



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1864062 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 02

(21) 申请号 200480028984. 9

(22) 申请日 2004. 08. 04

(30) 优先权数据

60/492, 400 2003. 08. 04 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006. 04. 04

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/025112 2004. 08. 04

(87) PCT申请的公布数据

W02005/031329 EN 2005. 04. 07

(73) 专利权人 X 射线光学系统公司

地址 美国纽约

(72) 发明人 戴维·M·吉布森

沃尔特·M·吉布森 黄华鹏

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 夏青

(51) Int. Cl.

G01N 23/20(2006. 01)

G01N 23/207(2006. 01)

(56) 对比文件

US 3759383 A, 1973. 09. 18, 说明书第 4 栏第 54-67 行.

US 5155751 A, 1992. 10. 13, 第 5 栏第 1 行至第 6 栏第 7 行及图 5.

US 5155751 A, 1992. 10. 13, 第 5 栏第 1 行至第 6 栏第 7 行及图 5.

US 5497008 A, 1996. 03. 05, 说明书第 11 栏第 9-29 行.

审查员 孙昕

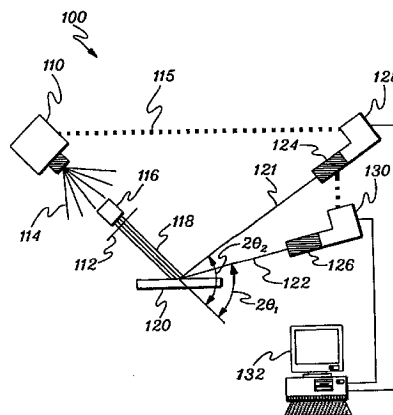
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 13 页

(54) 发明名称

使用在固定角位置的源和检测器的原位 X 射线衍射系统

(57) 摘要

一种 X 射线衍射技术, 用于在原位状态测量材料样品的已知特性。该技术包括使用一种用以发射大体上发散的 X 射线辐射的 X 射线源, 其具有相对于固定源设置的准直光学元件, 以通过接收该发散 X 射线辐射和改向该发散 X 射线辐射的发散路径, 产生大体上平行的 X 射线辐射束。第一 X 射线探测器收集自该样品衍射的辐射; 其中根据有关该样品的已知特性的先验知识, 该源和检测器在其运行期间彼此相对地、且在该样品的至少一个尺度中被固定。根据有关该样品已知特性的先验知识, 特别是在本发明的相监测实施例中, 可相对于该第一 X 射线探测器固定第二 X 射线检测器。



1. 一种 X 射线衍射装置,用于在原位状态测量材料的样品的已知特性,包括:

固定的 X 射线源,用于发射大体上发散的 X 射线辐射;

准直光学元件,相对于该固定源设置,用于通过接收该发散 X 射线辐射并使该发散 X 射线辐射的发散路径改为朝向该样品,以产生大体上平行的 X 射线辐射束,该准直光学元件为多毛细管光学元件——一束细的中空管,其在相当大的立体角上收集发散 X 射线的一部分、发射光子,并因此使光子改向,从其另外的直线轨迹通过全外反射到沟槽内,并将收集到的发散 X 射线准直成射向样品的平行射束;

第一和第二 X 射线检测器,用于收集从该样品衍射的辐射;以及

至少一个角滤光器,该角滤光器具有利用全外反射的多个、平行的毛细管,该角滤光器被固定在该第一和 / 或第二 X 射线检测器上,用于限制由相应的检测器收集该衍射的辐射的角度;

其中,该第一 X 射线检测器被固定在适当位置,以便测量根据关于该样品的已知特性的先验知识确定的衍射峰;其中,该第二 X 射线检测器根据有关该样品的已知特性的所述先验知识、相对于该第一 X 射线检测器固定在适当位置,从而测量离开根据该先验知识确定的衍射峰的信号;

其中,根据有关该样品的该已知特性的先验知识,所述源和检测器在其操作期间彼此相对地、且在相对于该样品的至少一个尺度中被固定在适当位置。

2. 权利要求 1 的装置,其中,该第二 X 射线检测器被固定在适当位置,从而大体上测量离开该衍射峰处的噪声。

3. 前述权利要求之任一项的装置,还包括该样品,其中,该样品需要相监测,且该装置适于监测所述相。

4. 前述权利要求 1-2 之任一项的装置,还包括相对于该第二检测器固定的第二源,其中,该第一源和检测器成对操作,以及该第二源和检测器成对操作。

5. 权利要求 4 的装置,还包括该样品,其中该样品需要结构监测,且该装置适于监测所述结构。

6. 前述权利要求 1-2 之任一项的装置,其中该样品在生产线上且移动经过所述源和检测器。

7. 一种 X 射线衍射方法,用于在原位状态测量材料的样品的已知特性,包括:

使用固定的 X 射线源发射大体上发散的 X 射线辐射;

使用准直光学元件,通过接收该发散 X 射线辐射并使该发散 X 射线辐射的发散路径改为朝向该样品,以产生大体上平行的 X 射线辐射束,该准直光学元件为多毛细管光学元件——一束细的中空管,其在相当大的立体角上收集发散 X 射线的一部分、发射光子,并因此使光子改向,从其另外的直线轨迹通过全外反射到沟槽内,并将收集到的发散 X 射线准直成射向样品的平行射束;

使用第一和第二 X 射线检测器收集从该样品衍射的辐射;以及

使用至少一个角滤光器,该角滤光器具有利用全外反射的多个、平行的毛细管,该角滤光器被固定在该第一和 / 或第二 X 射线检测器上,用于限制由相应的检测器收集该衍射的辐射的角度;

其中,该第一 X 射线检测器被固定在适当位置,从而测量根据关于该样品的已知特性

的先验知识确定的衍射峰；其中，该第二 X 射线检测器根据有关该样品的已知特性的所述先验知识、相对于该第一 X 射线检测器固定在适当位置，从而测量离开根据该先验知识确定的衍射峰的信号；

其中，根据有关该样品的该已知特性的先验知识，该源和检测器在其操作期间彼此相对地、且在相对于该样品的至少一个尺度中被固定在适当位置。

8. 权利要求 7 的方法，其中，该第二 X 射线检测器被固定在适当位置，从而大体上测量离开该衍射峰处的噪声。

9. 权利要求 7-8 之任一项的方法，其中，该样品需要相监测，且该方法还包括监测所述相。

10. 权利要求 7-8 之任一项的方法，还包括使用第二源发射大体上发散的 X 射线辐射，该第二源相对于该第二检测器固定，其中该第一源和检测器成对操作，以及该第二源和检测器成对操作。

11. 权利要求 10 的方法，其中该样品需要结构监测，且该方法还包括监测所述结构。

12. 权利要求 7-8 之任一项的方法，还包括移动生产线中的该样品经过所述源和检测器。

13. 权利要求 7-8 之任一项的方法，使用权利要求 1-6 之任一项的 X 射线衍射装置。

## 使用在固定角位置的源和检测器的原位 X 射线衍射系统

### [0001] 政府权利声明

[0002] 本发明是根据合约 # :DE-FG02-99ER82918, 由政府支持作出, 该合约由美国能源部授标给 X-Ray Optical System 公司。政府具有本发明中的一些权利。

### 技术领域

[0003] 总的来说, 本发明涉及 X 射线衍射。更特别地, 本发明涉及用于 X 射线衍射的技术, 该衍射使用固定的源和检测器, 其沿着根据被测量材料的性质预先确定的轴排列。

### 背景技术

[0004] 在二十世纪的科技中, X 射线分析技术为最显著的发展之一。X 射线衍射、光谱学、成像以及其它 X 射线分析技术的使用已导致显著增加了几乎所有科学领域中的知识。

[0005] 现存的一种表面分析类型基于针对样品的 X 射线衍射。可检测该衍射的辐射, 且可以算法确定各种物理性质, 包括晶体结构和相以及表面结构。在广泛应用中, 可将这些测量用于过程监测, 应用包括半导体、药剂、特殊金属和涂层、建筑材料以及其它晶体结构的制造。

[0006] 通常, 这种测量和分析过程需要检测衍射 X 射线的信息, 在实验室环境中, 该信息来自相对于样品的多个位置。常规的衍射系统体积大、昂贵以及易于产生可靠性问题。它们的尺寸、成本以及性能限制了其用于离线的“实验室”环境。

[0007] 市场中强烈驱使将这种技术应用到实时过程监测中, 允许实时过程控制。在许多制造环境中, 实时过程监测和反馈消除了将样品运输到实验室进行测试的需要。实时过程监测使得能够立即采取调整措施, 而不必等待实验室结果、同时连续制造不合格产品。

[0008] 这些类型的实时测量提出了一些在实验室环境中未遭遇到的实务——如需要更小、更可靠的设备; 需要适合周围生产环境的样品处理和激励 / 检测技术。例如, 该样品可连续在移动路径上移动经过设备。该技术必须与样品移动和移动路径相适合。

[0009] 在“旁路”结构中 (其中可将来自生产线的样品转移到最接近的测量站)——严格的样品制备不是切实可行的。该测量技术必须适应样品“原态”且没有任何不当制备。

[0010] 设备必须足够小以安装到制造环境中, 而不会影响周围的生产设备。通常, 该系统必须比大多数常规 X 射线衍射系统更小和更简单, 但却具有相似的性能特征。

[0011] 但是, 这样的测量环境也带来一些通常在实验室环境中不存在的好处。例如, 被研究的专用类型的材料通常是已知的; 所感兴趣的专用材料的性能也是已知的 (如相或结构)。移动路径也是已知的, 材料取样和处理技术也是已知的。

[0012] 因此, 所需要的是在实时生产环境中使用 X 射线衍射测量的优点的技术、方法和系统; 其可承受这些环境的苛求条件, 且其还可利用一些与这些环境有关的先验信息。

### 发明内容

[0013] 通过本发明克服了现有技术的缺点, 并提供了另外的优点, 本发明在一个方面为 X

射线衍射技术（装置、方法和程序产品），该技术用于在原位状态测量材料的样品的已知特性。该技术包括使用 X 射线源用于发射大体上分散的 X 射线辐射；具有相对于固定源设置的准直光学元件，以通过接收该发散 X 射线辐射和使该发散 X 射线辐射的发散路径改向来产生大体上平行的 X 射线辐射束。第一 X 射线探测器收集自该样品衍射的辐射；其中根据有关该样品的已知特性的先验知识，该源和探测器在其运行期间被彼此相对地、且在相对于该样品的至少一个尺度中被固定在适当位置。特别是在本发明的相监测实施例中，根据有关该样品的已知特性的先验知识，可相对于该第一 X 射线探测器固定第二 X 射线探测器。可将若干个角滤光器固定在第一和 / 或第二 X 射线探测器上，以用于限制探测器收集该衍射辐射的角度。在本发明的结构测量实施例中可使用固定的源 / 探测器对。

