



普通高等教育“十五”国家级规划教材



面向 21 世纪课程教材

# 材料分析方法

第2版

● 哈尔滨工业大学 周 玉 主编

获 2002 年全国普通高等学校优秀教材一等奖

 机械工业出版社  
CHINA MACHINE PRESS



普通高等教育“十五”国家级规划教材

面向 21 世纪课程教材

# 材料分析方法

第 2 版

主 编 周 玉  
参 编 漆 璿 范 雄 宋晓平  
孟庆昌 饶建存  
主 审 刘文西

机械工业出版社

该书主要包括 X 射线衍射分析、电子显微分析两大部分。书中介绍了用 X 射线衍射和电子显微技术分析材料微观组织结构的原理、设备及试验方法。内容包括：X 射线衍射方向与强度、多晶体分析方法及 X 射线衍射仪、物相分析、宏观应力测定、多晶体结构的测定、透射电镜结构与原理、电子衍射、衍射成像、衍射动力学、高分辨透射电子显微术、扫描电镜结构与原理、电子探针显微分析等。同时，简要介绍了离子探针、低能电子衍射、俄歇电子能谱仪、场离子显微镜与原子探针扫描隧道与原子力显微镜及 X 射线光电子能谱仪等显微分析方法及实验指导。书中的实例分析注重引入了材料微观组织结构分析方面的新成果。

本书可以作为材料科学与工程学科的本科生和研究生教材或教学参考书，也可供材料成形与控制工程等其他专业师生和从事材料研究及分析检测方面工作的技术人员学习参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

材料分析方法/周玉主编. —2 版. —北京: 机械工业出版社, 2004.11  
普通高等教育“十五”国家级规划教材, 面向 21 世纪课程教材  
ISBN 7-111-07595-1

I. 材... II. 周... III. 工程材料—分析方法—高等学校—教材  
IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 118782 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

责任编辑: 张祖凤 版式设计: 冉晓华 责任校对: 张 媛

封面设计: 饶 薇 责任印制: 李 妍

北京机工印刷厂印刷·新华书店北京发行所发行

2004 年 12 月第 2 版·第 1 次印刷

1000mm×1400mm B5·10.75 印张·414 千字

0 001—4 000 册

定价: 27.00 元

凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页, 由本社发行部调换

本社购书热线电话 (010) 68993821、88379646

68326294、68320718

封面无防伪标均为盗版

## 第2版前言

本书列入普通高等教育“十五”国家级规划教材，并被评定为教育部“面向21世纪课程教材”。本书是在普通高等教育“九五”部级重点教材《材料分析方法》的基础上进行修订出版的，本书第1版获2002年全国普通高等学校优秀教材一等奖。

第1版包括X射线衍射分析、电子显微分析和物理性能分析三大部分内容。本次修订，将物理性能分析部分去掉，只包括X射线衍射分析和电子显微分析两大部分。并在X射线衍射部分增加了“多晶体织构测定”一章，在电子显微分析部分中增加了“高分辨电子显微分析”一章和“衍射动力学”及“背散射电子衍射”两节，并对其余的内容及有关图片进行适当的补充与修改。

随着新一轮专业目录的实施及进一步发展改革趋势，全国高校都本着加强专业基础，拓宽专业口径的原则，加大一级学科中公共专业基础课与技术基础课的比例，减少专业课的比例，或将有此方向专业课列为选修课。与此相适应，教材的建设也必须适应高等教育的改革与发展的需要。

《材料分析方法》是材料、冶金学科必修的公共技术基础课之一，也是机械学科中材料成形与控制工程专业的技术基础课之一。物理、化学、生物、生命科学、精密加工与特种加工及新兴交叉学科的纳米技术等学科专业，也将《材料分析方法》作为其选修课之一。因此，该教材有较广的使用范围。

本书从内容上力求简明扼要，抓住本质与精华，讲清基础原理与常用方法。尽量增加一些用该方法解决具体问题的典型范例。注重培养学生应用分析方法解决具体问题的能力，让学生在解决实际问题的实践中掌握常用的分析方法。书中有些实例是编者亲身科研工作的成果，一些照片是编者亲自在电子显微镜上拍摄的。

