一。影响K值的是晶体的结构, 原子的占位与掺杂。

▶ 第三个问题：PDF卡片上有好多RIR值

▶ 关于K值,还有一个很让人困惑的问题。PDF卡片从1938年由J.D.Hanawalt开始发起制作,至今多少年没有算过,不过,今天已有多少卡片倒是大概知道,26万之余。早期制作的卡片上没有RIR值,最近卡片上一般都标有这个数据。但是,26万张卡片并非26万种不同的物相。实际的情况是,一种物相有多张不同的PDF卡片与之对应。比如MgZn,这种物相,它只有一种结构,但是,对应的卡片有5张之多。除2张早期的卡片上没有标RIR值外,另外3张上标有3个不同的RIR值。这就是让人困惑的问题。我该选哪张卡片上的数据呢?实际上,它们的差别不是很大,分别是3.41,3.43,3.52。随便选哪一张上的数据,对计算结果影响都不是很大,因为,方法本身就是“半定量”的。

▶ 我们把这3张卡片都找出来,查看3张卡片上的衍射线与我们实测的衍射线对应情况,对应得最好的,包括强度大小匹配和衍射角的对应,就是我们要找的。至于为什么会出现这种情况,还是因为它们的结构不同。

▶ 有的卡片数据是实测出来的。有的人测得的数据可靠(卡片上标记为*),有的人测出来的不可靠,有的卡片是计算出来的(卡片上标记为C)。各人用的计算方法或者测量工具不同,当然就会得到不同的结果。又或者各人得到的物相途径不同,它们在结构上存在某些微小的差别,当然RIR值也会不同。最后,说一句,你如果觉得PDF卡片上的RIR值不可靠,你完全可以自己来测RIR值。假如你有纯样品的话。你可以将其定义为衍射峰的面积之比,甚至可以定义为不用最强线的强度比,而选用次强或再次强线的强度之比(假如样品中物相的最强线有重叠时,要这么做)。

▶ 第四个问题：什么是物相的衍射强度？

▶ 强度是什么？强度表示为每秒的计数(**Count per second, cps**)。一个物相总是有多个衍射峰,而且由于衍射角不同、多重因子不同、结构因子不同等因素,一个物相的不同衍射峰的高度是不相同的,当然,衍射峰的面积也会不同。一般说一个物相的衍射强度不是指在扫描范围(**2 θ**)内全部衍射峰的强度,而是指其最高的那个衍射峰的高度或者面积。当用高度来表示衍射强度时,可以称为线强度,而用面积来表示强度时称为积分强度。上面的说法仅是常用的方法,也是**RIR**值定义的方法。

▶ 那么,能不能有别的方法来定义一个物相的衍射强度呢?当然可以,比如,你想使用某个物相的次强线的高度来作为该物相的衍射强度也未尝不可。但是,有一点你要明白。定量分析的计算式中的**RIR**值的定义也要跟着变,不能再使用最强峰的峰高来与刚玉的最强线峰高之比了。

▶ 能不能用某一个扫描范围内一个物相全部或部分衍射峰的高度(或面积)之和来表示这个物相的衍射强度呢?当然可以,不过,同样地,**RIR**值的定义也要跟着变。

▶ 第五个问题 到底应当用峰高还是用面积来表示强度呢？

▶ 前面已经提到,衍射强度的定义与**RIR**值的定义有差别。因此,在计算物相的质量分数时到底应当用峰高还是用积分面积来作为衍射强度呢？如果使用峰高,则与衍射的积分强度定义相背,肯定会带来误差,如果使用积分强度,又与**RIR**值定义相背。因此,不论你使用哪个值来作为强度都会存在较大的误差。

▶ 现在,我们来看看,误差到底从哪里出来的。首先,衍射峰宽度是衍射角的函数,不同衍射角的衍射峰宽度是不同的。低角度的衍射峰总是较窄,但当衍射角较高时,我们看到的衍射峰低而宽。其次,不同晶粒尺寸的衍射峰宽度是不同的。细晶粒物相的衍射峰低而宽,结晶完好的粗晶粒物相的衍射峰锐而窄。还有,存在应力的样品,同样使衍射峰变宽。再有就是,如果存在微观的缺陷,会使衍射峰的线形变化,也会影响面积与峰高的关系。当然,我们还得提一提结晶度的影响。一些结晶不好的物相,部分地存在非晶,当然会使衍射峰变宽变低。在一些粘土矿物中,这种现象表现得尤为明显。一个峰如果变宽了,势必会使峰变低,以保持衍射峰的面积基本不变。从这一点来看,如果各物相的衍射峰宽度不同,用面积来作为强度计算含量似乎要准确一些。

▶ 第六个问题：用一个峰的数据能表达一个物相的强度信息吗？

▶ 回答往往是：不能。上面说到，一般使用物相最强峰的峰高或者面积来表示这个物相的衍射强度。但是，真的对这样表示吗？如果你的样品是粉末，那么你知道粉末样品是什么形状的吗？假如是完全球状的，那么，无论你怎么制备样品，结果都是无任何择优取向的，因此，用一个峰的强度就可以表述一个物相的强度。

▶ 遗憾的时，没有几种粉末是真正球状的。更多的是其它形状。比如，石墨往往是片状的，有些虽然不是片状的，但也是有棱有角的。试想，如果在样品的压片过程中，有人为的因素，比如抖动一下，结果会怎么样呢？粉末的排列是不是还会是完全无序的呢？肯定不是，它们总是会朝着“整齐”的姿态排列。因为粉末颗粒排列得越整齐，也就是它们越有序，越是我们所不期望的。

► 我们的材料往往是要经过加工的。比如拉、拔、压、轧等等。在这个加工的过程中,晶粒总是通过一定的滑移面滑移,加工程度越高,晶粒排列得越整齐有序。我们称这种现象为“择优取向”或存在“织构”。

► 一旦样品中存在择优取向,所测量出来的衍射峰强度就不能与理论计算的(按完全无序)结果一致。你会发现,我们通常测量的衍射谱与PDF卡片上的强度比完全不对应。也许最强峰变成了最不强峰了,甚至弱到看不到了。就不能用“该物相的最强峰”的强度来计算含量呢?

► 也许有人会说,一个物相总会有一个最强峰呀。但是,此最强峰不是那个最强峰。它与本来的最强峰的衍射角、多重因子、结构因子等等都是不同的,是不可替代的!

► 于是,有人就想到了一个事情:“一个物相的总散射强度应当是不变的”。试图使用一定散射区内的全部衍射峰的强度来作为物相的衍射强度,当然,此时的RIR值也要用此区域内的全部衍射峰强度来计算。

► 办法总是人想出来的,你也可以参考相关的文献,想出自己的办法来。虽然,不管使用什么办法,都很难得到真正精确的结果,但总比不作任何处理要好一些。

- ▶ 第七个问题：假如我使用几种强度的表示方法来计算含量呢？
- ▶ 通过X射线衍射分析软件的“寻峰”功能。我们能得到衍射峰的峰高和峰面积,不妨试试分别通过峰高和峰面积来计算物相的含量,然后再作个平均,也许会比单纯地使用峰高或峰面积来计算结果更准确一些。

► 第八个问题：为什么JADE里没有这样的模块呢？

► 其实是有的。你看过它的菜单Options里有一个灰色的命令叫做“Easy quantitative”(快速定量)的东西吗？有的人安装上JADE后，一看这个东西是灰色的，总以为自己的软件来路不正，是不是少了什么。可以说，真的没少什么。因为本来就没有这个东西。我们在Jade 5时就期望这个东西在新版本中变成黑的。但是，出了Jade 6以后，这个东西还是灰的。但是，也可以说真的是少了点东西。少了定量这一块。原因就是这一块需要单独购买。因为大家都不买，所有大家都没得用。可能的原因是，软件公司先有了菜单，后来想做这个程序，可能原先的想法相当于前面提到的半定量，帕纳科的软件里就有这个东西。但是，后来没有做了，因为技术进步了，形势改变了。现在干脆做成了一个很复杂的东西。这个东西也通过全谱拟合的方法来做定量分析。据说，这个东西的功能很强大，但是，要钱买。

计算结晶度

- ▶ 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（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，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%**。这是一个不精确的近似。

Current Profile Parameters & Refinement Options - [ZT...

Close Setup Refine Print Save Copy Export Erase ? Size & Strain Plot...

Parameter Settings for Profile #1:

Variables to Refine: ☒ Height ☒ 2-Theta ☒ FWHM ☒ Shape ☒ Skew

Line Style = Solid Fill Style = Diagonal Cross



Unify Variables & Displays:

☐ FWHM ☐ Fill Style

☐ Shape ☐ Fill Color

☐ Skew ☐ Line Style

3.0 Estimate Crystallites from: ☒ FWHM ☐ Breadth ☐ Hide ESD Values ☒ Centroids -> Peak Locat

@ 2-Theta	d(?)	Centroid	Height	Area(a1)	Area%	Shape	Skew	FWHM	Breadth	XS(?)
<input checked="" type="checkbox"/> 21.921	4.0677	24.277	136	1871.7	100.0	2.480p	-0.697	12.055	13.763	7
<input type="checkbox"/> 11.646	7.5922	11.611	132	46.8	1.9	4.000p	-0.694	0.173	0.210	534
<input type="checkbox"/> 20.722	4.2829	20.695	279	51.5	2.1	4.000p	-0.595	0.161	0.185	602
<input type="checkbox"/> 20.796	4.2678	20.826	108	14.3	0.8	4.000p	-0.805	0.119	0.132	>1000
<input type="checkbox"/> 26.335	3.3814	26.318	164	28.0	1.5	4.000p	0.412	0.153	0.171	653
<input type="checkbox"/> 27.315	3.2623	27.619	55	128.0	6.8	0.500p	-0.900	0.970	2.328	85
<input type="checkbox"/> 29.099	3.0662	29.093	151	29.4	1.6	4.000p	0.149	0.175	0.195	545
<input type="checkbox"/> 29.574	3.0180	29.588	54	33.7	1.8	0.500p	-0.208	0.254	0.624	345
<input type="checkbox"/> 31.059	2.8770	31.048	117	29.6	1.6	4.000p	0.189	0.228	0.253	393
<input type="checkbox"/> 33.374	2.6826	33.321	46	9.3	0.5	4.000p	0.857	0.187	0.203	507
<input type="checkbox"/> 34.750	2.5795	35.153	15	19.7	1.1	4.000p	-0.898	1.294	1.313	64
<input type="checkbox"/> 23.367	3.8038	23.429	98	65.7	3.5	0.500p	-0.817	0.239	0.671	366
<input type="checkbox"/> 26.646	3.3426	26.600	279	100.3	5.4	0.709p	0.799	0.186	0.359	499
<input type="checkbox"/> 21.133	4.2006	21.155	89	17.4	0.7	4.000p	-0.500	0.167	0.195	571
<input type="checkbox"/> 24.908	3.5717	24.783	24	17.8	0.7	4.000p	0.770	0.535	0.740	154
<input type="checkbox"/> 25.379	3.5066	25.590	25	37.8	1.5	4.000p	-0.781	0.879	1.510	93