[0014] 根据本发明的一方面，提供了一种 X 射线衍射装置，用于在原位状态测量材料的样品的已知特性，包括：

[0015] 固定的 X 射线源，用于发射大体上发散的 X 射线辐射；

[0016] 准直光学元件，相对于该固定源设置，用于通过接收该发散 X 射线辐射并使该发散 X 射线辐射的发散路径改为朝向该样品，以产生大体上平行的 X 射线辐射束，该准直光学元件为多毛细管光学元件——一束细的中空管，其在相当大的立体角上收集发散 X 射线的一部分、发射光子，并因此使光子改向，从其另外的直线轨迹通过全外反射到沟槽内，并将收集到的发散 X 射线准直成射向样品的平行射束；

[0017] 第一和第二 X 射线探测器，用于收集从该样品衍射的辐射；以及

[0018] 至少一个角滤光器，该角滤光器具有利用全外反射的多个、平行的毛细管，该角滤光器被固定在该第一和 / 或第二 X 射线探测器上，用于限制由相应的探测器收集该衍射的辐射的角度；

[0019] 其中，该第一 X 射线探测器被固定在适当位置，以便测量根据关于该样品的已知特性的先验知识确定的衍射峰；其中，该第二 X 射线探测器根据有关该样品的已知特性的所述先验知识、相对于该第一 X 射线探测器固定在适当位置，从而测量离开根据该先验知识确定的衍射峰的信号；

[0020] 其中，根据有关该样品的该已知特性的先验知识，所述源和探测器在其操作期间彼此相对地、且在相对于该样品的至少一个尺度中被固定在适当位置。

[0021] 根据本发明的另一方面，提供了一种 X 射线衍射方法，用于在原位状态测量材料的样品的已知特性，包括：

[0022] 使用固定的 X 射线源发射大体上发散的 X 射线辐射；

[0023] 使用准直光学元件，通过接收该发散 X 射线辐射并使该发散 X 射线辐射的发散路径改为朝向该样品，以产生大体上平行的 X 射线辐射束，该准直光学元件为多毛细管光学元件——一束细的中空管，其在相当大的立体角上收集发散 X 射线的一部分、发射光子，并因此使光子改向，从其另外的直线轨迹通过全外反射到沟槽内，并将收集到的发散 X 射线准直成射向样品的平行射束；

[0024] 使用第一和第二 X 射线探测器收集从该样品衍射的辐射；以及

[0025] 使用至少一个角滤光器，该角滤光器具有利用全外反射的多个、平行的毛细管，该角滤光器被固定在该第一和 / 或第二 X 射线探测器上，用于限制由相应的探测器收集该衍射的辐射的角度；

[0026] 其中,该第一 X 射线检测器被固定在适当位置,从而测量根据关于该样品的已知特性的先验知识确定的衍射峰;其中,该第二 X 射线检测器根据有关该样品的已知特性的所述先验知识、相对于该第一 X 射线检测器固定在适当位置,从而测量离开根据该先验知识确定的衍射峰的信号;

[0027] 其中,根据有关该样品的该已知特性的先验知识,该源和检测器在其操作期间彼此相对地、且在相对于该样品的至少一个尺度中被固定在适当位置。

[0028] 可与校准多毛细管光学元件一起,使用紧凑、低功率源,从而增强这些技术的原位性能。

[0029] 关于感兴趣的样品特征的先验知识,允许彼此相对以及相对于该样品固定这些源和检测器,因此通过消除对扫描的需要而简化了系统设计。

### 附图说明

[0030] 在说明书结尾的权利要求书中特别指出并明确要求保护本发明的主题。由下面结合附图的详细说明,本发明前述以及其它目的、特征以及优点是明显的,其中:

[0031] 图 1a-b 描述了根据本发明一个方面、相监测、X 射线衍射系统的前部和顶部立体图,该系统具有在 2 个不同“ $2\theta$ ”方向上被固定在适当位置的源和两个检测器;

[0032] 图 2a-b 描述了根据本发明的另一个方面、另一种监测、X 射线衍射系统的顶部和立体图,该系统具有在 2 个不同“ $\phi$ ”方向被固定在适当位置的源和两个检测器;

[0033] 图 3a-b 描述了根据本发明另一个方面的、结构测量、X 射线衍射系统的前部和顶部等轴视图,该系统具有在 2 个不同“ $\phi$ ”方向被固定在适当位置的两个源和两个检测器;

[0034] 图 4 描述了具有固定检测器的原位 X 射线衍射系统,这些检测器在生产环境中监测移动的样品;

[0035] 图 5 描述了具有固定检测器的原位 X 射线衍射系统,这些检测器在生产旁路中测量样品;

[0036] 图 6a-c 描述了优选用在本发明的 X 射线衍射系统中的电子轰击源、多毛细管准直光学元件以及源 / 光学元件的组合;

[0037] 图 7 描述了根据本发明另一个方面、同固定检测器组合使用的示例性角滤光器;以及

[0038] 图 8 描述了根据本发明的固定检测器的典型“ $2\theta$ ”角扫描和可能方位。

[0039] 发明详述

[0040] 本发明涉及 X 射线系统,该系统具有根据一些已知的先验信息固定在适当位置的若干个检测器,该信息有关在“原位”生产环境中的被研究样品及其移动路径。在此使用的术语“原位”意味着这样的应用,其中样品存在于它自己的环境中,包括处于有效生产下。示例包括“在线”系统,其直接与生产线相耦合,且当材料以大体上可预知的状态存在(可能是移动的)在该生产线中时,分析该材料;或者包括“线内”系统,其同生产线紧密关联,但其分析自其生产线移走的样品,并在测量之前有最小化样品制备过程;或者包括“线上”系统,可被轻便地输送到该样品以大体上可预知状态存在的现场;但是通常不包括“离线”、固定的实验室环境。在此的术语“生产”意味着有效生产或在生产设备中的材料的转变,包括在材料的初始转变发生时,检查天然态的材料(即矿物)。

[0041] 本发明的“原位”应用通常意味着样品 120 为这样一种材料,其具有可由先验知识导出的一些特性,从而优化了本发明的 XRD 系统。例如一些晶体结构信息可能是已知的,使得可以在不同  $2\theta$  角使用两个不同检测器进行晶相监测。这一点将在以下有关“钢相”的示例中进一步讨论。作为另一个示例,可假设结晶取向信息,其中的任何变化能够使得在不同  $\phi$  角用两个不同源 / 检测器对来监测表面结构。图 1a-b 的结构显示了用于相监测的一个源 110 和在  $2\theta$  角  $2\theta_1$  和  $2\theta_2$  的两个固定检测器。下面在“结构感测”示例中对此作了进一步的讨论。

#### [0042] 本发明的相监测实施例

[0043] 图 1a-b 描述了根据本发明的、相监测、X 射线衍射 (XRD) 系统 100 的前部和顶部立体图,包括源 110、光闸 112、发散 X 射线 114、准直光学元件 116、平行射束 118、样品 120、衍射的射束 121/122、第一角滤光器 124、第二角滤光器 126、检测器 128、检测器 130、刚性支撑结构 115 以及计算机 132。

[0044] 源 110 和准直光学元件 116 提供了平行射束 118 形式的 X 射线辐射。下面结合图 6a-c 讨论根据本发明的、代表性源 / 光学元件组合的特殊细节。源 110 可为点源,该点源产生自小斑点发散的 X 射线 114 且自该小斑点各向同性地发射该发散 X 射线 114,或者可为大面积源,该大面积源在相对大的面积上产生 X 射线,并从源 110 上每一个位置在一个角度范围内发射发散 X 射线 114。可从 X 射线管发射该发散 X 射线 114,其源于阳极的电子轰击,且发散 X 射线 114 不断地自该源发出,如牛津 5011 电子轰击源。

[0045] 准直光学元件 116 为能够产生足够平行的射束、从而产生可用衍射图样的器件。平行射束受在垂直方向上的样品位移的影响较小,当在原位环境中操作时,这是一个显著的优点。准直光学元件 116 可为索勒 (Soller) 狭缝准直仪,其为通过缝隙隔离的吸收板的阵列。但是,由于索勒狭缝是一种阻塞方法,因此固有效率低,可能需要较大的源。针孔准直仪也是可用的,但是其也是一种低效率技术。

[0046] 优选其它的准直光学元件,即那些接收宽角度发散 X 射线并将该发散射线改向为平行射束的光学元件。这样的光学元件包括例如弯曲晶体光学元件 (参见例如 X-Ray Optical 公司的美国专利号 6, 285, 506 和 6, 317, 483, 在此以引用的方式将其全部包括在内)、多层光学元件或者多毛细管光学元件。

[0047] 因此,该准直光学元件 116 可为多毛细管光学元件——一束细的中空管,其在相当大的立体角上收集发散 X 射线 114 的一部分、发射光子,并因此使光子改向,从其另外的直线轨迹通过全外反射 (total external reflection) 到沟槽内,并将收集到的发散 X 射线 114 准直成射向样品 120 的平行射束 118。这使得能够使用更小的低功率源。下面再一次通过结合图 6a-c 讨论优选用于此处系统的光学元件 / 源组合。

[0048] 系统 110 还可包括光闸 112,从而当需要时阻挡全部平行射束 118。

[0049] 角滤光器能够更精确地控制检测器 128 和 130 检测到的衍射辐射。第一角滤光器 124 和第二角滤光器 126 可为多毛细管光学元件 (参见下面有关图 7 的讨论),多毛细管光学元件拒绝在全外反射的临界角以外入射的辐射,同时将该临界角以内的辐射分别射向检测器 128 和 130。在本发明的一种增强实施例中,根据监测的衍射峰的峰宽确定角滤光器的分辨率。通过使角滤光器的角分辨率同峰宽相关联,将来自该峰的最大能量提供给该检测器,同时最小化任何来自离峰 (off-peak) 区域的背景噪声。作为选择,索勒狭缝可包括角

滤光器 124 和 126。还可使用这些滤光器的一维和二维变型。

[0050] 检测器 128 和 130 为收集分别由衍射的射束 121 和 122 (每一个射束沿着其自身相应的  $2-\theta$  角,该角是根据有关被研究的样品特性的先验知识选择的)产生的衍射图样和产生输出信号的元件,这些输出信号随着入射在其上的衍射 X 射线的变化而改变,并被传送到计算机 132。检测器 128 和 130 可为闪烁检测器、由光电倍增管组成的检测器,该管面对包括固体材料(如掺有铯原子的碘化钠)的区域。作为选择,检测器 130 可为半导体检测器。优选这些类型的“点”检测器。其它检测器对本领域技术人员而言是已知的。