随着科学技术的飞速发展，新的分析方法不断涌现。本书第十五章介绍了扫描隧道显微镜（STM）、原子力显微镜（AFM）、X射线光电子能谱仪（XPS）、离子探针显微分析（IPMA）、场离子显微镜（FIM）和原子探针（ATOM、PROBE），俄歇电子能谱仪（AES）和其他分析方法。

考虑到目前我国高校教学参考书种类与发达国家相比尚不够多。因此，本书编入的内容较丰富，其内容的总学时数多于本课程的学时数，并附有实验指导书，以供学生自学参考和不同学校或学科的选择。

本次修订，第一、六、七章及实验四由上海交通大学漆璋编写，第二、三、

四、五章及实验一、二、三由广东工业大学范雄编写。第八、九章由西安交通大学宋晓平编写，第十、十一章，十三章第一、二、三、四、五节，第十四、第十五章及附录由哈尔滨工业大学周玉编写。第十二章由哈尔滨工业大学饶建存编写，第十一章第六节、第十三章第六节及实验五、六、七、八由哈尔滨工业大学孟庆昌编写。全书由周玉统稿并担任主编，由天津大学刘文西教授担任主审。

由于编者水平所限，加之时间关系，书中恐有不当之处，敬请读者批评指正。

编者

2004年2月

# 第1版前言

本书是根据1996年9月在贵阳召开的金属材料及热处理教学指导小组第二届第一次会议精神立项投标,并通过1996年12月在北京清华大学召开的材料工程类教学指导委员会评审,按照原机械部“九五”教材编写出版要求编写的,是部属重点教材。

随着新专业目录的实施,各高校都本着加强专业基础、拓宽专业口径的原则,加大学科内公共专业基础课与技术基础课的比例,减小专业课的比例。与此相适应,教材建设也必须符合专业目录调整的需要。

《材料分析方法》是材料、冶金等学科必修的公共技术基础课之一,也是机械学科的材料成形与控制工程专业技术基础课之一,物理、化学、生物及机械学科中精密加工与特种加工等相关领域的学生也将《材料分析方法》作为其选修课之一,因此该教材具有较广的使用范围。

《材料分析方法》内容包括:材料X射线衍射分析,材料电子显微分析,材料物理性能分析三大部分。国外同类专业也有相应的参考书和教材,但所涉及的材料范围早已扩展到整个材料的领域,而国内这方面现有的教材无论是从名称还是从内容上看,都基本局限于金属材料,这显然不适应当前材料科学与工程学科发展的需要。本教材的编写就是将其研究对象在原来金属材料的基础上,又扩充了无机非金属的范例,并适当引入新的分析方法,已便与国际接轨。

本书从内容上力求简明扼要,抓住本质与精华,讲清基本原理与常用方法,尽量增加用该方法解决具体问题的范例。不局限于就方法而讲方法,注重培养学生应用分析方法解决具体问题的能力,让学生在解决实际问题的实践中逐渐掌握常用的分析方法。

根据本科生的层次要求删去已往教材中部分内容较深、且使用较少的旧内容。X射线部分只讲到宏观应力测定,织构测定、晶块尺寸测定及单晶体衍射分析及衍射动力学等没有编入;电子显微分析部分除讲述了透射电镜(TEM)、扫描电镜(SEM)与电子探针(EPMA)外,还介绍了扫描隧道显微镜(STM)、原子力显微镜(AFM)、X射线光电子能谱(XPS)等新的分析方法。

本课程授课学时为60学时,但考虑到目前我国教学参考书种类有限,因此本教材编入的内容较广,内容的总含量多于上课时数,以供学生自学参考和不同学校的选择,最后并附有实验指导。