标记非晶峰

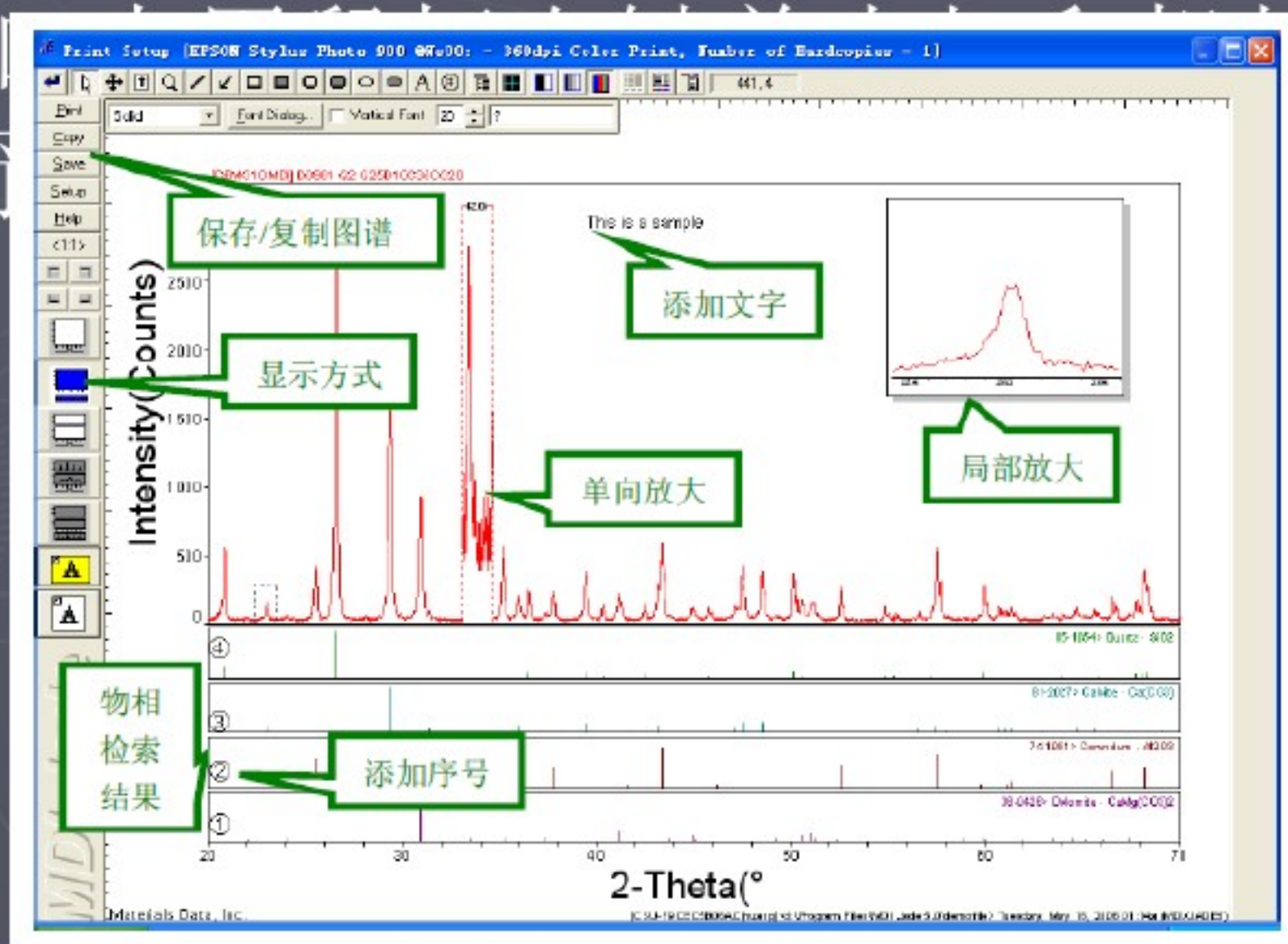
结晶度

Total Area = 2494.5 Area = 75.03% Crystallinity = 24.97% Residual Error of Fit = 16.48% 16 Profiles and

port"

打印预览

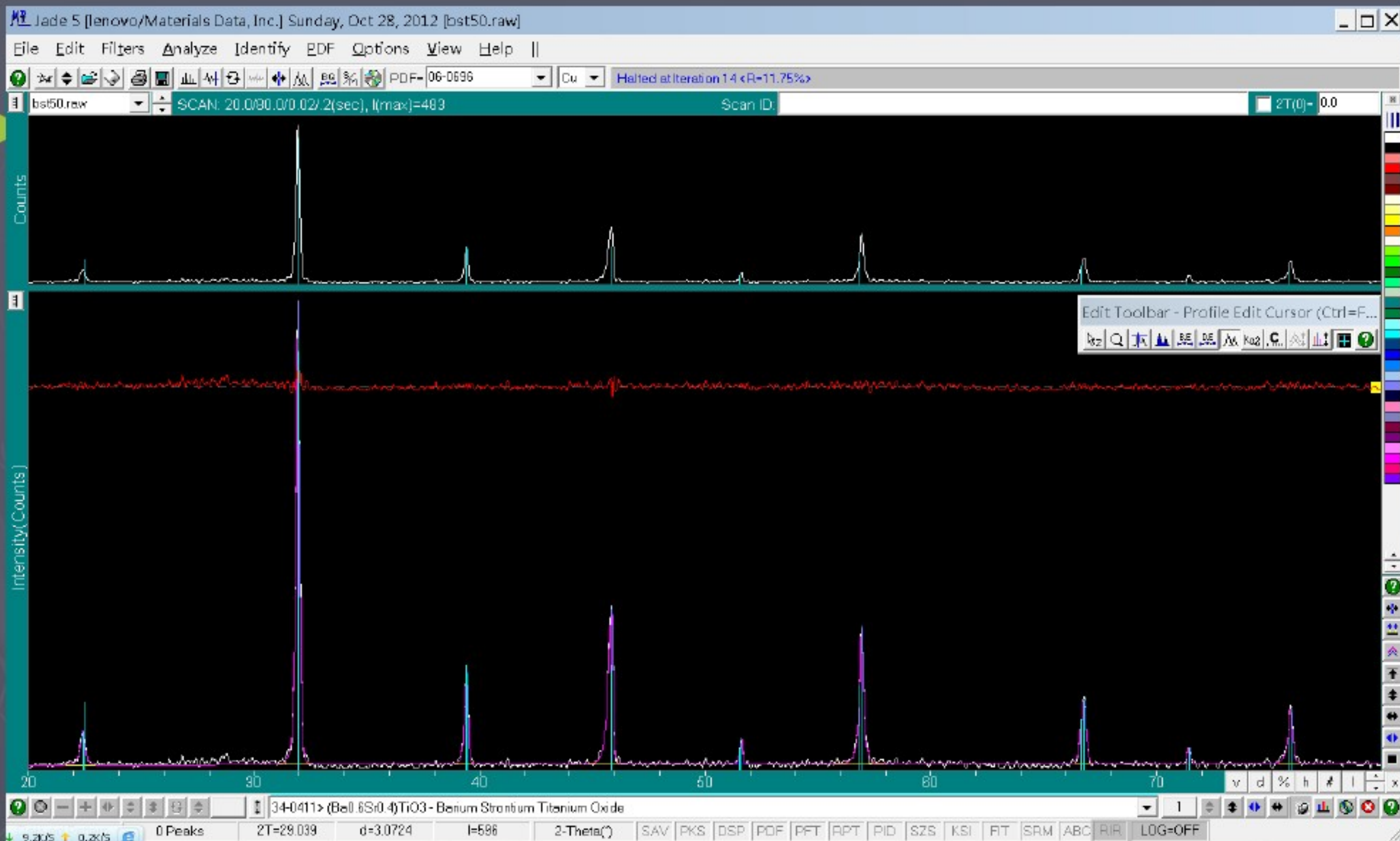
- ▶ 打印预览是Jade中很有特色、功能强度的一个图片、文字编辑窗口。
- ▶ 在主窗口的打印预览按钮，出现打印预览窗口。



- ▶ **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:** 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，然后按钮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。下面显示了拟合的进度，R值越小，表示拟合得越好。
- ▶ 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 Window！”的提示，此时，需要缩小角度范围，或者进行人工拟合。