[0051] 用于该公开的原位 XRD 系统中的检测器通常需要小尺寸,以便于整个系统的紧凑设计,这些检测器具有大约适中的分辨率( $< 1\text{Kev}$ )以选择 X 射线源 Ka 辐射。通常不需要更高的能量分辨率(其可能需要用液氮冷却检测器)。这些检测器可能需要很高的计数效率以及由此产生的高灵敏度,从而检测可能很弱的衍射射束。期望有大的捕获区域(同大角滤光器组合),以便有更大的样品位置位移的容限。

[0052] 在一种实施例中,本发明使用小的、便宜的“点检测器”。一种示例包括具有  $25\text{mm}^2$  捕获区域和  $\sim 200\text{ev}$  能量分辨率的检测器(用于结构测量)。一种气体正比计数器检测器可用于钢相监测,其具有  $12 \times 25\text{mm}^2$  的捕获区域和  $\sim 1000\text{ev}$  能量分辨率。

[0053] 刚性支撑结构 115 支撑源和检测器在彼此相对的固定位置(当进行测量时),且将该整个系统放置在相对于下面的样品 120 的测量位置。该系统可相对于该样品固定,或者在该样品上盘旋,或者该样品可移动到该固定系统的下面。为了进行相监测,该系统可相对于该样品旋转。为了进行结构监测,旋转角( $\phi$ )必须固定。一般来说,在该样品和该系统之间必须固定至少一个尺度,以确保精确的测量。该尺度通常为该系统 and 该样品之间的距离。

[0054] 计算机 132 为数据采集装置,其可包含标准的分析软件包。该计算机用来从检测器 128 和 130 对在其相应的  $2-\theta$  角的衍射图样的响应来分析、解释和显示有关样品 120 的信息。

[0055] 图 1a 的顶视图显示了源 110、沿着相同  $\phi$  角  $\phi_1$  平行排列的检测器 128 和检测器 130。但是,检测器之间的偏移可是在  $\theta$  方向、 $\phi$  方向(下面结合图 2a-b 讨论)、x 方向(即由源 / 检测器对形成的平面)或者这些方向的任意组合。

[0056] 在操作中,该 X 射线衍射系统 100 提供原位系统,该系统能够例如对样品 120 进行相检测或监测以及定量。该 X 射线衍射系统 100 特别适于移动介质的原位相分析(例如参见下面的讨论,在将涂层施加到该样品 120 之后,在制造环境中移动的镀锌钢)。下面的低功率源 110 发射发散的 X 射线 114,通过准直光学元件 116 将其准直为平行射束 118。该 X 射线的平行射束 118 撞击在该样品 120 上,并按照布拉格定律( $n\lambda = 2d\sin\theta$ ,其中 d 为结晶相中原子平面之间的间距, n 为整数,  $\theta$  为入射角,以及  $\lambda$  为入射 X 射线的波长),由该样品 120 中的结晶相使射束衍射,以及因此产生衍射的射束 121 和 122。将该衍射射束内的 X 射线的强度作为衍射角  $2\theta$  的函数进行测量。可在该示例中使用该衍射图样,从而鉴别和监测该样品 120 的结晶相和其它结构属性。

[0057] 在特定相的衍射角是已知的情况下,可将该衍射图样检测装置放置在固定位置。因而,在本发明中包括分别具有角滤光器 124 和 126 的两个检测器 128 和 130,从而分别获得来自两个不同衍射角  $2\theta_1$  和  $2\theta_2$  的数据。检测器 130 从角  $2\theta_1$  测量在预先选择的能量



窗内、通过第二角滤光器 126 射向它的 X 射线辐射的强度。这获得了来自一区域的“背景”信息,在该区域中期望没有衍射峰,而检测器 128 从角  $2\theta_2$ 、一区域测量预先选择的能量窗内、通过第一角滤光器 124 射向它的 X 射线辐射的强度,在该区域中期望出现理想的相衍射峰。通过从检测器 128 和 130 输入到计算机 132 的信号来执行算法和获得比率,并确定给定相的量。在没有任何给定相存在的情况下,对于在检测器 128 接收的角  $2\theta_2$  的衍射射束 122,感兴趣区域中的计数同检测器 130 测量的背景中的计数相同,产生 1 : 1 的比率。当给定相的量增加时,该比率变得大于 1,并可精确确定存在于该样品 120 中的相的百分比。

[0058] 在需要检查单个材料相的应用(如检测经受镀锌处理的钢中不期望的相变)中,本发明特别有用,且已知该衍射峰的角度位置具有一定精确度。使用两个固定的检测器 128 和 130(具有可选的角滤光器 124 和 126)取代任一扫描,可移动的检测器显著降低了 X 射线衍射系统中的检测器组件的尺寸和复杂度。这导致了成本的降低和可靠性的增加,这些对原位应用特别重要。

[0059] 准直光学元件 116 的引入产生了足够强度的平行射束 118,从而当使用低功率源 110 时,在能够即时反馈的时限内实现期望的测量。用于结晶度分析的常规 X 射线衍射系统使用称之为 Bragg-Brentano 的聚焦几何学,其中经常需要大范围的抛光和样品制备,以及样品扫描。用于本发明的平行射束 118 消除了的操作期间,对大量样品制备和扫描的需要。可进行一次扫描,从而确定扫描曲线的形状和检测器最终的角位置。然后在操作期间,不需要扫描。消除在操作期间对样品扫描的需要能够进一步实现可靠、紧凑的 X 射线衍射系统 100,该系统通过消除对复杂样品控制系统的需要,可用于串联式过程控制。应该注意到,使用高效多毛细管或弯曲光学元件用于准直光学元件 116,允许用于更高强度的射束(更短的测量时间)以及更小、更低成本、低功率的 X 射线源。

[0060] 尽管这种优选实施例包括使用两个固定检测器(一个在峰上,一个在背景上),其它检测器配置是可能的。单个检测器可位于衍射峰(假设可以一定精确度预测该峰的地点和背景噪声电平)。在围绕该衍射的任何数量的位置可使用超过两个的检测器,例如两个在背景,两个沿着峰的侧面,一个在峰上——合计 5 个(参见下面有关图 8 的讨论)。图 2a-b 描述了与图 1a-b 相似的 X 射线衍射系统,其具有固定检测器在相同的  $2-\theta$  角的角位置,但在  $\phi$  方向改变。图 2a-b 描述了根据本发明的 X 射线衍射(XRD)系统 200,该系统包括源 210、光闸 212、发散 X 射线 214、准直光学元件 216、平行射束 218、样品 220、衍射的射束 221/222、第一角滤光器 224(不是全部可见)、第二角滤光器 226、检测器 228、检测器 230、刚性支撑结构 215 以及计算机 232。

[0061] 这些元件可与参照图 1a-b 所述元件相似,只是简单地排列在不同角位置。取决于应用以及有关潜在应用的已知先验信息的类型和性质,检测器的位置可沿着  $2-\theta$  位置(图 1a-b)设置、沿着  $\phi$  位置设置(图 2a-b)或者在两个方向的组合(未显示)来设置。

#### [0062] 钢相监测应用

[0063] 本发明用途的一种示例涉及生产中的钢板的实时、现场分析。热浸镀锌钢板具有极好的抗腐蚀性、可涂覆性、可磷化能力以及可焊接性;因此在汽车制造业中非常需要这些钢的性能。对于生产具有极好压制成型性(如可压延性和抗粉化行为)的镀锌钢板而言,控制镀锌涂层的微观结构很重要的。这些涂层性能很受涂层成分和微观结构的影响,涂层是在热浸镀锌和镀锌退火期间形成在钢基底上。

[0064] 对于热浸镀锌退火工艺而言,使用用铝改性的镀锌槽。在镀锌槽中,起初在钢基底和锌涂层之间的界面发生 Fe-Al-Zn 反应,其阻碍了 Zn-Fe 反应。这种步骤称之为抑制。为了触发 Zn-Fe 反应,需要除去该界面层,该界面层的厚度随着镀锌槽中铝含量的增加而增加。在形成金属间  $\zeta$ -相期间,发生第一 Fe-Zn 合金反应,柱状  $\zeta$ -晶体在薄 Fe-Al 上部生长。在随后的 Zn-Fe 反应期间,开始在钢基底表面上以多面体晶体形式局部形成  $\zeta$ -相和另一种金属间  $\zeta$  相,然后扩展到整个界面层。在起始的固体/液体反应步骤之后(固体铁、Zn-Fe 相和液体 Zn),发生随后的固态反应, $\zeta$ -相转化为  $\delta$ -相并生长  $\Gamma$  相。该 Zn-Fe 层的品质主要受几个参数影响:钢基底、铁含量以及在涂层中 Zn-Fe 相的最佳分布。其次的两个参数主要由镀锌层退火处理炉中的温度和保持时间、镀锌槽中铝的含量、钢成分以及钢表面条件确定。

[0065] 如果没有适当生产,由于  $\Gamma$  相形成在钢基底和镀锌表面涂层之间,镀锌退火钢可能呈现粉化并剥落。这导致涂层自钢表面损耗,其在成形操作期间发生。在汽车制造业中的成形过程对钢种的鉴定设定了很高的标准。表面层中的相形成过程是复杂的过程,且以高产量生产恰当的钢种是有挑战性的。装运前,各个轧钢厂必须验证他们的产品。因此,能够识别和监测相的线内监测系统对连续钢板镀锌退火线极有好处。此外,当镀锌退火钢板轧辊时,通过该衍射系统,半定量分析将对形成趋势给出几乎实时的结果。

[0066] 涂层中的相成分、或者每一铁锌化合物的量是镀锌退火钢很重要的部分,且直接与涂层的剥落相关。这导致涂层的合金化程度和该热浸镀锌退火钢板的压制成型性之间的紧密联系。当在涂层表面上余留厚的  $\zeta$ -相时,这表明涂层的合金化程度低。该涂层的表面动摩擦的增加导致很差的压延性和钢板的破裂。相反,当合金化程度增长和  $\Gamma$  相的厚度增加时,粉化现象变得显著。为了生产具有极好压制成型性的热浸镀锌退火钢板,必须控制合金化程度,从而减少余留  $\zeta$ -相和  $\Gamma$ -相的量。

[0067] 图 1a-b 和 2a-b 的原位、固定检测器系统的使用使得能够实时监测这些类型的相,并根据感兴趣的特殊相的先验知识以及样品的位置固定源和检测器。

#### [0068] 本发明的结构感测实施例

[0069] 图 3a-b 为本发明实施例的前部和顶部等轴视图简图,该实施例优选用于原位结构测量。在此,通常将源检测器对 310/330 和 311/328 沿着  $\Phi$  圆,且相对于该样品 320,以给定的  $x$  角固定在相应的位置。