本书第一、六章及实验三由上海交通大学漆曙教授编写,第二、三、四、

五章及实验一、二由广东工业大学范雄教授编写，第七、八章由西安交通大学宋晓平教授编写，第九、十、十一、十二、十三章及附录由哈尔滨工业大学周玉教授编写，第十四、十五章由大连理工大学陈菲瑕教授编写，第十六、十七、十八章及实验八、九、十由哈尔滨工业大学宋学孟教授编写，实验四、五、六、七由哈尔滨工业大学孟庆昌副教授编写。全书由周玉教授担任主编，天津大学刘文西教授担任主审。

由于编者水平有限，加之时间仓促，书中恐有不当之处，敬请读者批评指正。

编者

1999年5月

# 目 录

第 2 版前言	
第 1 版前言	
绪论	1
第一篇 材料 X 射线衍射分析	5
第一章 X 射线物理学基础	6
第一节 X 射线的性质	6
第二节 X 射线的产生及 X 射线谱	7
第三节 X 射线与物质的相互作用	11
习题	18
第二章 X 射线衍射方向	19
第一节 晶体几何学简介	19
第二节 布拉格方程	25
第三节 X 射线衍射方法	29
习题	31
第三章 X 射线衍射强度	32
第一节 多晶体衍射图相的形成	32
第二节 单位晶胞对 X 射线的散射与结构因数	33
第三节 洛伦兹因数	36
第四节 影响衍射强度的其他因数	38
第五节 多晶体衍射的积分强度公式	40
习题	41
第四章 多晶体分析方法	42
第一节 德拜-谢乐法	42
第二节 其他照相法简介	48
第三节 X 射线衍射仪	50
习题	58
第五章 物相分析及点阵参数精确测定	59
第一节 定性分析	59
第二节 定量分析	64
第三节 点阵参数的精确测定	67
第四节 非晶态物质及其晶化过程的 X 射线衍射分析	72
习题	77



<b>第六章 宏观残余应力的测定</b> .....	79
第一节 物体内应力的产生与分类 .....	79
第二节 X射线宏观应力测定的基本原理 .....	81
第三节 宏观应力测定方法 .....	84
第四节 X射线宏观应力测定中的一些问题 .....	89
习题 .....	94
<b>第七章 多晶体织构的测定</b> .....	95
第一节 极射赤面投影法 .....	95
第二节 织构的种类和表示方法 .....	100
第三节 丝织构指数的测定 .....	107
第四节 极图的测定 .....	109
第五节 反极图的测定 .....	114
习题 .....	116
<b>第二篇 材料电子显微分析</b> .....	119
<b>第八章 电子光学基础</b> .....	120
第一节 电子波与电磁透镜 .....	120
第二节 电磁透镜的像差与分辨率 .....	123
第三节 电磁透镜的景深和焦距 .....	127
习题 .....	129
<b>第九章 透射电子显微镜</b> .....	130
第一节 透射电子显微镜的结构与成像原理 .....	130
第二节 主要部件的结构与工作原理 .....	135
第三节 透射电子显微镜分辨率和放大倍数的测定 .....	139
习题 .....	140
<b>第十章 电子衍射</b> .....	142
第一节 概述 .....	142
第二节 电子衍射原理 .....	143
第三节 电子显微镜中的电子衍射 .....	154
第四节 单晶体电子衍射花样标定 .....	157
第五节 复杂电子衍射花样 .....	160
习题 .....	163
<b>第十一章 晶体薄膜衍衬成像分析</b> .....	164
第一节 概述 .....	164
第二节 薄膜样品的制备方法 .....	164
第三节 衍射衬度成像原理 .....	167
第四节 消光距离 .....	170
第五节 衍衬运动学 .....	172
第六节 衍衬动力学简介 .....	180