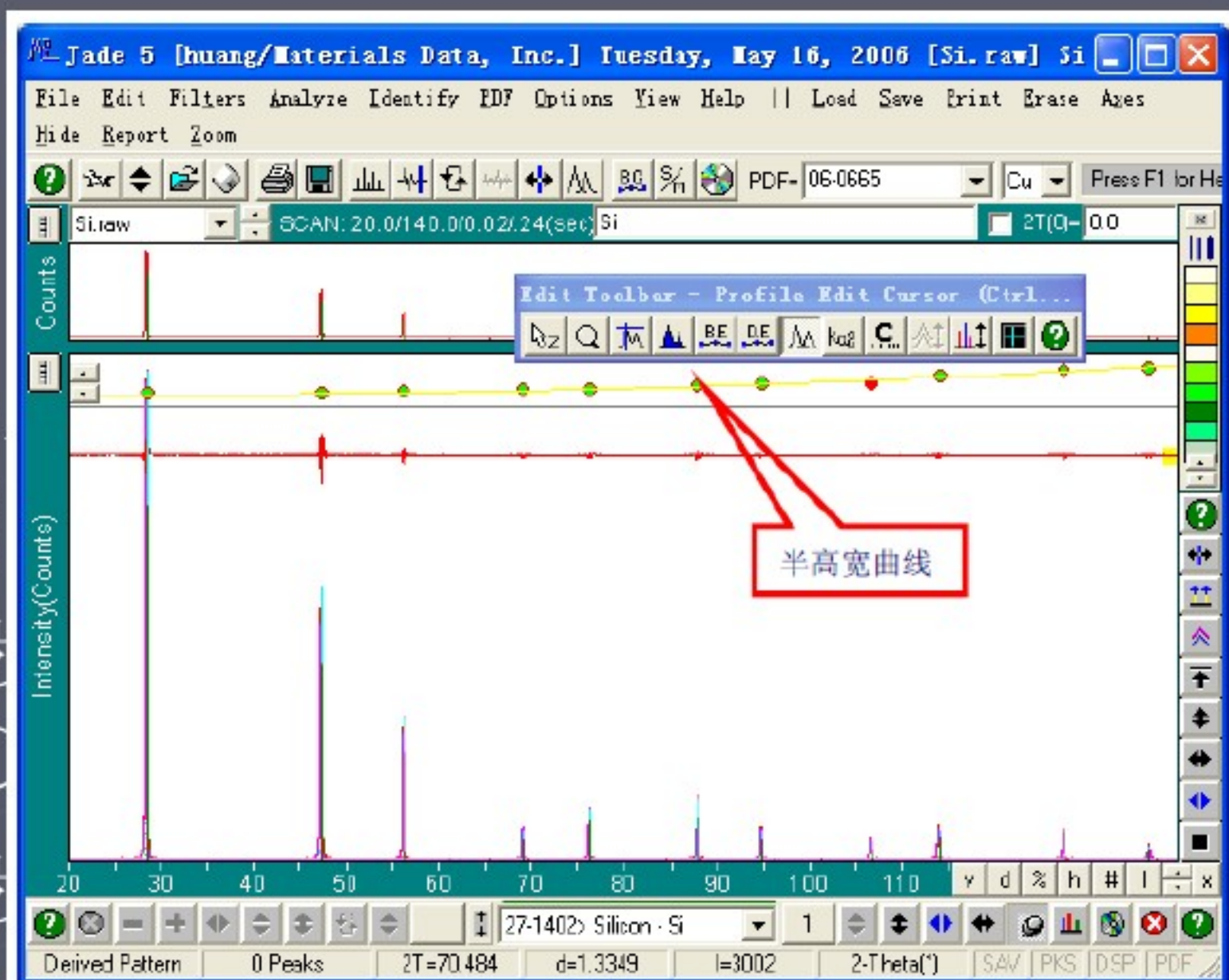
- ▶ 要进行人工拟合前，先用鼠标右键点击需要删除已做的拟合然后，再选择手动工具栏中的“拟合”按钮。对部分峰进行选择。
- ▶ 选峰的方法是：在峰下用鼠标左键单击，表示选定一个峰，用右键点击，表示取消这个峰。当选择好要拟合的峰以后，再次单击手动工具栏中的“拟合”按钮，开始拟合。
- ▶ 这种有选择的拟合会提高拟合误差 R ，这是可以理解的，因为此时有部分峰没有参与拟合而进入了误差，另外，那些没有参与拟合的峰会作为背景线，使得图谱的背景线提高。

制作仪器半高宽补正曲线

- ▶ 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。

下面以宽曲线

- 第一步：将XRD数据导出为CSV格式，在Excel中处理，将数据格式转换为 Jade 5 可识别的格式。
- 第二步：将处理后的数据导入 Jade 5，进行背景扣除、平滑、作全谱拟合。
- 第三步：扣除背景和Kα2、寻峰、检索物相，平滑、作全谱拟合。



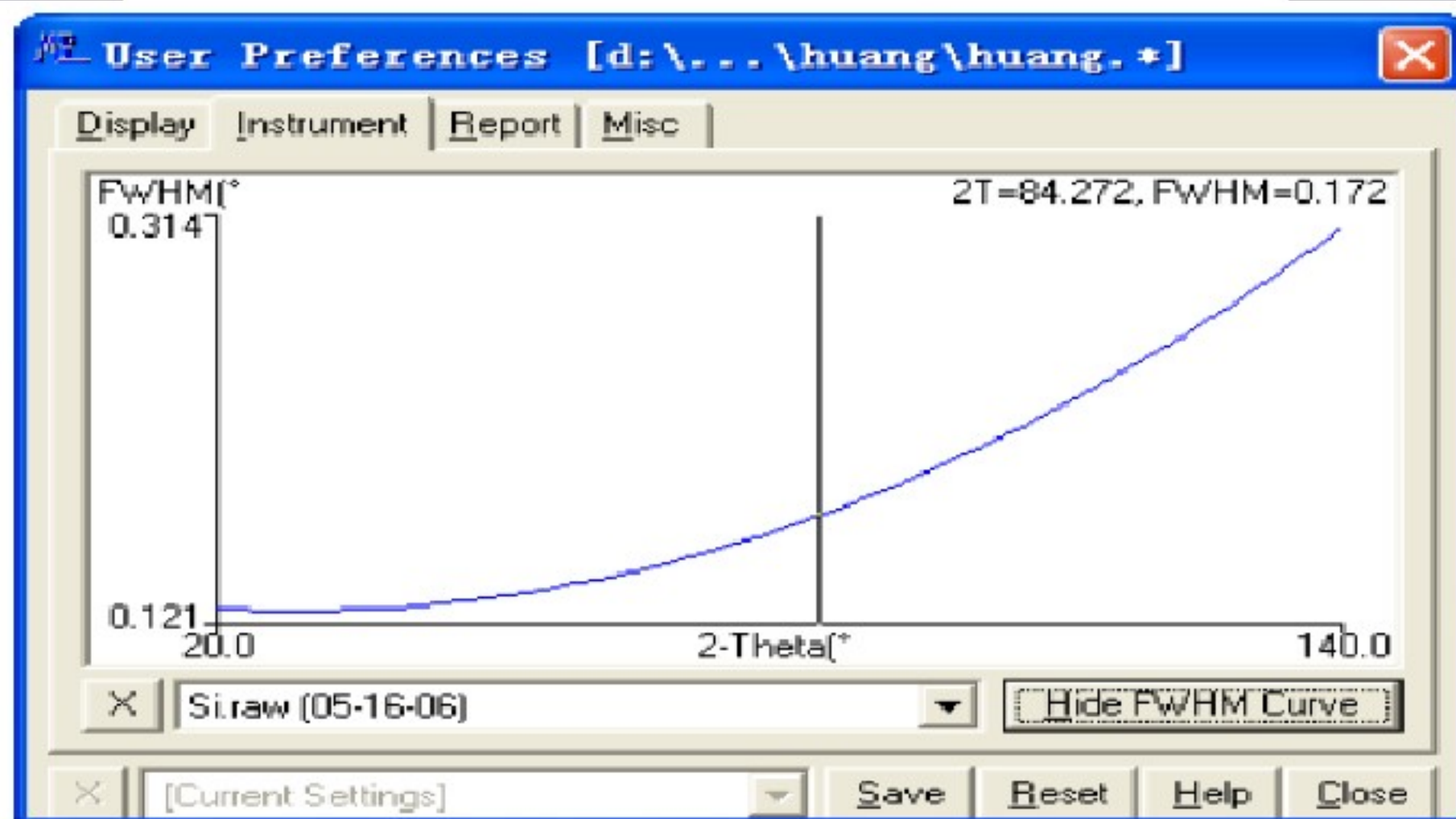
解释半高

份，在

读入Jade。

平

第“
显
第
→
第
“



口中
File”

- ▶ 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”，**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：
 - 一、由于样品的晶粒比常规样品的晶粒小，导致倒易球大，使衍射峰加宽了，
 - 二、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。大尺度上的应变称为宏观应变，需要采用其它方法来测量。
 - 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补正曲线，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。

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

- 式中**Strain**表示微观应变，它是应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 $\sin\theta/\lambda$ 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。

► 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。
- (2) 读入**Jade**，扣除景和**Ka2**、进行物相检索、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)
Only

(5)

(6)

(7)

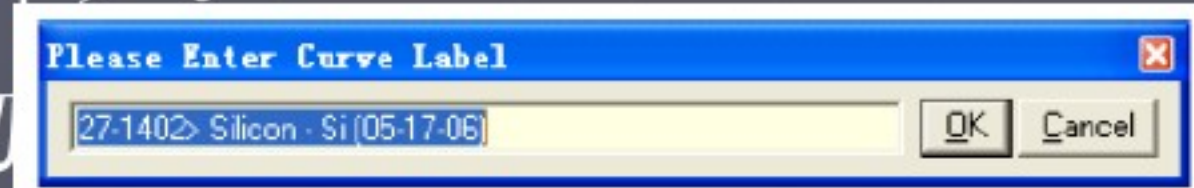
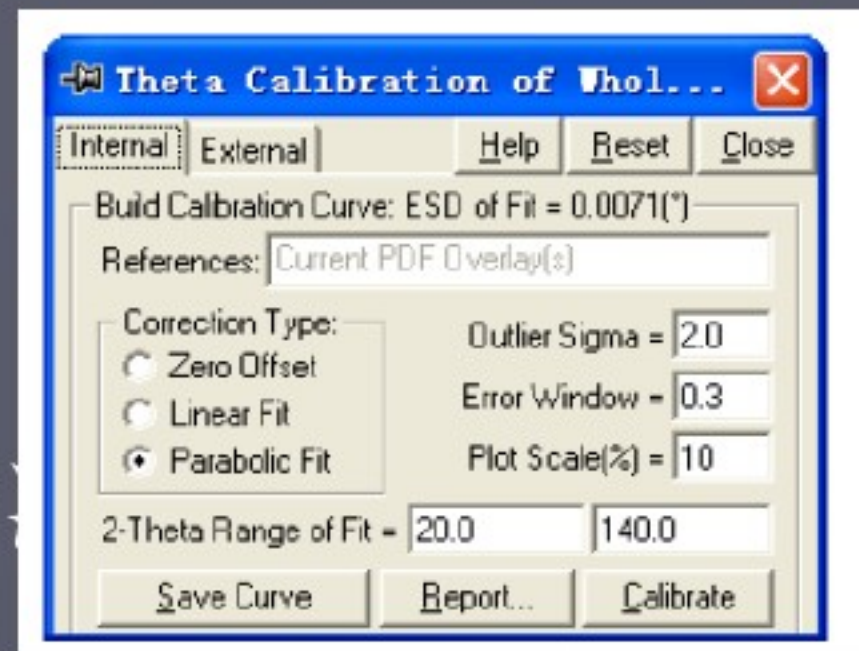
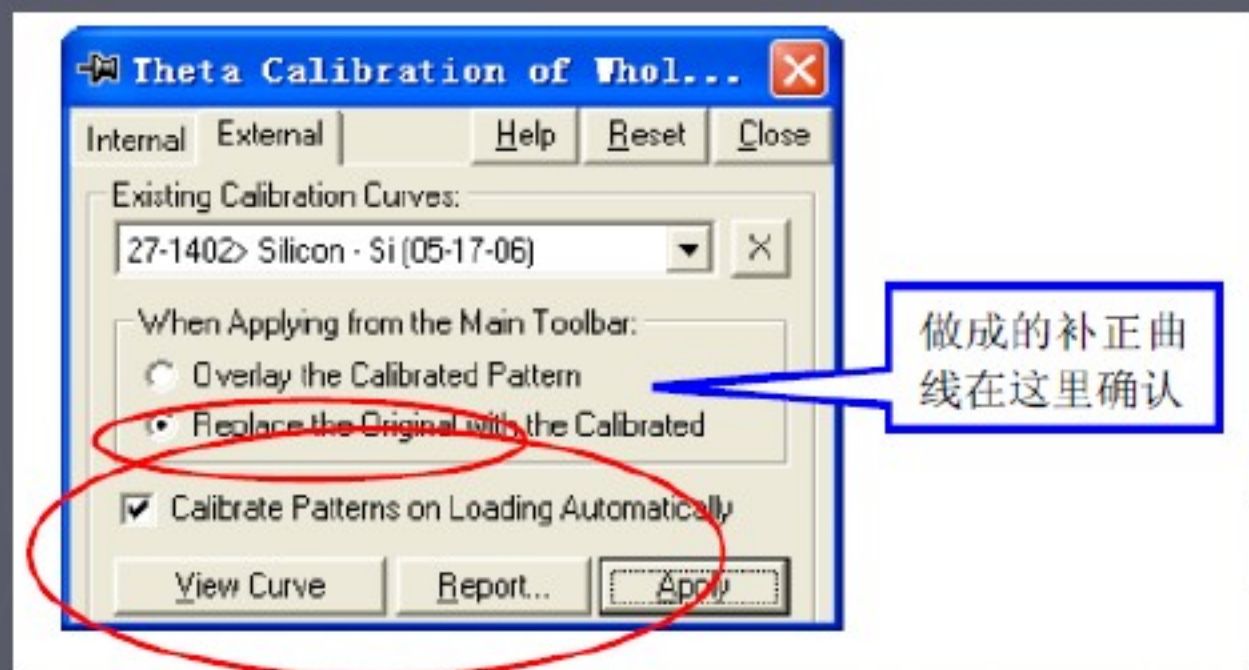
保存，其中 **Save** 保存当前图片，**Export** 保存文本格式的计算结果。