[0070] 结构分析确定了多晶聚合体中微晶体的优选取向。通常需要的是确定微晶体完整的取向分布。这通常需要该样品角取向中的系统性变化以收集衍射数据,从而产生极图曲线。通过以  $x$  和  $\Phi$  角的各种设置来测量特定平面(例如 [111] 平面)的衍射强度,从而获得极图。极图便利地说明了衍射图样形成的相长干涉,该衍射图样与感兴趣的相有关(在此,已知为先验知识)。被称之为衍射峰的每一相长干涉斑点出现在恒定  $2-\theta$  角(变化的  $\Phi$  角)的特定圆上的特定位置,其中不同的衍射平面将在不同的  $2-\theta$  角产生衍射峰。在理想情况下,其中所有晶粒相对于彼此完美排列,该衍射峰表现为点。在最差的情况下,其中所有晶粒相对于彼此随机取向,该衍射峰表现为沿着恒定  $2\theta$  角的曲线出现的实心环。在通常情况下,其中相当大程度的平面内晶粒在薄膜内未对准,衍射峰表现为伸长斑点。

[0071] 根据本发明,将固定源和检测器用来进行这种结构测量,而不在  $x$  和  $\Phi$  方向旋转样品。在图 3a-b 中,将源检测器对 310/330 固定在反向的  $\Phi$  角  $\Phi_1$  和  $\Phi_3$ ,将源/检测器

对 311/328 固定在反向的  $\phi$  角  $\phi_2$  和  $\phi_4$ 。

[0072] 该结构与图 1a-b 和 2a-b 的相监测器实施例有一些相似,且还可使用相同的元件(准直射束,角滤光器),但是对每一个检测器都有一个源,且位置沿着  $\phi$  方向固定,尽管它们也可沿着  $x$  和  $\phi$  方向固定。

[0073] 这种配置的一种应用也可为超导体带结构感测,其中该衍射峰的位置是已知先验的,且该源 / 检测器对固定在必要区域中,从而进行感兴趣的特殊的结构测量。在题为“METHOD AND SYSTEM FOR X-RAY DIFFRACTION MEASUREMENTS USING AN ALIGNED SOURCE AND DETECTOR ROTATING AROUND SAMPLE SURFACE”的、普通转让的临时专利申请中更详细讨论了这种应用,该申请在 2003 年 7 月 22 日递交,代理案号为 0444-070(p),在此以引用的方式将其全部包括在内。在那个申请中,建议进行扫描从而确定结构测量的连续曲线。在此,假设峰的位置是已知先验地达到一定合理的精确度,可将若干固定的源 / 检测器对(例如一对在相应于峰的取向、另一对在背景处)用来进行相似的测量。

#### [0074] 原位示例

[0075] 如上所述,对于一些原位环境而言,本发明具有特别的可适用性,其中样品以其天然状态或者以沿着生产线的生产状态保留。

[0076] 图 4 描述了原位系统 400 的“线内”形式,该系统直接与生产线耦合,且当材料 420 以大体上可预计的状态(特别是相对于上述  $\theta$ 、 $\phi$ 、 $x$  角)存在于(可能移动)生产线上时,分析该材料 420 的区域 421。这种类型的环境可适用于上述钢示例,其中生产中的钢板沿着移动路径 430 移动,或者上述结构测量示例,其中超导体带移动经过原位系统。尽管系统可以收集通过材料区域的衍射数据,作为转换率和采样持续时间的函数,可在离散点停止该材料以及在每一点进行测量。但是,对于处理而言,在连续移动期间沿着材料区域进行连续的数据采样是最好的。

[0077] 图 5 描述了原位 XRD 系统 500 的“线上”形式,该系统紧邻生产线(“上”),且当材料 520 以大体上可预计的状态(特别是相对于上述  $\theta$ 、 $\phi$ 、 $x$  角)存在(可能移动)在生产线上时,分析该材料的样品 520。进行最小的样品处理和制备(530),且当其存在于生产线上时,该样品基本上存在于系统 500 的测量下。

[0078] 本发明还考虑了其它“原位”环境。例如,可便利地运输到样品以大体上可预计的状态存在的场地的“现场”系统(例如矿物,其中对样品的某些特征感兴趣;或者法医现场,其中寻找某些已知材料)。

#### [0079] 小功率源 / 准直光学元件组合示例:

[0080] 如上所述,提供原位分析能力的的能力很大程度上取决于源 / 光学元件技术,该技术可承受那些环境的环境需要和携带需要。从这一点上,如下面有关图 6a-b 的讨论一样,可将一些以前公开、且转让给本发明受让人的源和光学元件技术优选用在原位环境中。

[0081] 参考图 6a,显示了典型的紧凑、电子轰击 X 射线源 600 的基本部件。将电子枪 / 灯丝 610 加热(通过施加电压)到一温度,从而使得热发射电子 612。通过与阳极 614 的电位差使这些被发射的电子加速,该阳极涂覆有靶材料,其中该电子冲击在该阳极给定表面区域内,该区域被称之为斑点大小 618。作为该加速电子和靶原子之间碰撞的结果,发散 X 射线 620 自该阳极发射。为了控制该斑点大小,可将电磁聚焦装置 622 放置在灯丝 610 和阳极 614 之间。具有 2 微米或更小斑点大小的 X 射线源可购买。但是,当电子斑点大小减少

时, X射线的产生也减少。

[0082] 参考图 6b, 产生高强度、小直径的 X 射线射束需要与单块多毛细管准直光学元件 644 耦合的、小斑点 X 射线源 600。通常将这两个元件分开一距离  $f$ , 该  $f$  被称为焦距。该光学元件 644 包括多个中空玻璃毛细管 648, 该毛细管熔在一起并形成允许高效捕获发散 X 射线辐射 620 的结构, 该辐射自 X 射线源 600 射出。在该示例中, 该捕获的 X 射线射束通过光学元件成形为大体上平行的射束 650。位于光学元件输入端 654 的通道开口 652 大致上指向 X 射线源。每一基本上指向该源的通道的能力十分重要是因为几个理由: 1) 它使得光学元件的输入直径充分减小, 其反过来导致更小光学元件输出直径的可能性; 以及 3) 对于相对源焦距的短光学元件而言, 其使得高效的 X 射线捕获成为可能。在光学元件 654 输入端的单个通道开口 652 的直径可比在光学元件 656 输出端的通道直径要小。

[0083] 这种类型的光学元件将来自该源的其它发散 X 射线改向为输出的平行射束 650。这不仅确保了最大效率, 而且在上述 X 射线衍射系统中, 给研究的样品的位移提供了一些抗扰度。

[0084] 图 6c 以剖面正视图说明了一种 X 射线源 / 光学元件组件的实施例, 该组件特别适用于本发明的衍射系统。X 射线源 / 光学元件组件包括 X 射线源 600' 和输出光学元件 644' ——与上述关于图 6a-b 的那些源和光学元件相似。光学元件 644' 与真空 X 射线管 2105 的 X 射线透射窗口 2107 对准。X 射线管 2105 容纳相对于高电压阳极 2125 排列的电子枪 / 灯丝 2115。当施加电压时, 电子枪 2115 以电子束 2120 的形式 (如上所述) 发射电子。相对于源斑点, HV 阳极 2125 用作靶, 电子束撞击在该斑点, 从而产生 X 射线辐射 2130, 该辐射发射通过窗口 2107 并通过光学元件 644' 收集。

[0085] 阳极 2125 可物理和电连接到基底组件, 该组件包括同基板 1265' 通过介电盘 2160 电绝缘的导电板 2155。高电压导线 2170 连接到导电板 2155, 从而给阳极 2125 提供期望的功率电平。该电子枪 2115、阳极 2125、基底组件 2150 以及高电压导线 2170 可通过密封材料 2175 密封, 它们全部存在于外壳 2710 内。(但是, 介电盘 2160 用来从该组件中消除过多的热量, 在一种实施例中, 其抵制对任何特殊冷却密封材料的需要)。外壳 2710 包括开口 2712, 其与 X 射线管 2105 的 X 射线发射窗口 2107 对准。在操作中, 通过光学元件 644' 收集 X 射线辐射 2130, 以及在这种示例中, 将其改向为大体上平行的射束 650。

[0086] 在 X 射线源组件 600' 内, 还可提供一控制系统。该控制系统包括例如处理器 2715, 其显示嵌入外壳 2710 内, 以及一个或多个传感器和一个或多个调节器 (如传感器 / 调节器 2720 和调节器 2730), 其将同处理器 2715 耦合。在 X 射线源组件 600' 内的这种控制系统包括补偿例如 HV 阳极 2125 和基底组件 2150 随着阳极功率水平的变化的热膨胀的功能, 以维持 X 射线 2130 相对于光学元件 2135 的对准。这使得该 X 射线源组件 2700 在阳极工作电平范围内能够维持斑点大小 2745 并具有稳定的强度。

[0087] 多毛细管准直光学元件和光学元件 / 源组合可影响这种平行射束的产生和发射, 该光学元件和组合如那些在共同转让的、X-Ray Optical Systems 公司的 U. S. 专利号 5, 192, 869 ; 5, 175, 755 ; 5, 497, 008 ; 5, 745, 547 ; 5, 570, 408 ; 以及 5, 604, 353 ; 美国临时申请系列号 60/398, 968 (在 2002 年 7 月 26 日申请, 且完善为 PCT 申请 PCT/US02/38803) 和 60/398, 965 (在 2002 年 7 月 26 日申请, 且完善为 PCT 申请 PCT/US02/38493) 中公开的光学元件和组合, 在此以引用的方式将所以这些专利申请全部包括在内。

**[0088] 角滤光器技术**

[0089] 图 7 描述了用于本发明中的、典型多毛细管角滤光器 700, 该滤光器由大量的小玻璃毛细管制造。由于 X 射线在玻璃中的折射率略微低于 1, 所以当 X 射线 702 以很小的入射角入射到光滑玻璃表面上时, 发生全反射。该全外反射的临界角与该 X 射线的能量成反比, 且对 30KeV 的 X 射线而言为大约一毫弧度 ( $\sim 0.05$  度)。然后, 以小于临界角的角度入射的 X 射线可通过中空玻璃毛细管发射 704。

[0090] 通过限制到达该检测器的临界能量的角度, 可将散射控制得远离不期望的角度, 从而控制从中检测能量的样品的区域。如上所述, 根据感兴趣的峰的宽度来控制该角滤光器的临界角和其它设计参数, 这在本发明中很有用, 从而确保收集到来自该峰的最大能量, 同时还限制了从离开峰的区域接收到的噪声的量。该角滤光器应该指向感兴趣的样品的区域。