第七节 晶体缺陷分析 .....	183
习题 .....	193
<b>第十二章 高分辨透射电子显微术 .....</b>	<b>194</b>
第一节 高分辨透射电镜的结构特征 .....	194
第二节 高分辨电子显微像的原理 .....	196
第三节 高分辨透射电镜在材料科学中的应用 .....	206
习题 .....	214
<b>第十三章 扫描电子显微镜 .....</b>	<b>215</b>
第一节 电子束与固体样品作用时产生的信号 .....	215
第二节 扫描电子显微镜的构造和工作原理 .....	218
第三节 扫描电子显微镜的主要性能 .....	220
第四节 表面形貌衬度原理及其应用 .....	222
第五节 原子序数衬度原理及其应用 .....	228
第六节 背散射电子衍射分析及其应用 .....	231
习题 .....	237
<b>第十四章 电子探针显微分析 .....</b>	<b>238</b>
第一节 电子探针仪的结构与工作原理 .....	238
第二节 电子探针仪的分析方法及应用 .....	243
习题 .....	245
<b>第十五章 其他显微分析方法 .....</b>	<b>247</b>
第一节 离子探针显微分析 .....	247
第二节 低能电子衍射分析 .....	250
第三节 俄歇电子能谱分析 .....	254
第四节 场离子显微镜与原子探针 .....	260
第五节 扫描隧道显微镜与原子力显微镜 .....	267
第六节 X 射线光电子能谱分析 .....	274
习题 .....	277
<b>实验指导 .....</b>	<b>278</b>
实验一 单相立方系物质 X 射线粉末相计算 .....	278
实验二 用 X 射线衍射仪进行多晶体物质的相分析 .....	279
实验三 宏观残余应力的测定 .....	284
实验四 金属板织构的测定 .....	289
实验五 透射电镜结构原理及明暗场成像 .....	292
实验六 选区电子衍射与晶体取向分析 .....	296
实验七 扫描电镜的结构原理及图像衬度观察 .....	302
实验八 电子探针结构原理及分析方法 .....	307
附录 .....	311
附录 A 物理常数 .....	311

附录 B	质量吸收系数 $\mu_l/\rho$ .....	311
附录 C	原子散射因数 $f$ .....	312
附录 D	各种点阵的结构因数 $F_{HKL}^2$ .....	313
附录 E	粉末法的多重性因数 $P_{hkl}$ .....	313
附录 F	角因数 $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$ .....	314
附录 G	德拜函数 $\frac{\phi(x)}{x} + \frac{1}{4}$ 之值 .....	316
附录 H	某些物质的特征温度 $\Theta$ .....	316
附录 I	$\frac{1}{2} \left( \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$ 的数值 .....	317
附录 J	应力测定常数 .....	319
附录 K	立方系晶面间夹角 .....	320
附录 L	常见晶体标准电子衍射花样 .....	323
附录 M	立方与六方晶体可能出现的反射 .....	327
附录 N	特征 X 射线的波长和能量表 .....	328
参考文献	.....	330

# 绪 论

本课程是一门试验方法课，主要介绍采用 X 射线衍射和电子显微镜来分析材料的微观组织结构与显微成分的方法。

## 一、材料的组织结构与性能

### 1. 组织结构与性能的关系

结构决定性能是自然界永恒的规律。材料的性能（包括力学性能与物理性能）是由其内部的微观组织结构所决定的。不同种类材料固然具有不同的性能，即使是同一种材料经不同工艺处理后得到不同的组织结构时，则具有不同的性能（例如：同一种钢淬火后得到的马氏体硬，而退火后得到珠光体软）。有机化合物中同分异构体的性能也各不相同。

### 2. 微观组织结构控制

在我们认识了材料的组织结构与性能之间的关系及显微组织结构形成的条件与过程机理的基础上，我们则可以通过一定的方法控制其显微组织形成条件，使其形成预期的组织结构，从而具有所希望的性能。例如：在加工齿轮时，先将钢材进行退火处理，使其硬度降低，以满足容易车、铣等加工工艺性能要求；加工好后再进行渗碳淬火处理，使其强度、硬度提高，以满足耐磨损等使用性能要求。