► 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**）。

角度补正曲线制作

- ▶ 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补正曲线。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。



- 正曲线一样（同一个文件）。
- ▶ 第二步：扣背景和K α 2、物合。
 - ▶ 第三步：选择菜单“Analyze-Theta Calibration”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。

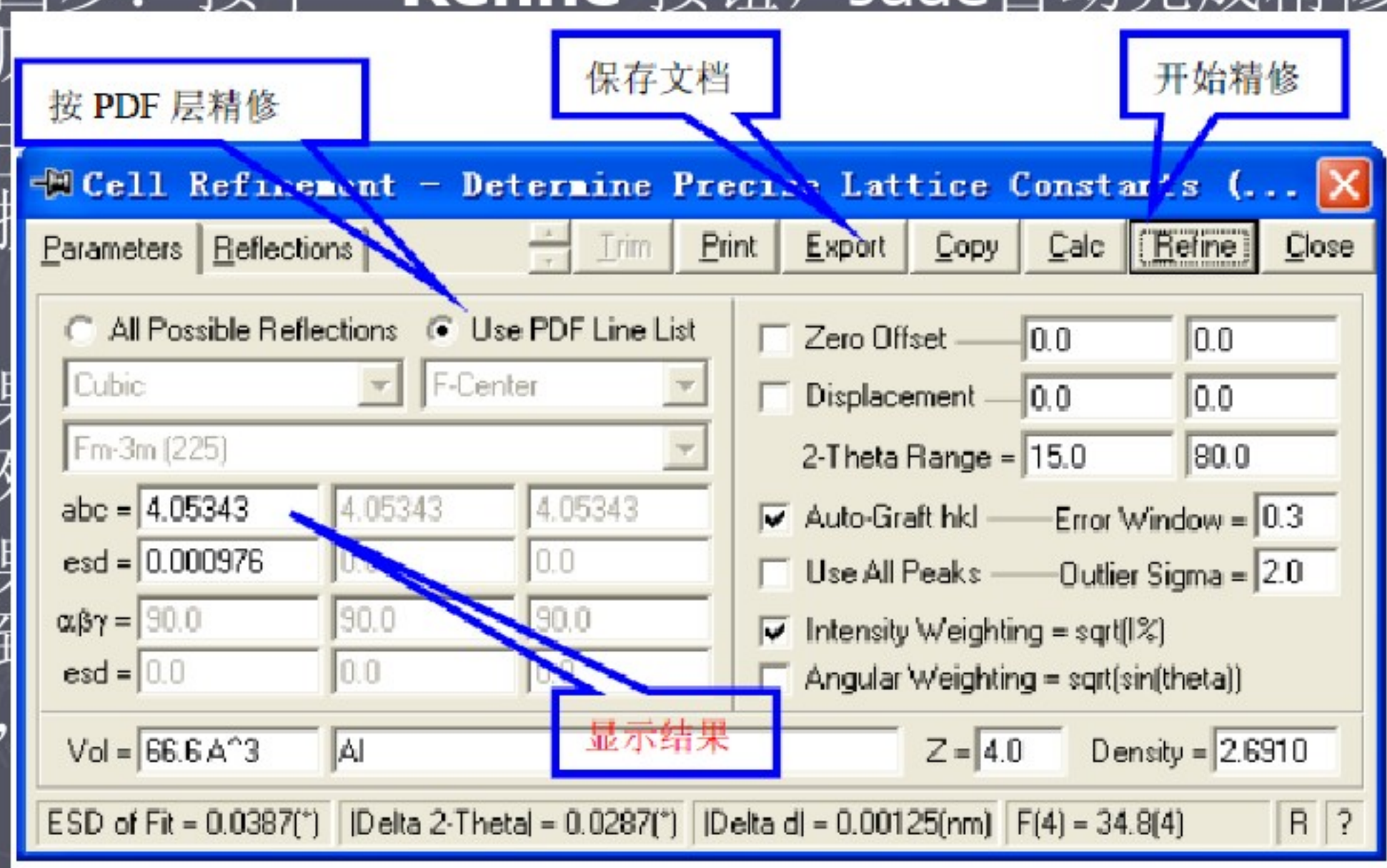
计算点阵常数

- ▶ 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。
 - 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**100-1000nm**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：
- ▶ 第一步：打开文件。
- ▶ 第二步：扣背景和**Ka2**、物相检索、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。

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



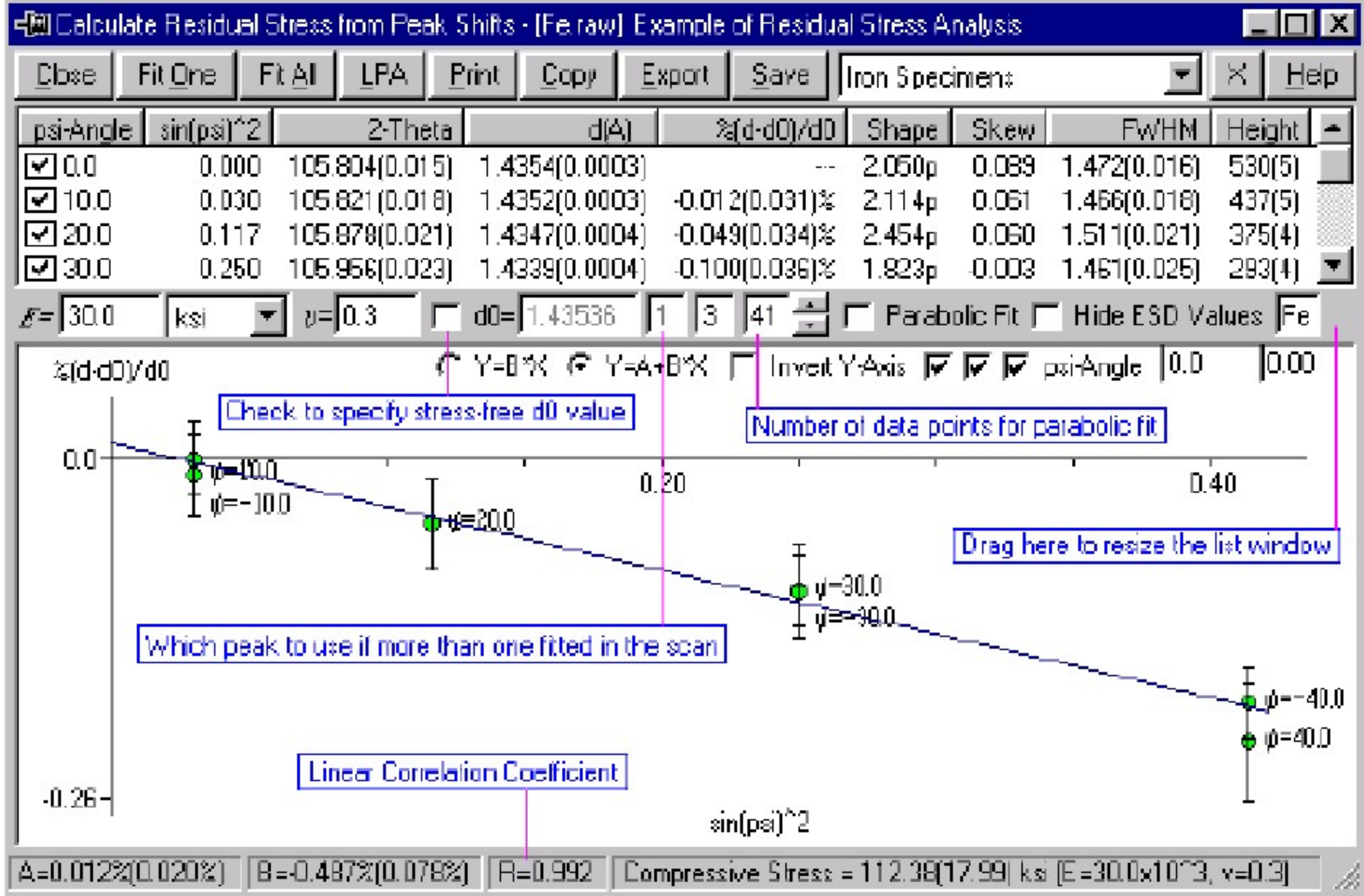
第五步：按下“**Refine**”按钮，Jade自动完成精修过程，并

第六步：按下“**Refine**”按钮，Jade自动完成精修过程，并

第七步：按下“**Refine**”按钮，Jade自动完成精修过程，并

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。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，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 $\sigma=K \cdot \Delta 2\theta / \Delta \sin 2\psi = K \cdot M$ 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。