[0091] 其它类型的角滤光器也是可能的, 其包括索勒狭缝、多沟槽板等。还可使用一维或两维的替代方案。

**[0092] 扫描曲线以及固定源 / 检测器位置的推导**

[0093] 图 8 描述了源自在  $2-\theta$  方向、穿过所感兴趣的代表性样品扫描源 / 检测器的样品衍射曲线。尽管显示了  $2-\theta$  位置, 但通常以衍射颗粒可推导出相似的曲线, 由其可推导固定检测器的位置。根据这种曲线的推导以及根据本发明, 固定源和 / 或检测器可根据本发明放置在显著的角位置 800、810 以及 820。理想地, 在峰 800, 可仅仅需要单个“峰”检测器, 但是, 将检测器放置在曲线的其它点 (例如全宽半最大位置 810) 和 / 或在背景位置 820 的能力将提供更可靠的结果。在本发明的优选实施例中, 使用一个峰检测器, 以及使用一个背景检测器, 该检测器紧邻峰的衍射角 (从而确保收集相同的、一般类型的衍射状况), 但远到足够进入噪声中, 从而确保峰和噪声之间的不同测量, 因而提供精确的峰幅度测量。但是可使用三个检测器 (峰、半峰以及噪声); 或者使用五个检测器 (峰、半峰两侧以及噪声两侧); 或者更多检测器; 或者任何期望的检测器或源 / 检测器对的配合。

[0094] 还可将本发明用于其它的应用, 如通过使用上述位于固定位置的检测器实时收集衍射峰的分布图, 从而测量原位应变和应力。为了获得用于高精度测量的高质量数据, 可使用线性检测器或平坦区域检测器, 以及任何上述检测器。

[0095] 本发明的处理部分可包括在制造的物品中 (一种或多种计算机程序产品), 该物品具有例如计算机可使用的介质。在此已具实施该介质, 例如用于提供和促进本发明性能的计算机可读程序代码装置。制造的物品可被包括作为计算机系统的一部分或者单独出售。

[0096] 此外, 可提供至少一种机器可读的程序储存装置, 该装置实现至少一种机器可执行的指令程序, 从而实现本发明的性能。

[0097] 在此描述的流程图仅仅是示例。对于在此公开的这些图或步骤 (或操作) 而言, 不违背本发明实质, 可存有很多变化。例如可以不同的顺序执行这些步骤, 或者可以增加、删除或修改步骤。将所有这些变化认为是所要求保护的本发明的一部分。

[0098] 尽管在此详细描述和公开了优选实施例, 对有关领域的技术人员而言, 不违背本发明实质, 而进行多种修改、增加、替代等是明显的, 因此, 这些修改、增加、替代等被认为是在如在下方的权利要求中限定的本发明的范围内。

