

无机非金属材料专业面向工业过程教材

李晓生 李成海 林蔚 刘剑虹 编

无机非金属材料 物相分析与研究方法

WUJI FEIJINSHU CAILIAO
WUXIANG FENXI YU
YANJIU FANGFA ■
■
■

中国建材工业出版社

无机非金属材料专业面向工业过程教材

无机非金属材料 物相分析与研究方法

李晓生 李成海 林蔚 刘剑虹 编

中国建材工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机非金属材料物相分析与研究方法/李晓生等编.
北京:中国建材工业出版社,2008.8

无机非金属材料专业面向工业过程教材

ISBN 978-7-80227-443-3

I. 无… II. 李… III. 无机材料:非金属材料—相分析—
教材 IV. TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 123137 号

内 容 简 介

无机非金属材料物相分析与研究方法是一门技术性、实验性较强的课程。它是在具备物理学、材料基础知识之后开设的一门重要的专业基础课。它要掌握结晶学和材料的各种测试方法,了解各种测试仪器的基本原理、仪器结构、仪器工作原理、图谱分析解译等方法,并学会物相分析测试技术在材料研究中的应用。

本书是关于无机材料物相显微形貌特征研究及物相分析的教程。内容主要包括:晶体光学基础、晶体的研究方法、矿物岩相简介、硅酸盐制品物相分析、红外、X 射线、电镜及热分析方法。全书共分为三大部分:基础理论、无机材料岩相学的研究方法和无机材料显微结构分析。分别对结晶学、矿物岩相学、晶体光学等相关知识作了简要叙述,系统地介绍了晶体光学基础知识、光学显微镜鉴定矿物的基本原理和方法,耐火材料、水泥熟料、陶瓷等工艺产品的矿物组成和显微结构特征及其与生产工艺条件、产品性能的关系等内容。

无机非金属材料物相分析与研究方法

李晓生 李成海 林 蔚 刘剑虹 编

出版发行:中国建材工业出版社

地 址:北京市西城区车公庄大街 6 号

邮 编:100044

经 销:全国各地新华书店

印 刷:北京密云红光印刷厂

开 本:787mm×1092mm 1/16

印 张:21.25

字 数:527 千字

版 次:2008 年 8 月第 1 版

印 次:2008 年 8 月第 1 次

书 号:ISBN 978-7-80227-443-3

定 价:38.00 元

本社网址:www.jcbs.com.cn

本书如出现印装质量问题,由我社发行部负责调换。联系电话:(010) 88386906

前 言

《无机非金属材料物相分析与研究方法》是研究无机固体材料及制品的专业技术基础教材。内容主要包括矿物岩相学简介、晶体光学基础、偏光显微镜下晶体的光学性质、反光显微镜下研究晶体的方法、X射线物相分析、红外光谱分析仪及其他测试方法。

物相分析是研究无机固体材料及制品的专业技术。通过本书的学习,将使读者了解和掌握几何结晶学、矿物学、晶体光学基础知识,熟知偏光显微镜和反光显微镜的结构,了解各种材料物相分析原理。

本书首先介绍了物相分析的 optical 基础。从显微镜的构造原理入手,重点介绍了反光显微镜和偏光显微镜下的晶体研究方法,包括晶体的光学性质,物相颗粒大小及含量的测定,薄片样品制备及物相鉴定。本书概括介绍了各种常用无机材料结构与性能测试分析仪器的工作原理;阐述了热分析、红外光谱分析、X射线物相分析的基本方法,及在水泥、玻璃、陶瓷和耐火材料物相分析中的应用。

书中还介绍了常用无机材料结构与性能测试仪器的使用方法。通过这部分内容的学习,将使读者系统了解分析仪器的结构、用途及发展趋势,了解近代测试方法等相关内容,对无机材料结构与性能测试方法有初步认识,并掌握样品的制备,明确参数的选择、数据和曲线的处理,以及各种影响因素与结果分析,同时能正确使用光学显微镜等仪器对无机材料的显微结构进行物相分析操作。

本书第1章晶体学基础,由佳木斯大学李成海编写,齐齐哈尔大学林蔚参与了晶体光学部分的编写。第2章偏光显微镜分析与第3章反光显微镜下研究晶体的方法,由齐齐哈尔大学林蔚编写。第4章矿物岩相与第5章陶瓷类材料岩相分析,由佳木斯大学李成海编写。第6章硅酸盐水泥熟料的岩相分析,由齐齐哈尔大学赵家林、张循海、巴学巍编写。第7章红外光谱分析,由齐齐哈尔大学刘剑虹编写。第8章X射线衍射分析技术、第9章热分析与第10章电子显微分析,由齐齐哈尔大学李晓生编写。全书最后的统编由刘剑虹负责。