► 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。

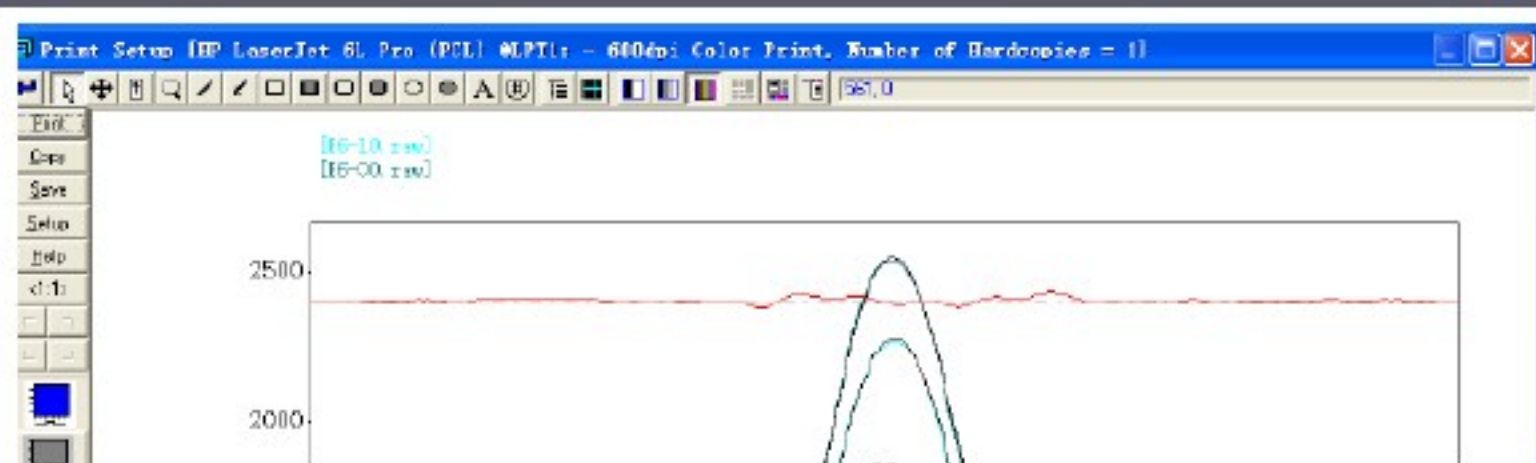
► 6 参数设置

► (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。

► (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。



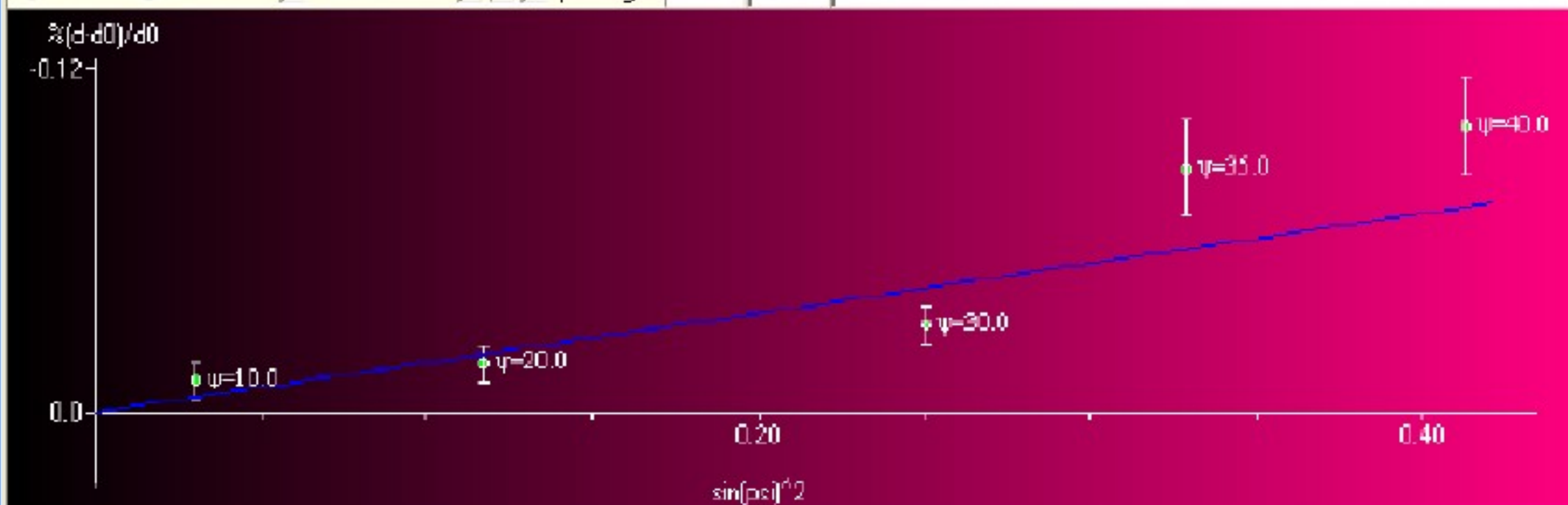
Calculate Residual Stress from Peak Shifts - [E6-00.raw]

Close Fit One Fit All LPA Print Copy Export Save [New Residual Stress Analysis]

psi-Angle	phi	$\sin(\psi)^2$	2-Theta	d(?)	$\%[d-d_0]/d_0$	Shape	Skew	PW/HM	Height	File Name
<input checked="" type="checkbox"/> 0.0	0	0.000	82.207	1.1717	--	2.263p	-0.060	0.923	1758	[E6-00.raw]
<input checked="" type="checkbox"/> 10.0	0	0.030	82.218	1.1715	-0.011	2.387p	-0.028	0.938	1568	[E6-10.raw]
<input checked="" type="checkbox"/> 20.0	0	0.117	82.224	1.1715	-0.017	2.424p	-0.041	0.948	1237	[E6-20.raw]
<input checked="" type="checkbox"/> 30.0	0	0.250	82.237	1.1713	-0.030	2.331p	-0.051	0.962	703	[E6-30.raw]
<input checked="" type="checkbox"/> 35.0	0	0.329	82.290	1.1707	-0.060	1.988p	0.032	0.930	417	[E6-35.raw]
<input checked="" type="checkbox"/> 40.0	0	0.413	82.304	1.1705	-0.067	2.956p	-0.293	0.861	79	[E6-40.raw]

0.0 0 phi=0 $E=360.0$ MPa $\nu=0.35$ $d_0=1.17167$ 1 3 97 ☐ Parabolic Fit ☒ Hide ESD Values

☒ $Y=B \cdot X$ ☐ $Y=A+B \cdot X$ ☒ Invert Y-Axis ☒ ☒ psi-Angle 0.0 0.0 Calculate Residual Stress from Peak Shifts



A=0 B=-0.163% (0.019%) R=0.863 Compressive Stress = 450.05 (49.47) MPa [$E=360.0 \times 10^3$, $\nu=0.35$]