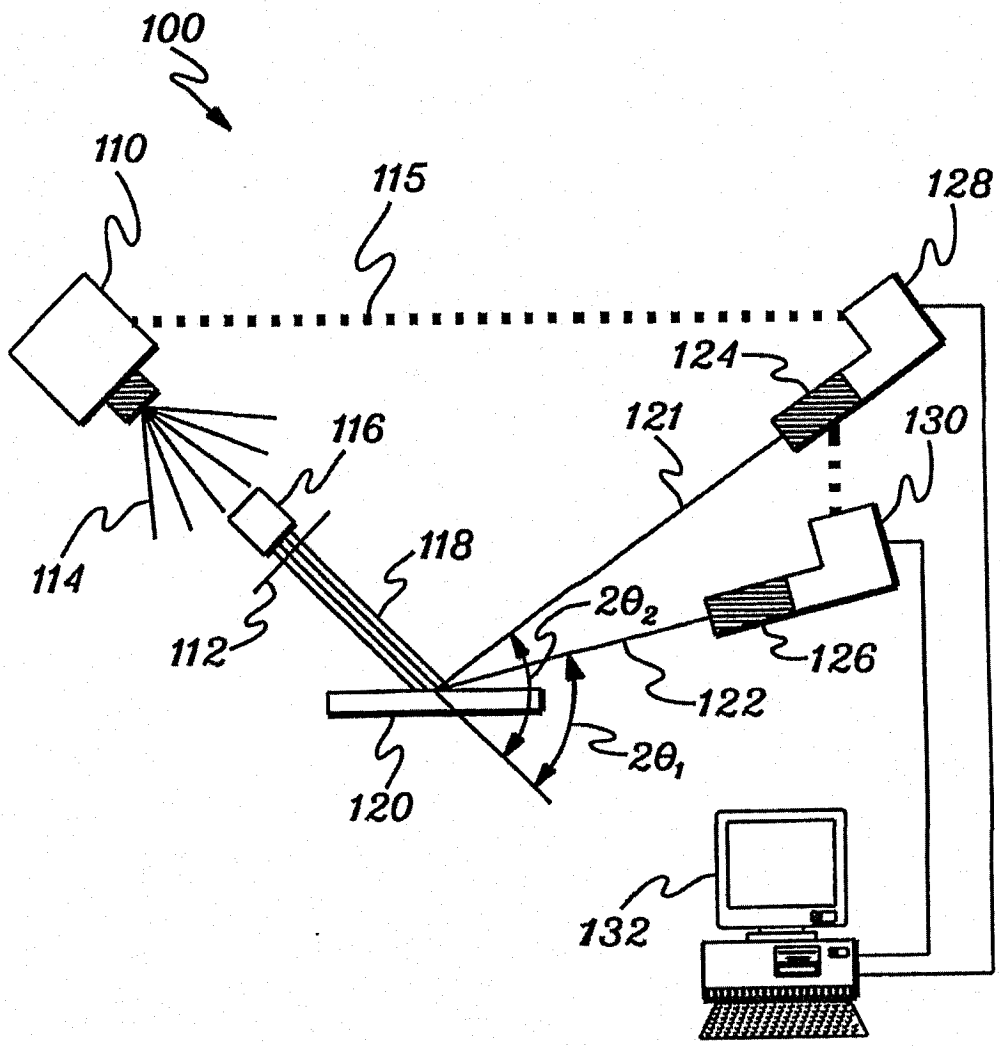


图1A

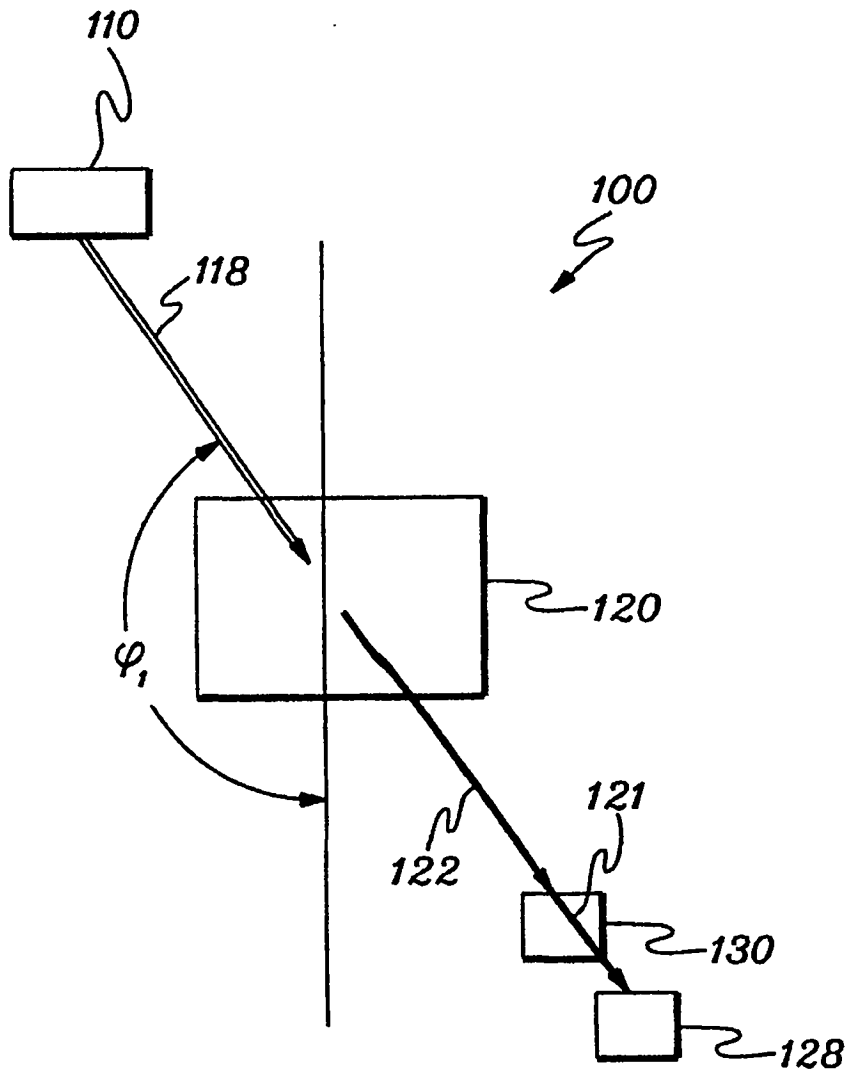


图1B

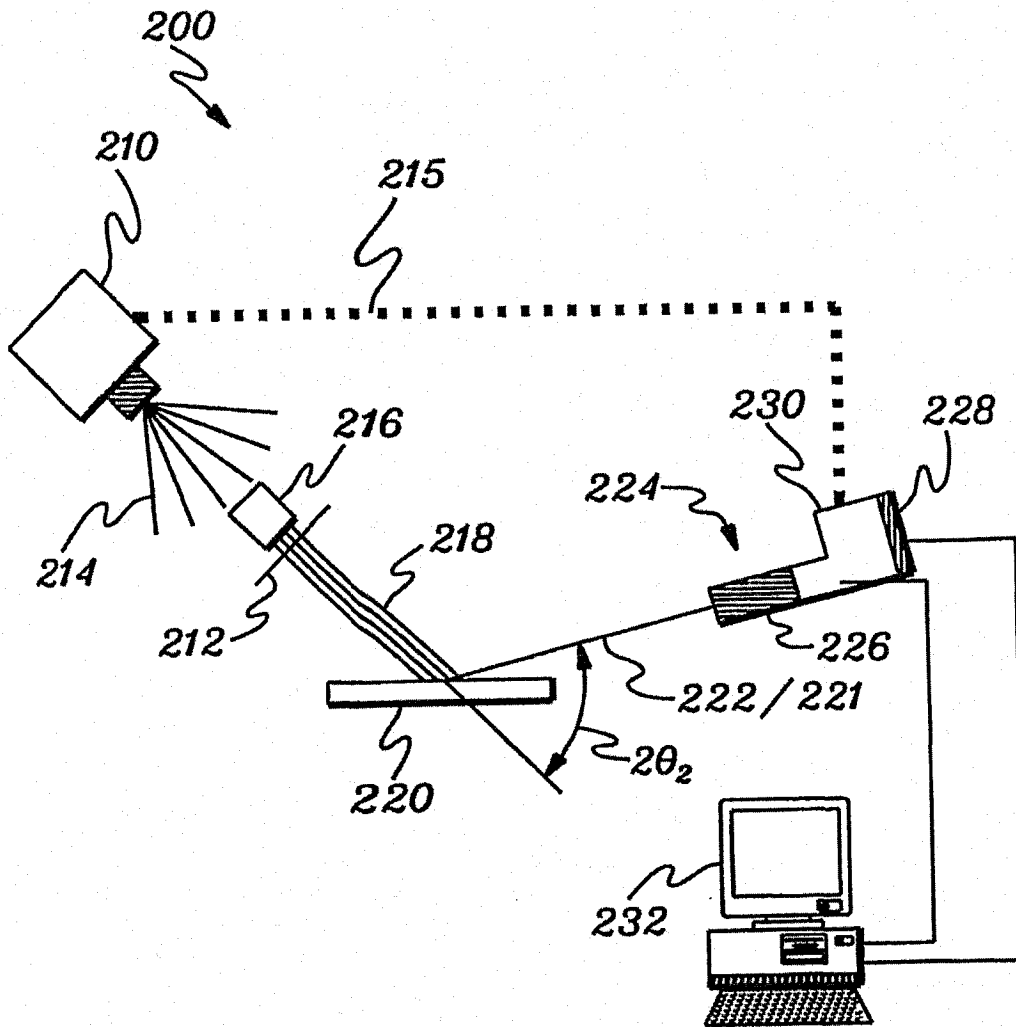


图2A



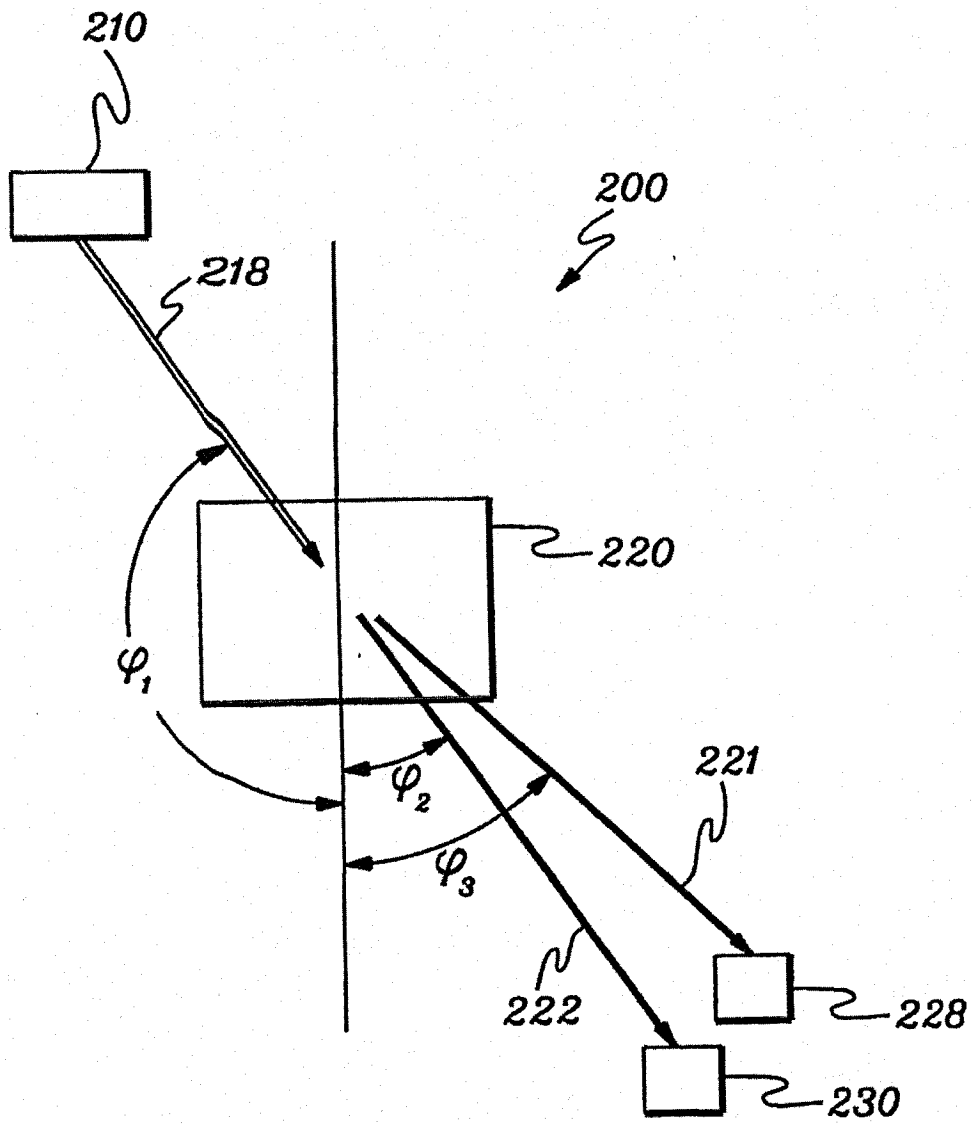


图2B