## 二、显微组织结构的内容

材料的显微组织结构所涉及的内容大致如下：①显微化学成分（不同相的成分，基体与析出相的成分，偏析等）；②晶体结构与晶体缺陷（面心立方、体心立方、位错、层错等）；③晶粒大小与形态（等轴晶、柱状晶、枝晶等）；④相的成分、结构、形态、含量及分布（球、片、棒、沿晶界聚集或均匀分布等）；⑤界面（表面、相界与晶界）；⑥位向关系（惯习面、孪生面、新相与母相）；⑦夹杂物；⑧内应力（喷丸表面，焊缝热影响区等）。

## 三、传统的显微组织结构与成分分析测试方法

### 1. 光学显微镜

光学显微镜是最常用的也是最简单的观察材料显微组织的工具。它能直观地反映材料样品的微观组织形态（如晶粒大小，珠光体还是马氏体，焊接热影响区的组织形态，铸造组织的晶粒形态等）。但由于其分辨率低（约 200nm）和放大倍率低（约 1000 倍），因此只能观察到 100nm 尺寸级别的组织结构，而对于更小的组织形态与单元（如位错，原子排列等）则无能为力。同时由于光学

显微镜只能观察表面形态而不能观察材料内部的组织结构，更不能对所观察的显微组织进行同位微区成分分析，而目前材料研究中的显微组织结构分析已深入到原子的尺度，因此光学显微镜已远远满足不了当前材料研究的需要。

## 2. 化学分析

采用化学分析方法测定钢的成分只能给出一块试样的平均成分（所含每种元素的平均含量），并可以达到很高的精度，但不能给出所含元素分布情况（如偏析，同一元素在不同相中的含量不同等）。光谱分析给出的结果也是样品的平均成分。而实际上元素在钢中的分布不是绝对均匀的，即在微观上是不均匀的。恰恰是这种微区成分的不均匀性造成了显微组织结构的不均匀性，以致带来微观区域性能的不均匀性，这种不均匀性对材料的宏观性能有重要的影响作用。例如在淬火钢中，未溶碳化物附近的高碳区形成硬脆的片状马氏体，而含碳量较低的区域则形成强而韧的板条马氏体。片状马氏体在承载时往往易形成脆性裂纹源，并逐渐扩展而造成断裂。

## 四、X 射线衍射与电子显微镜

### 1. X 射线衍射（XRD, X-Ray Diffraction）

XRD 是利用 X 射线在晶体中的衍射现象来分析材料的晶体结构、晶格参数、晶体缺陷（位错等）、不同结构相的含量及内应力的方法。这种方法是建立在一定晶体结构模型基础上的间接方法。即根据与晶体样品产生衍射后的 X 射线信号的特征去分析计算出样品的晶体结构与晶格参数，并可以达到很高的精度。然而由于它不是像显微镜那样直观可见的观察，因此也无法把形貌观察与晶体结构分析微观同位地结合起来。由于 X 射线聚焦的困难，所能分析样品的最小区域（光斑）在毫米数量级，因此对微米及纳米级的微观区域进行单独选择性分析也是无能为力的。

### 2. 电子显微镜（EM, Electron Microscope）

EM 是用高能电子束作光源，用磁场作透镜制造的具有高分辨率和高放大倍数的电子光学显微镜。

1) 透射电子显微镜（TEM, Transmission Electron Microscope）。TEM 是采用透过薄膜样品的电子束成像来显示样品内部组织形态与结构的。因此它可以在观察样品显微组织形态的同时，对所观察的区域进行晶体结构鉴定（同位分析）。其分辨率可达  $10^{-1}\text{nm}$ ，放大倍数可达  $10^6$  倍。

2) 扫描电子显微镜（SEM, Scanning Electron Microscope）。SEM 是利用电子束在样品表面扫描激发出来代表样品表面特征的信号成像的。最常用来观察样品表面形貌（断口等）。分辨率可达到  $1\text{nm}$ ，放大倍数可达  $2 \times 10^5$  倍。还可以观察样品表面的成分分布情况。

3) 电子探针显微分析（EPMA, Electron Probe Micro-Analysis）。EPMA 是利

用聚焦得很细的电子束打在样品的微观区域，激发出样品该区域的特征 X 射线，分析其 X 射线的波长和强度来确定样品微观区域的化学成分。将扫描电镜与电子探针结合起来，则可以在观察微观形貌的同时对该微观区域进行化学成分同位分析。