- ▶ **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(*.ksj)格式保存结果




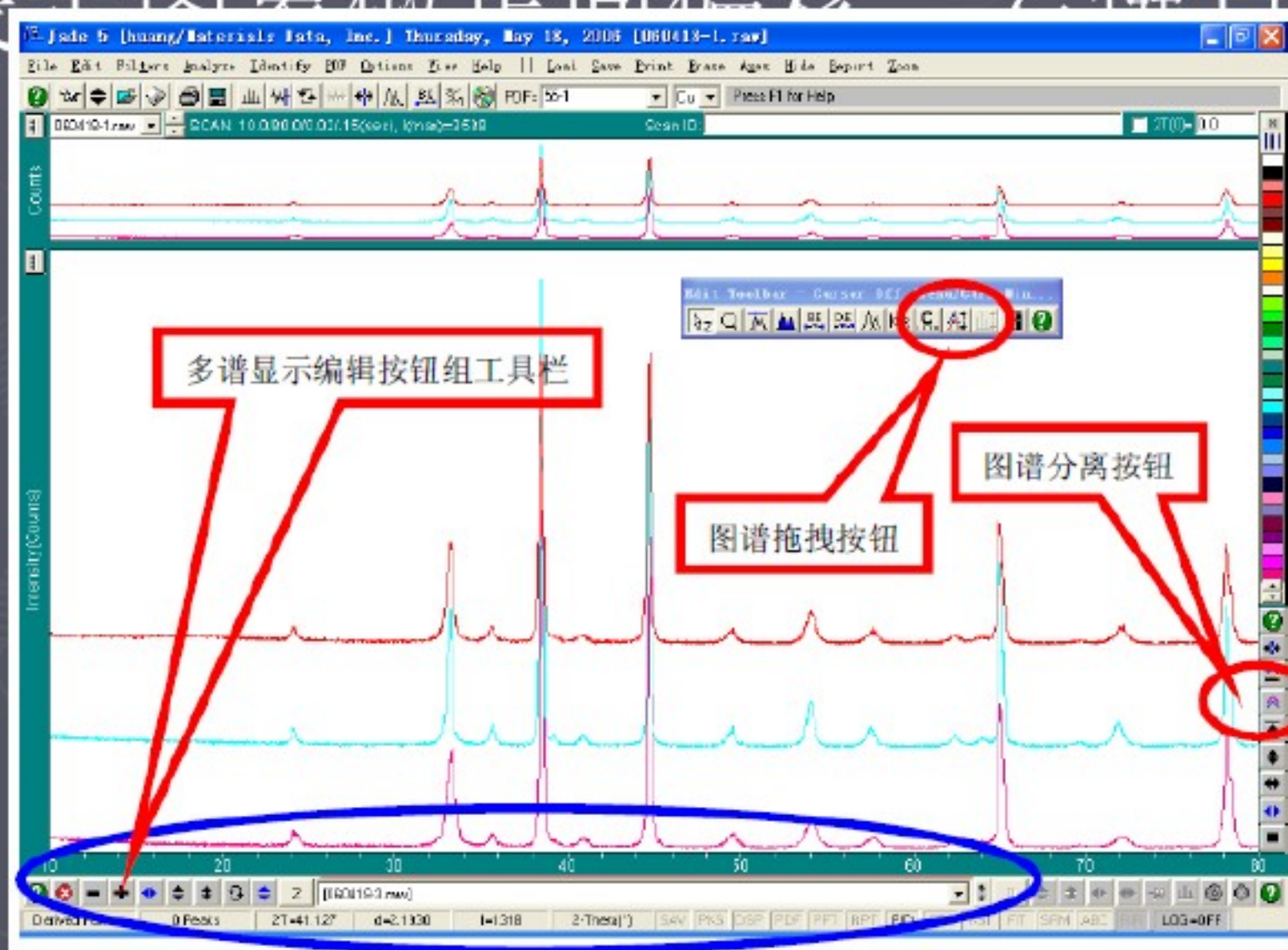
► 其它问题

► **Jade 5**不能计算残余应力，也没有多谱拟合功能。

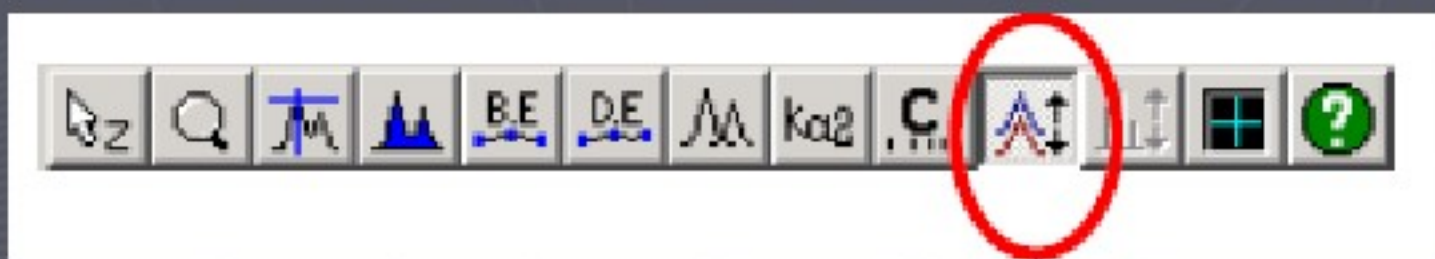
多谱显示

- ▶ **Jade**允许在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。左键点击表示图角做正向偏移，右键点击做负向偏移，到初始状态。



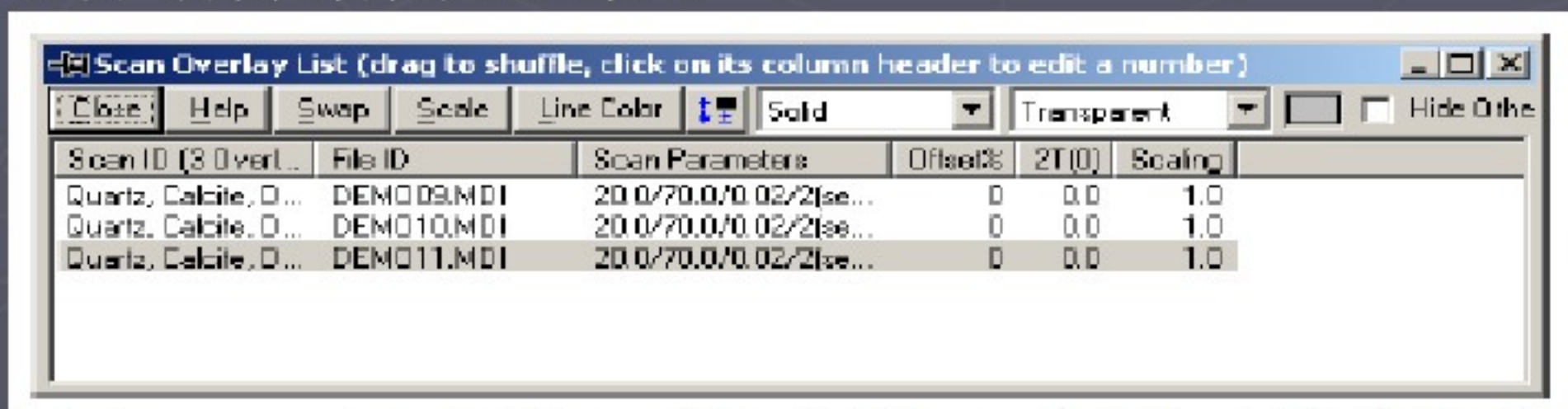
- ▶ 图谱相对位置的调整:
- ▶ 手工动具栏中的“拖拽”按钮被选择后，可以重新调整图谱的排列顺序。按下此键后，可以使鼠标对图形在纵向上任意拖拽，如果同时按下“**Shift**”，则可以横向移动。



- ▶ 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。

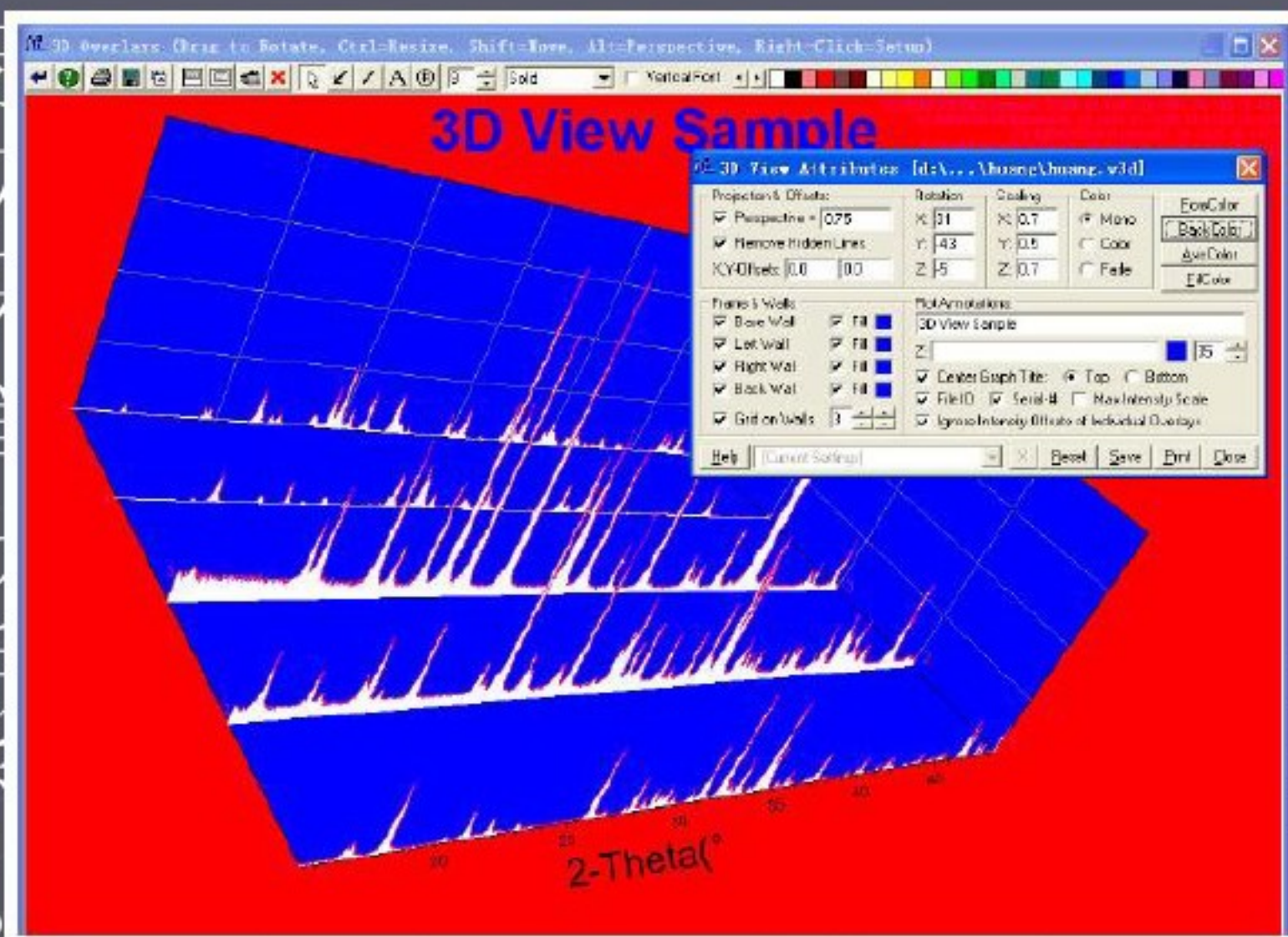


- 单击工具栏中的数字“**3**”（表示现在同时显示了三条谱线），打开图谱列表框，若选定一个文件，然后点击“**Offset%**”，输入10，图象之间都以纵向10%的间隔错开显示。