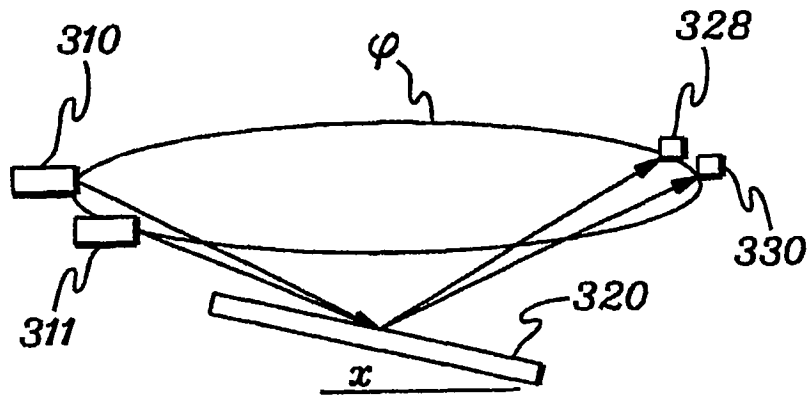


图3A

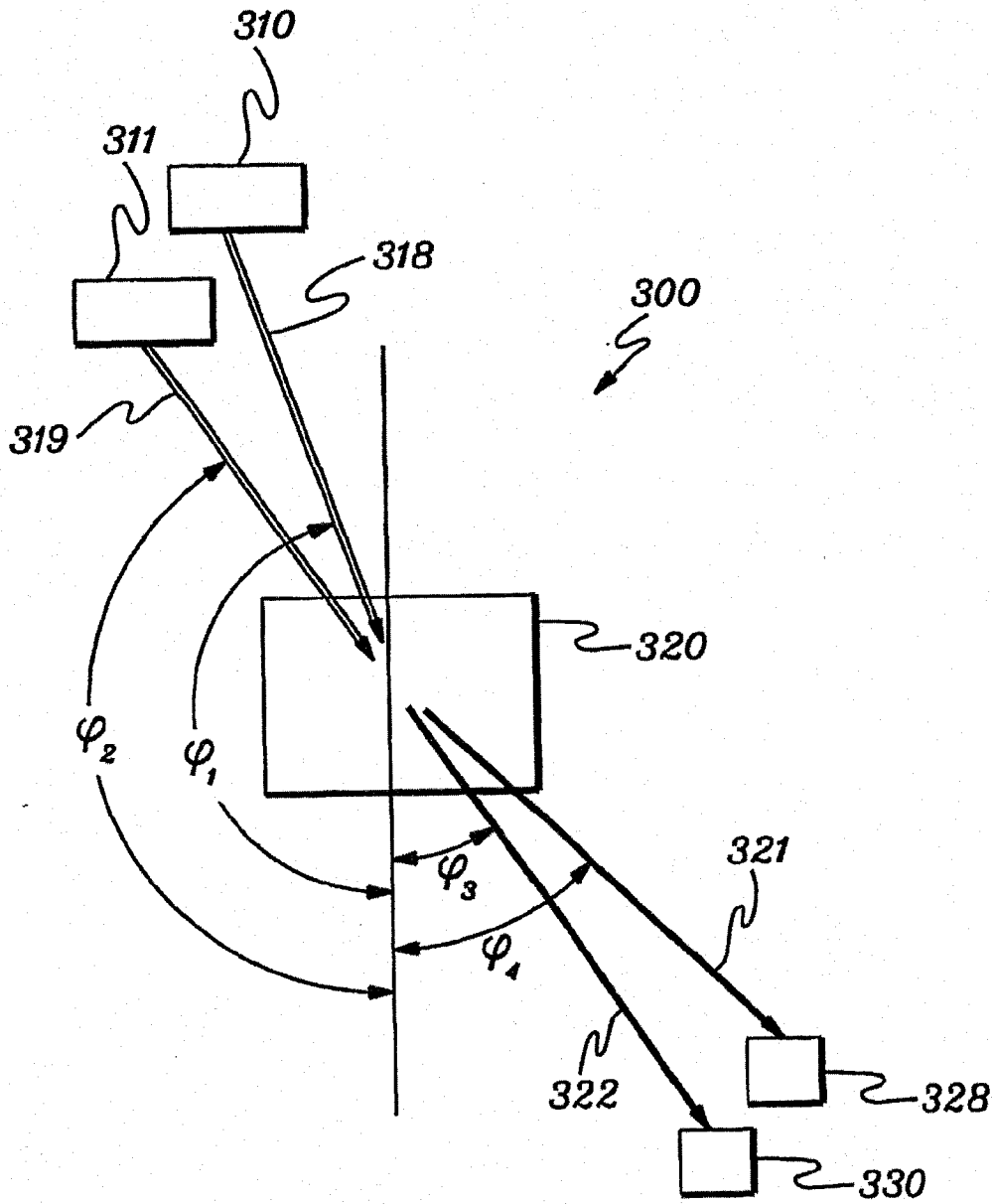


图3B

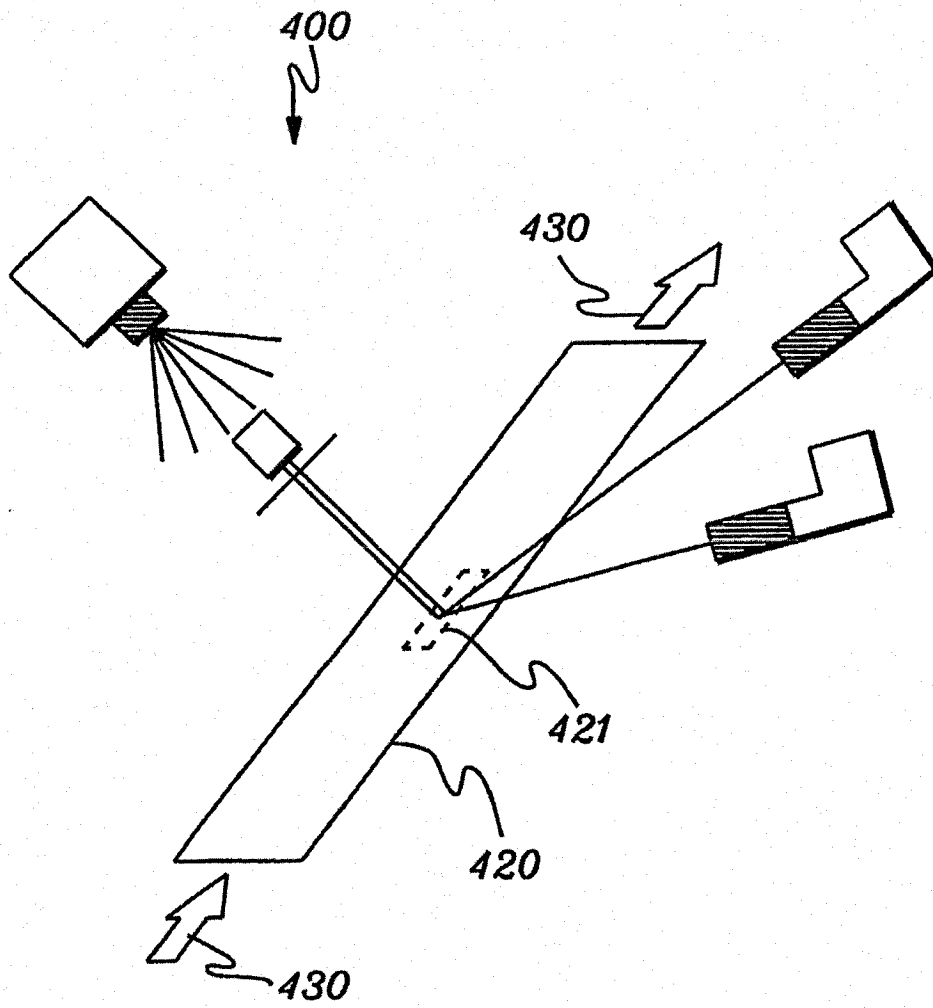


图4

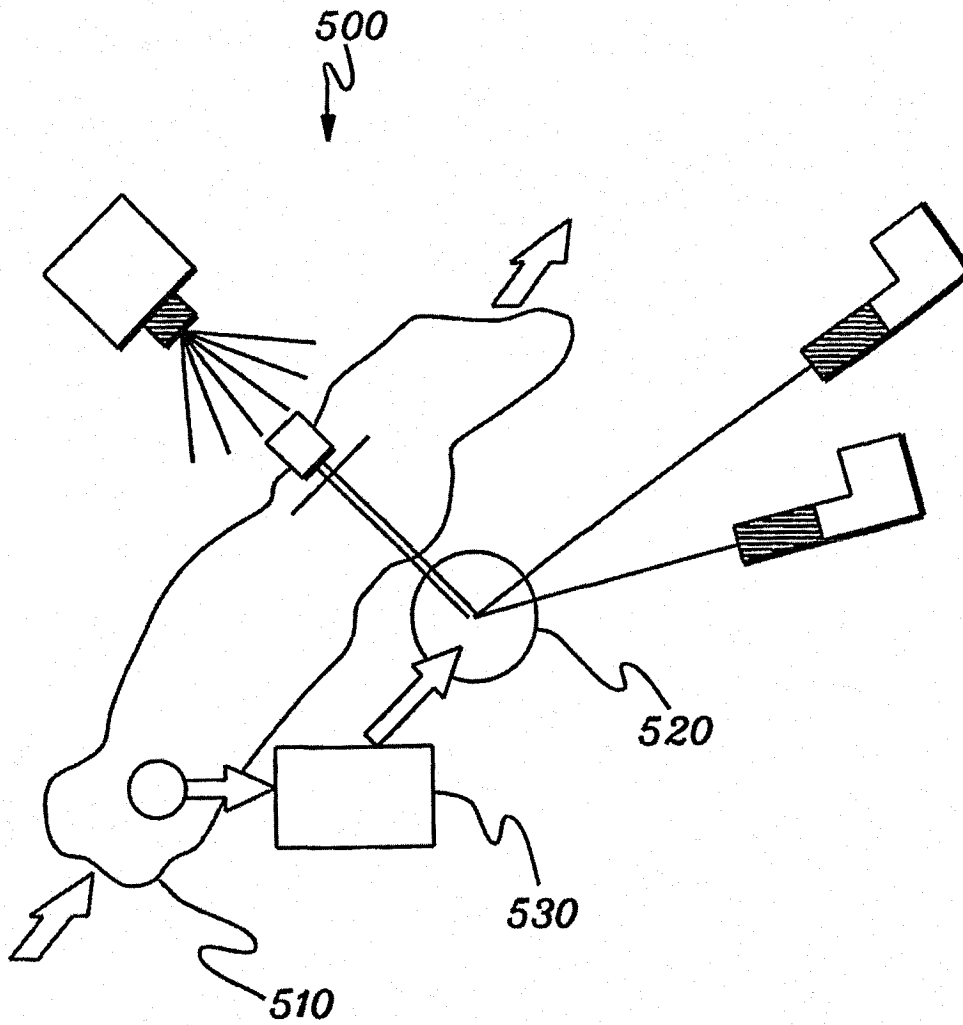


图5

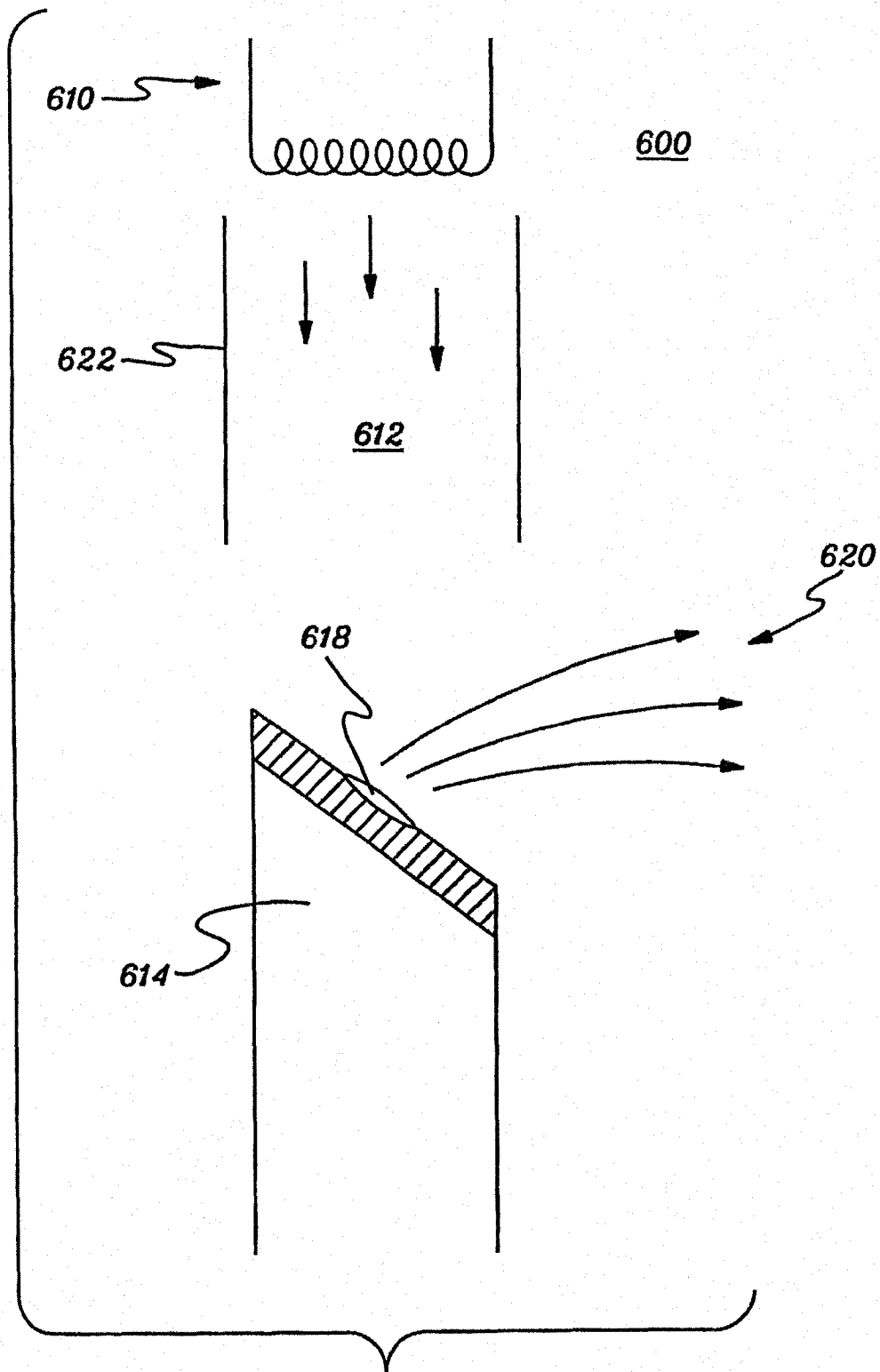