### 五、本课程内容及要求

#### 1. 内容

本课程主要讲授 X 射线衍射分析的基本原理、实验方法及应用，透射电镜、扫描电镜、电子探针显微分析的基本原理与方法及应用。

#### 2. 要求

掌握基本原理、了解常用的实验方法，在实际工作中能正确地选用本课程中介绍的实验方法，并能与专门从事 X 射线衍射与电子显微分析工作的人员共同制定试验方案与分析试验结果。



## 第一篇

# 材料 X 射线衍射分析

---

- 第一章 X 射线物理学基础
- 第二章 X 射线衍射方向
- 第三章 X 射线衍射强度
- 第四章 多晶体分析方法
- 第五章 物相分析及点阵参数精确测定
- 第六章 宏观残余应力的测定
- 第七章 多晶体织构的测定

1



# 第一章 X 射线物理学基础

1895 年德国物理学家伦琴 (R ontgen W.C) 在研究阴极射线时发现了一种新型的辐射, 它们是肉眼看不见的, 但可使照相底片感光, 并有很强的穿透力, 由于当时尚不了解这种辐射的性质, 故称其为 X 射线。而今, X 射线的性质、它与物质相互作用的基本原理已被深入研究, 并在科学研究、医疗与技术工程上获得广泛应用, 相应的设备和方法也在不断的发展中。

## 第一节 X 射线的性质

X 射线是一种波长很短的电磁波, 这是 1912 年由劳埃 (Lane M.von) 指导下的著名衍射实验所证实的。晶体衍射实验的成功, 还揭示了物质内部原子规则排列的特征。在电磁波谱上, X 射线处于紫外线与  $\gamma$  射线之间 (见图 1-1), 测量其波长的单位是纳米 (nm,  $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ )。X 射线的波长在约  $0.01 \sim 10\text{nm}$  范围内, 用于衍射分析的 X 射线波长范围为  $0.05 \sim 0.25\text{nm}$ 。本质为电磁波的 X 射线, 其磁场分量在与物质的相互作用中效应很弱, 所以只考虑它的电场分量  $A$ 。一束沿  $y$  轴方向传播的波长为  $\lambda$  的 X 射线波方程如下:

$$A = A_0 \cos 2\pi \left( \frac{y}{\lambda} - \nu t \right) \quad (1-1)$$

式中,  $A_0$  为电场强度振幅;  $\nu$  为频率 ( $c/\lambda$ );  $c$  为光速;  $t$  为时间。若以  $\phi$  表示其相位, 即  $\phi = 2\pi \frac{y}{\lambda}$ , 令  $\omega = 2\pi\nu$ , 则上式可写成

$$A = A_0 \cos(\phi - \omega t) \quad (1-1a)$$

其指数式 
$$A = A_0 e^{i(\phi - \omega t)} \quad (1-1b)$$

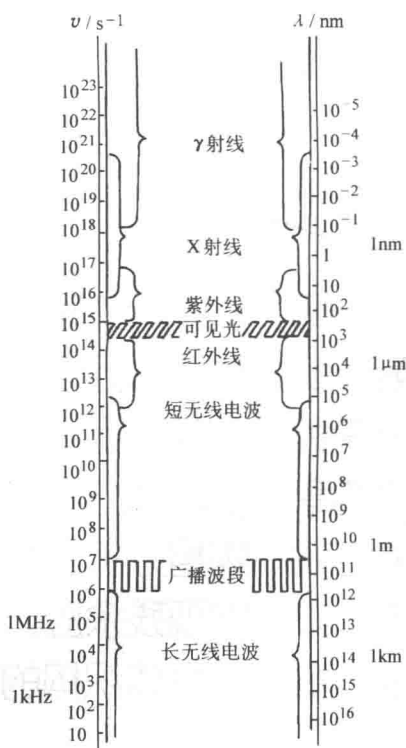


图 1-1 电磁波谱