本书涉及内容的实验性较强,通过本书的学习,将使读者学会实用测试的技巧,掌握物相分析实验操作技能,提高动手能力和分析问题及解决问题的能力;同时加深对无机非金属材料

材料基本概念和有关理论的了解。

通过本书的学习,将使读者充分理解硅酸盐工程材料物相分析的重要性,明确无机材料所用的原料、配方、生产工艺等对制品显微结构的影响,并掌握它们与无机材料制品的质量、技术性能,在使用过程中的变化以及相互之间的关系等问题,为今后从事相关的专业工作打下良好的基础。

编者

2008年6月

目 录

第1章 晶体学基础	1
1.1 几何结晶学	1
1.2 晶体的光学特性	44
第2章 偏光显微镜分析	57
2.1 偏振光	57
2.2 偏光显微镜	57
2.3 单偏光镜下晶体的光学性质	65
2.4 正交偏光镜间晶体的光学性质	77
2.5 锥光镜下的晶体光学性质	100
2.6 油浸法	117
2.7 矿物颗粒大小及含量的测定	125
2.8 透明矿物薄片系统鉴定步骤	128
2.9 显微摄影技术与图像分析技术	131
第3章 反光显微镜下研究晶体的方法	135
3.1 反光显微镜的主要构造	135
3.2 反光显微镜下观察试样的制备	138
3.3 反射光下的观察	144
3.4 偏振光的反射原理	146
3.5 反光显微分析应用举例	148
第4章 矿物岩相	150
4.1 矿物	150
4.2 矿物的分类与命名	163
4.3 岩石与岩相	166
第5章 陶瓷类材料岩相分析	176
5.1 普通陶瓷材料的相结构	176
5.2 耐火材料岩相分析	185
5.3 玻璃岩相分析	188
5.4 典型陶瓷材料的显微组织	191

第6章 硅酸盐水泥熟料的岩相分析	197
6.1 硅酸盐水泥熟料的矿物组成	197
6.2 硅酸盐水泥熟料的岩相形态	197
第7章 红外光谱分析	203
7.1 红外光谱分析原理	203
7.2 红外光谱在无机材料中的应用	214
7.3 拉曼光谱	220
第8章 X射线衍射分析技术	224
8.1 X射线物理基础	224
8.2 X射线的衍射原理	247
8.3 晶体对X射线衍射的基本方法	254
8.4 X射线物相定性分析	269
第9章 热分析	275
9.1 概述	275
9.2 差热分析(DTA)	277
9.3 热重分析(TG)	295
第10章 电子显微分析	303
10.1 概述	303
10.2 透射电镜(TEM)	310
10.3 扫描电镜(SEM)	322
参考文献	332

第 1 章 晶体学基础

1.1 几何结晶学

晶体是物质存在的一种最基本的形式。自然界中绝大多数的固态物质是晶体，在自然界中，除了常被我们误以为是晶体的玻璃、松香、琥珀、珍珠等特殊物质之外，我们身边的固体物质几乎都是晶体。晶体离我们并不遥远，它就在我们的日常生活中，例如约百分之九十的无机单质在常温下是晶体，无机化合物中大多数也是以晶体形式存在的。生活中常见的砂糖、碱是晶体，我们吃的盐是氯化钠的结晶，味精是谷氨酸钠的结晶。动物身体上的牙齿、骨骼是晶体，作为工业原料的岩石、矿物是晶体，各种金属及合金制品属于晶体，就连地上的泥土、砂石大多也都是晶体。

1.1.1 晶体及其基本性质

(1) 晶体的概念

人们对晶体的认识，是从观察外部形态开始的。在自然界中存在的许多不同类型的天然物质很多是通过结晶形成的，这些天然物质往往有一定的规则外形，如冰、食盐、石英（图 1-1）、白云石等。最初人们就直观地把这种天然的、具有规则几何外形的物质称为晶体。显然，这种认识并没有揭示晶体的本质特点，例如将规则外形的晶体破碎，可以获得各种形状的颗粒，其外形被破坏，但其结构与性质没有变化。因此多面体外形并不是晶体的实质，仅是晶体内部某些本质因素在外形上的一种表现。