图6A

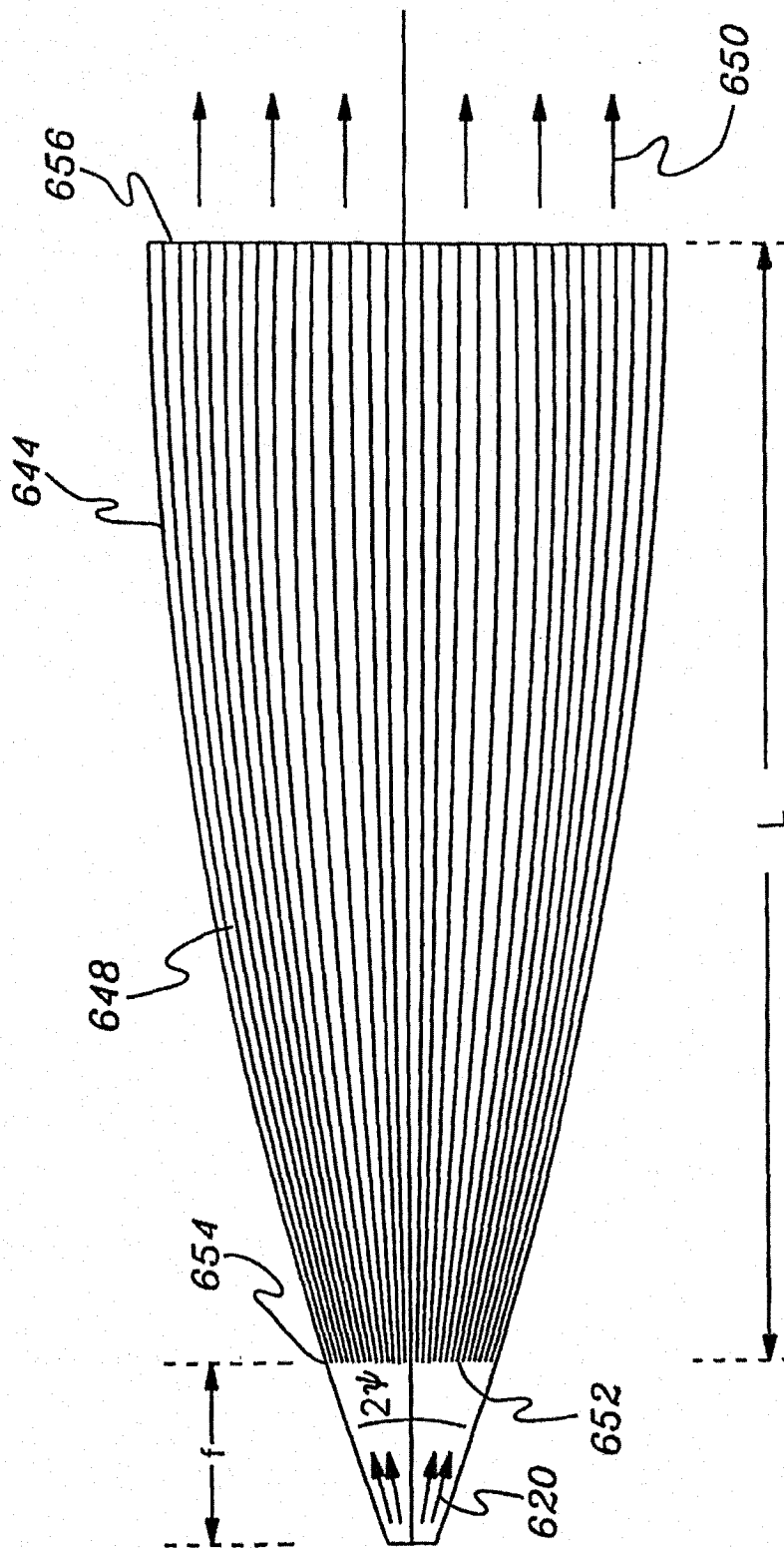


图6B

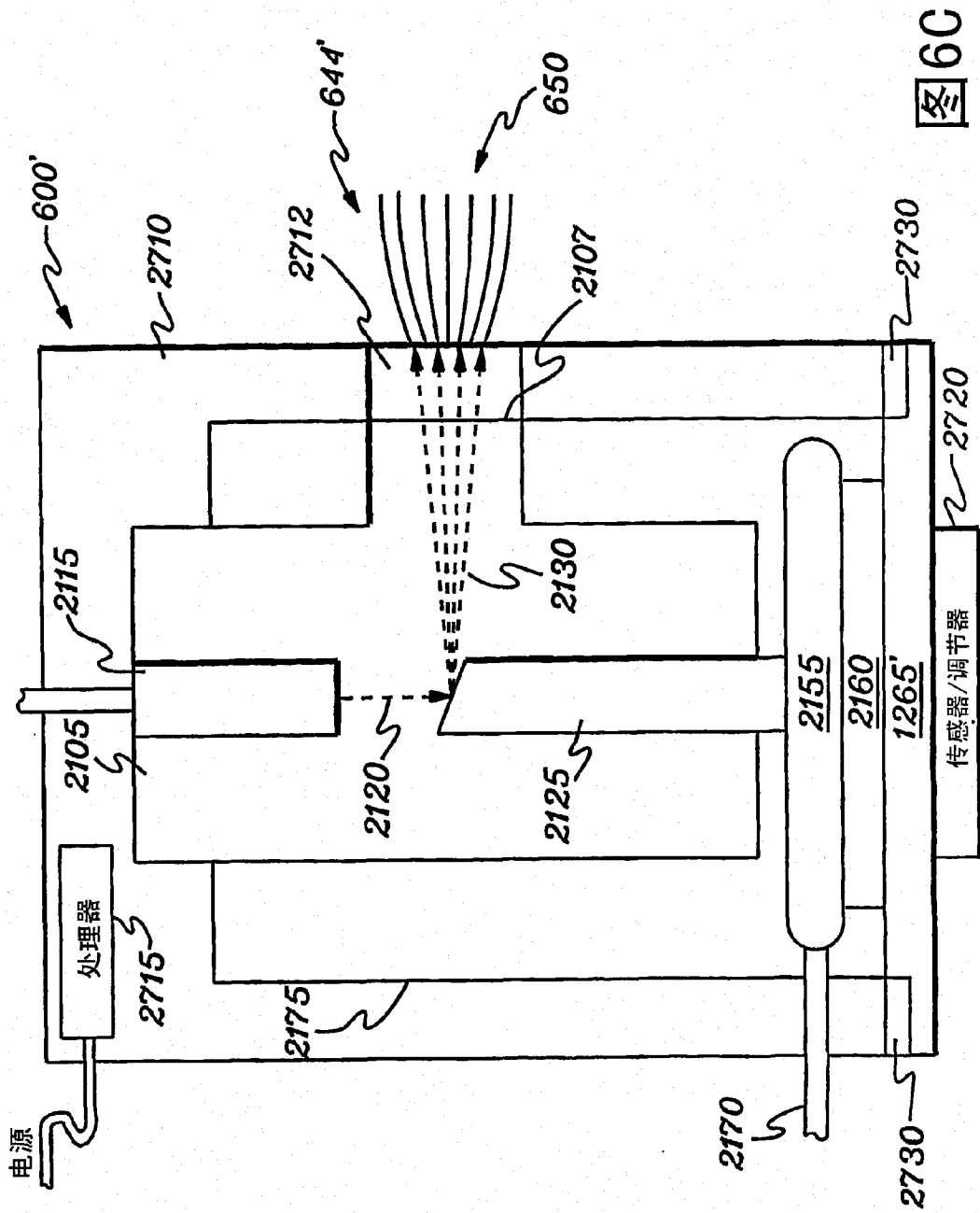


图 6C



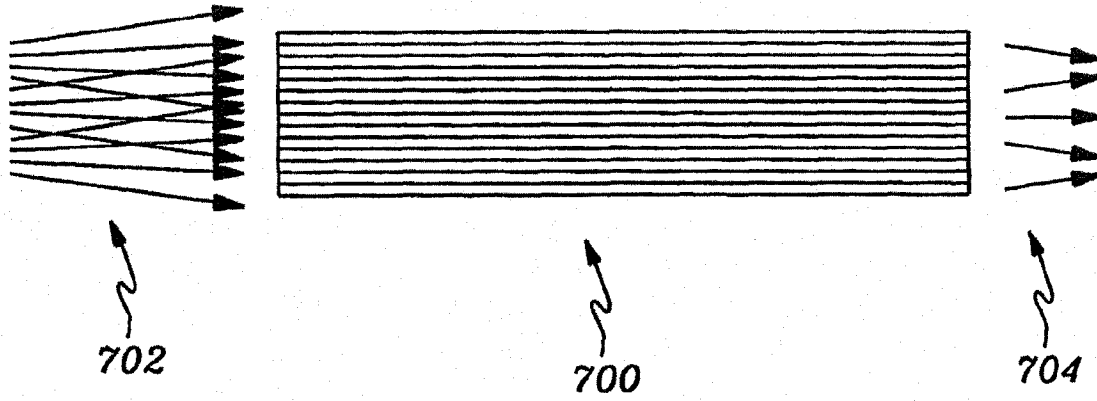


图7

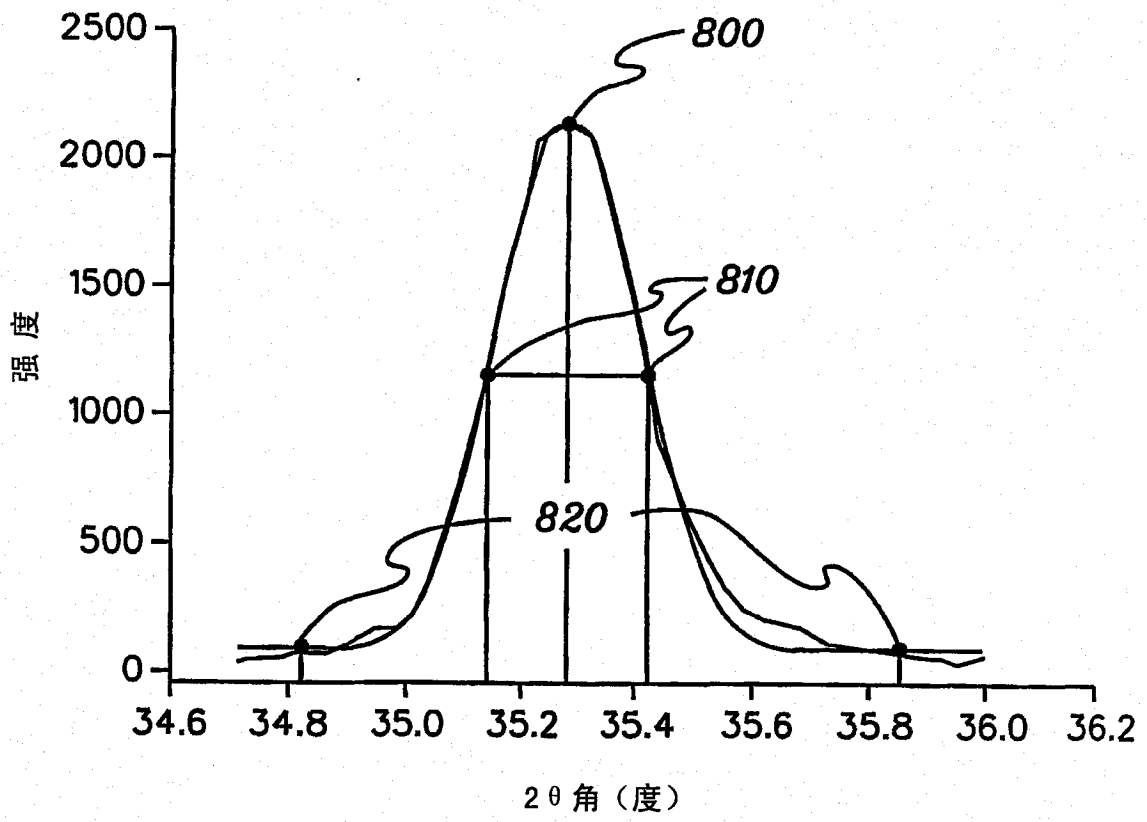


图8