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

- ▶ 图谱显示或打印时还可以来
- ▶ 选择菜单出现3D显示图中用设置各种体色等。

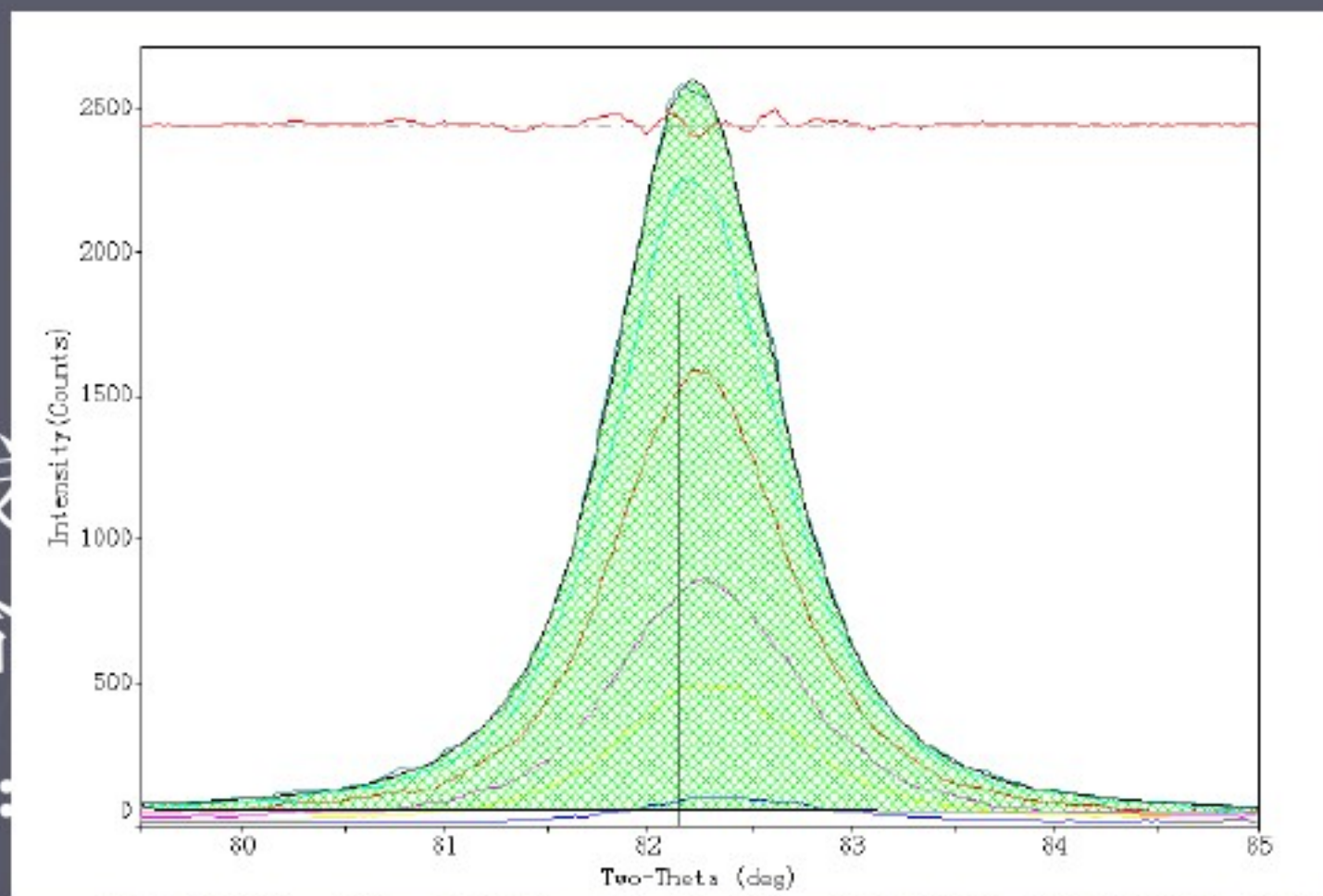


通的显示
放大于2,

3D”， 出
点击， 出
以按需要
景色、墙

- ▶ 3D图象可以保存、复制或打印。

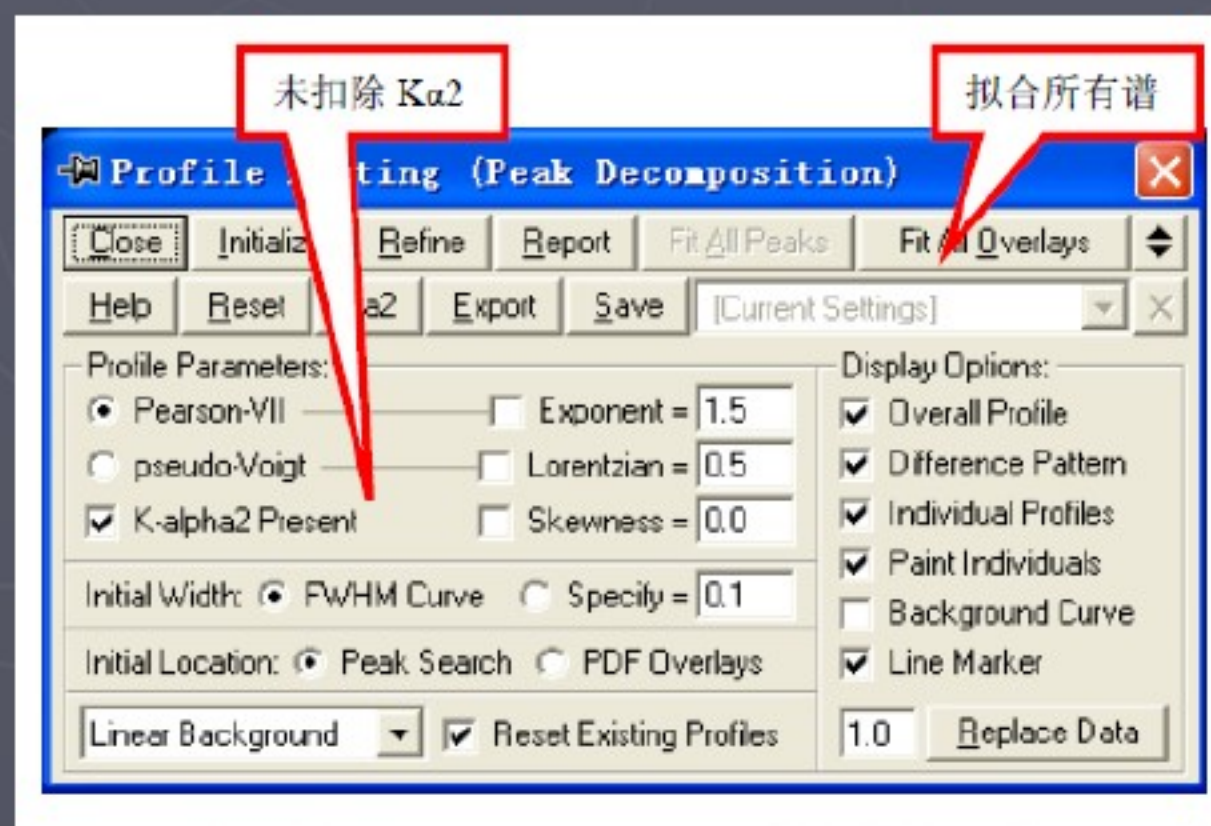
多个图谱



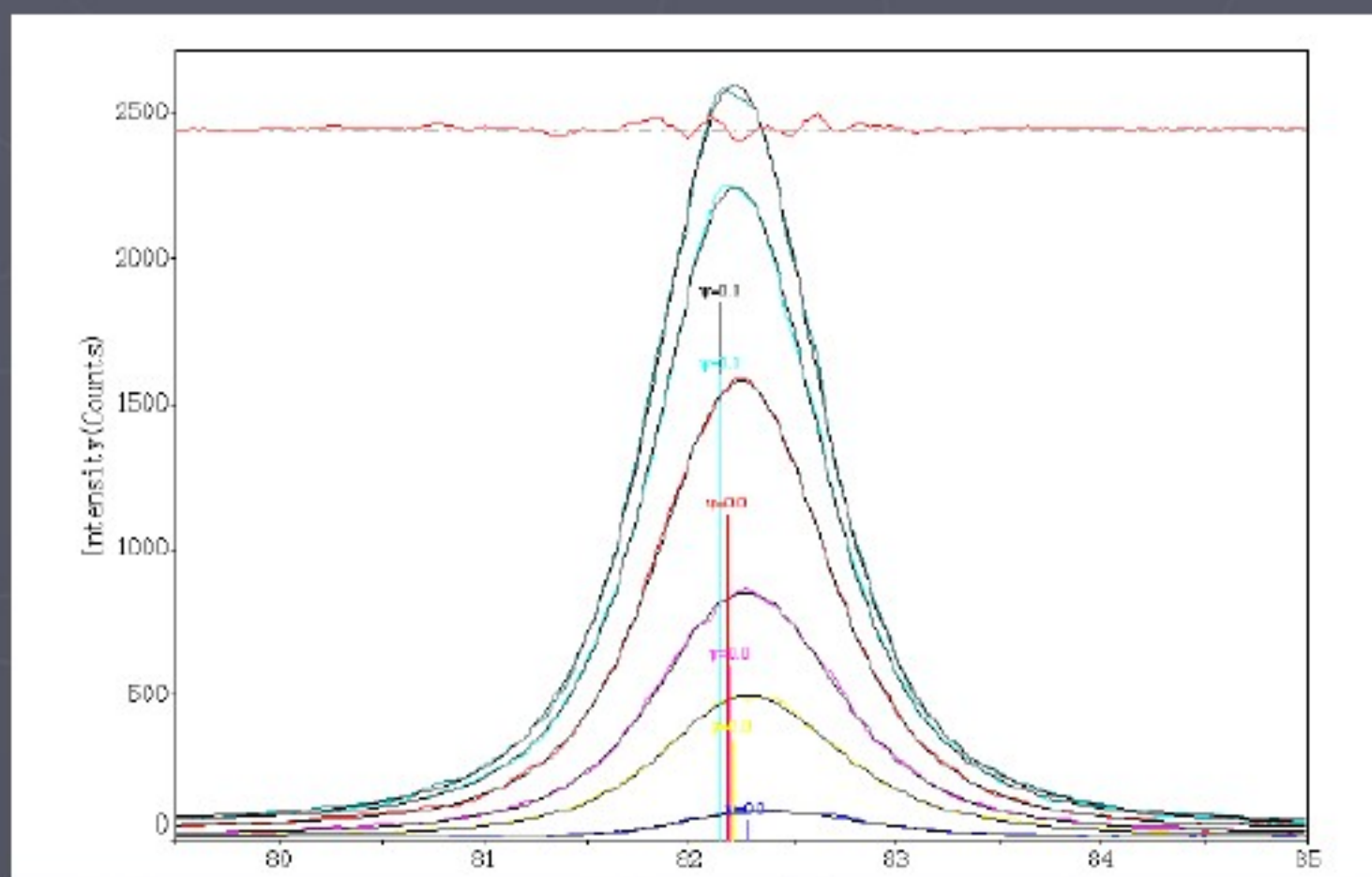
在测量残余进行拟合

- 第一步:
- 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,

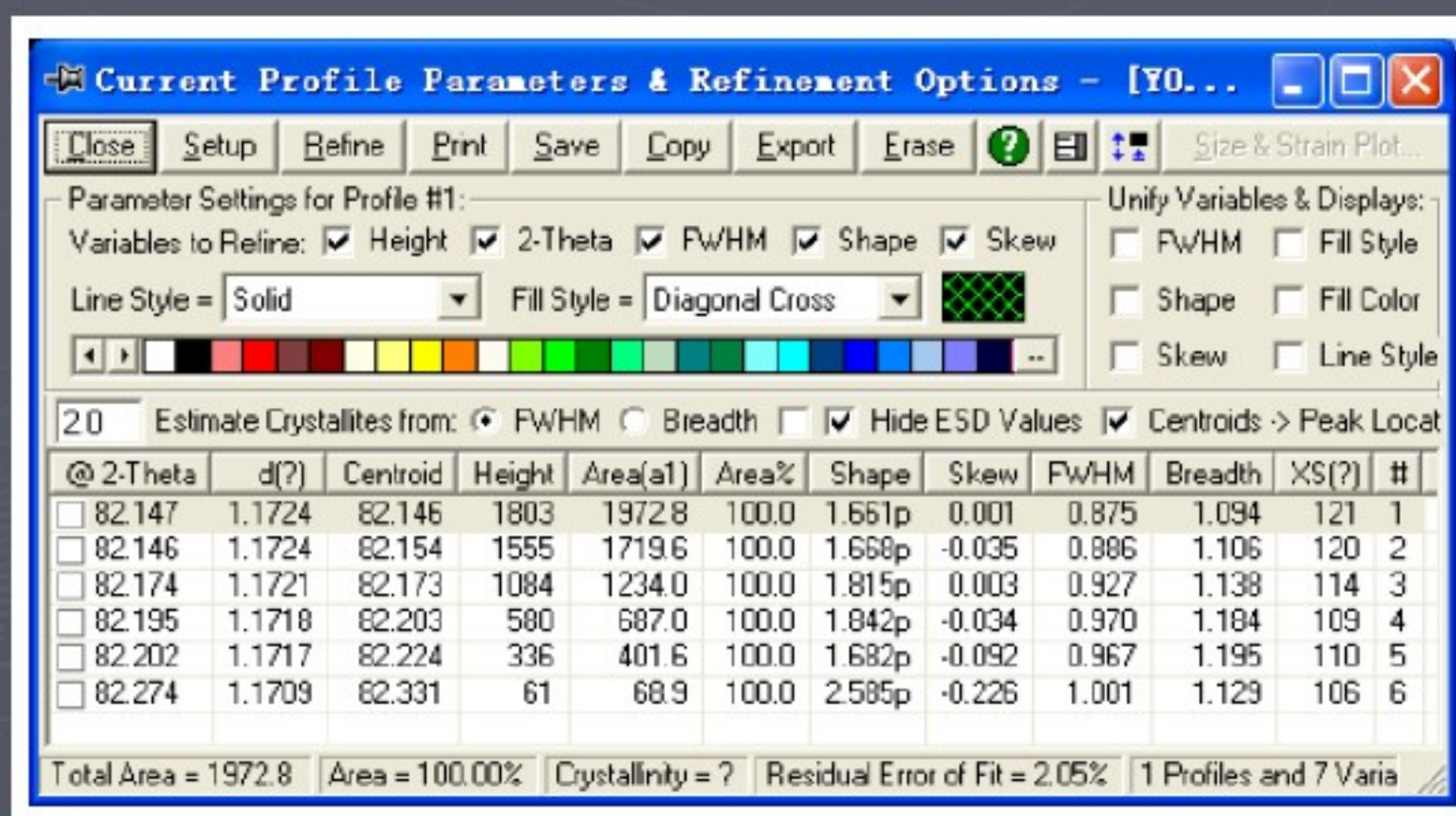
- 第四步：鼠标右键单击“拟合”工具命令按钮，打开对话框。



- 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
- ▶ 下面是一个
- ▶ 第一步：先
- ▶ 不但影响当前
- ▶ 算的。因此，
- ▶ 第二步：鼠标
- ▶ “Fit All Over”
- ▶ 第三步：点击
- ▶ 产品的拟合数据
- ▶ 品峰所在行
- ▶ 品的“结晶度”
- ▶ 要注意的是，
- ▶ 此，使用这种
- ▶ 用的拟合参数
- ▶ 则，不能保存

Current Profile Parameters & Refinement Options - [demo...]

Close Setup Refine Print Save Copy Export Erase ?

Parameter Settings for Profile #1:

Variables to Refine: ☒ Height ☒ 2-Theta ☒ FWHM ☒ Shape ☒ Skew

Line Style = Solid Fill Style = Diagonal Cross

Unify Variables & Displays: ☒ FWHM ☒ Fill Style ☒ Shape ☒ Fill Color ☒ Skew ☒ Line Style

2.0 Estimate Crystallites from: ☒ FWHM ☐ Breadth ☐ Hide ESD Values ☒ Centroids -> Peak Location

@ 2-Theta	d(?)	Centroid	Height	Area(a1)	Area%	Shape	Skew	FWHM	Breadth	XS(?)	#
<input type="checkbox"/> 20.829	4.2611	20.838	275	200.2	24.0	2.280p	-0.066	0.521	0.728	157	1
<input checked="" type="checkbox"/> 24.854	3.5794	25.363	89	833.7	100.0	1.991p	-0.243	8.254	9.367	10	1
<input type="checkbox"/> 26.651	3.3420	26.660	1187	777.5	93.3	2.280p	-0.066	0.521	0.655	159	1
<input type="checkbox"/> 36.531	2.4576	36.540	92	55.5	6.7	2.280p	-0.066	0.521	0.603	163	1
<input type="checkbox"/> 39.462	2.2816	39.471	85	51.3	6.2	2.280p	-0.066	0.521	0.604	164	1
<input type="checkbox"/> 40.247	2.2389	40.256	46	26.6	3.2	2.280p	-0.066	0.521	0.577	165	1
<input type="checkbox"/> 20.821	4.2627	20.844	274	210.3	26.6	1.061p	-0.170	0.533	0.768	154	2
<input checked="" type="checkbox"/> 24.617	3.6134	25.464	80	702.5	89.0	4.000p	-0.404	8.034	8.781	10	2
<input type="checkbox"/> 26.651	3.3420	26.650	1197	789.3	100.0	1.656p	0.009	0.523	0.659	159	2
<input type="checkbox"/> 36.544	2.4568	36.533	89	55.4	7.0	1.752p	0.084	0.516	0.622	165	2
<input type="checkbox"/> 39.449	2.2823	39.454	91	49.9	6.3	4.000p	-0.035	0.497	0.548	173	2
<input type="checkbox"/> 40.308	2.2357	40.286	45	24.1	3.0	3.397p	0.171	0.491	0.534	175	2
<input type="checkbox"/> 20.806	4.2659	20.851	276	211.5	26.0	1.056p	-0.331	0.531	0.766	154	3
<input checked="" type="checkbox"/> 24.271	3.6640	25.226	86	812.0	100.0	4.000p	-0.420	8.673	9.442	9	3
<input type="checkbox"/> 26.649	3.3423	26.649	1220	808.4	99.5	1.614p	-0.002	0.522	0.663	159	3
<input type="checkbox"/> 36.546	2.4567	36.522	92	58.1	7.2	1.659p	0.184	0.521	0.632	163	3
<input type="checkbox"/> 39.454	2.2820	39.449	89	48.9	6.0	3.324p	0.044	0.493	0.549	174	3
<input type="checkbox"/> 40.278	2.2372	40.270	52	28.1	3.5	1.646p	0.077	0.454	0.541	190	3

Total Area = 1967.0 Area = 41.28% Crystallinity = 58.72% Residual Error of Fit = 4.63% 6 Profiles and 20 V

拟合的好坏
当前样品来计

框，并点击

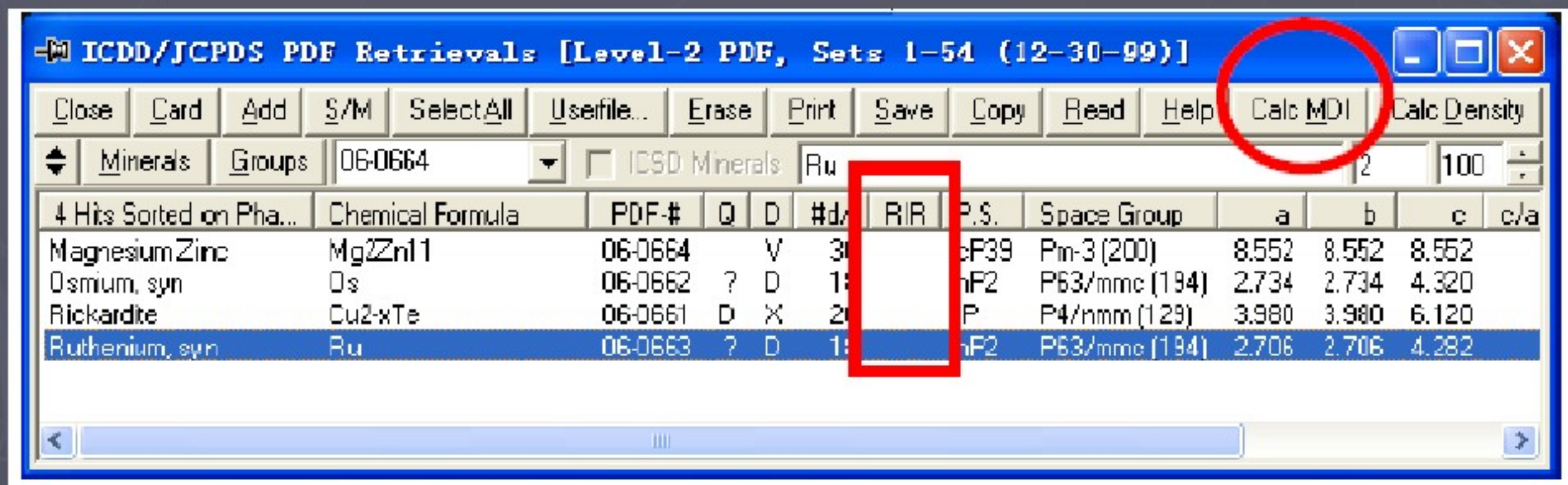
以看到三个样
你在不同的样
这就是每个样

的结晶度。因
好处，就是使
度抄下来，否

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。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-Retrival.....**”，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，因此都沿右**DID**值。当用鼠标单击2按钮“C”时，当在**第1行**上单击时，**DID**值不可用了。
- ▶ 当这个按钮被单击时，**RIR**值。

ICDD/JCPDS PDF Retrievals [Level-2 PDF, Sets 1-54 (12-30-99)]

Close Card Add S/M Select All Userfile... Erase Print Save Copy Read Help Calc MDI

Minerals Groups 06-0665 ICSD Minerals Os 2 100

5 Hits Sorted on Pha...	Chemical Formula	PDF-#	Q	D	#d/I	RIR	P.S.	Space Group	a
Aluminum Manganese	MnAl6	06-0665	+	V	36		oC28	Comm (63)	6.498 7.55
Magnesium Zinc	Mg2Zn11	06-0664		V	30		cP39	Pm-3 (200)	8.552 8.55
Osmium, syn	Os	06-0662	?	D	18	19.52	hP2	P63/mmc (194)	2.734 2.73
Rickardite	Cu2-xTe	06-0661	D	X	26	10.08	tP	P4/nmm (129)	3.980 3.98
Ruthenium, syn	Ru	06-0663	?	D	18	11.27	hP2	P63/mmc (194)	2.706 2.70

- ▶ 只是，这个**RIR**值有些偏高。计算出来的都是两位数。

► Thanks!