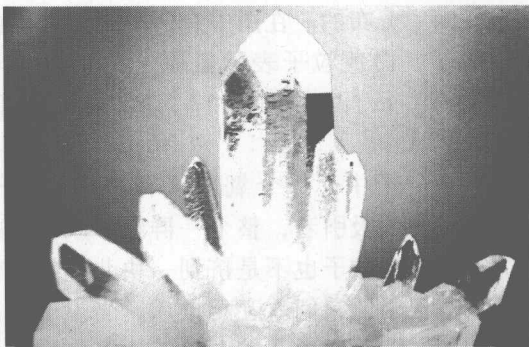


图 1-1 石英结晶

晶体就是晶莹闪亮的物体吗？如果说下列物质中，只有一种是晶体，那么在玻璃、珍珠和冰雪中，你会选择哪一个呢？正确的答案是“冰雪”。冬天窗户玻璃上的冰花和天上飘下的雪花都是水的结晶。可以这样说：熠熠闪光的不一定是晶体，朴实无华、不能闪光的未必就不是晶体。那么究竟什么是晶体的本质特征呢？

虽然晶体一般是固体形态，但非晶态物质也称作无定形固体。为了实质性地回答固体会出现规则外形的问题，必须深入到物质的内部结构中，对物质的构成有进一步的了解，这就是晶体的结构分析。

物质的各种宏观表象由其内在的微观结构所决定。探索物质结构与表象之间的关系，是凝聚态物理、结构化学、材料科学、分子生物学等许多学科的一个重要研究内容。晶体的结

构分析与上述众多学科有着密切的联系，是在原子层面上测定固态物质微观结构的主要手段。

说到晶体，还得从结晶谈起。众所周知，物质有三种聚集形态：气体、液体和固体。所有这些物质都是由原子或分子构成的，构成物质的这些小小的粒子，当彼此略微离开时相互吸引，当彼此过于挤紧时又互相排斥。

为了说明物质的微观结构尺度，我们选择一滴直径为6mm的水滴，用放大2000倍的光学显微镜观察，此时这滴水将被放大到相当于直径12m左右的大小，但即使我们仔细地观察，也只能见到光滑的、连续的水面，而看不到任何其他东西。

假设我们在第一次放大的基础上，能够进一步把水滴再放大2000倍，这时水滴直径已放大到足有24km那样大了。此时我们已更接近地观察水这种物质的细微构成，将会看到其中充满了某种不再具有光滑外表的东西，像是从远处看过去挤在广场上的人群。

为了能更清楚地看出挤满的究竟是什么东西，我们再把它放大250倍，这时的水滴已经被放大了10亿倍，我们看到的图像将是类似于如图1-2所示的情况。

图1-2是放大了10亿倍的水滴的示意图，这相当把网球放大到地球的大小，那么网球中的原子就差不多能达到原来的网球那样大。为了简便起见，示意图中把原子都画成二维的排列，实际上它们当然是在三维空间中分布的。在图中有两类圆点，黑色粒子表示氧原子，白色粒子表示氢原子，原子的半径约为 $1 \sim 2 \times 10^{-8} \text{cm}$ ， 10^{-8}cm 为 $1\text{\AA}$ ，所以我们说原子的半径为 $1 \sim 2\text{\AA}$ 。

在水分子中，每个氧原子有两个氢原子和它连接，它们彼此吸引着，整个一群粒子胶合在一起。另一方面，这些粒子也不是挤到一块儿，如果你把两个粒子挤得很紧，它们就互相排斥。当温度升高时，原子之间的空隙也增大。如果我们加热水滴，加热到分子间的引力不足以将彼此拉住，它们就会飞散开来形成水蒸气，图1-3是一幅水蒸气的示意图。与水的示意图相比，在水蒸气的情况下，我们可以更清楚地看到水这种物质所特有的分子结构。两个氢原子中心与氧原子中心线之间的夹角接近 120° ，氢原子中心与氧原子中心之间的距离是 $0.957\text{\AA}$ ，这样看来，我们对水分子的结构应该是了解得很清楚了。

现在降低水滴的温度，这时水分子互相靠近，连接成一种新的形式，液体的水将结成固体的冰。

图1-4表示在冰点温度以下水会出现结冰的情况，这是冰晶的结构示意图。虽然这个冰晶的图像只是二维的，但是它在定性上是正确的，图中每一个原子都有它的确定位置，而且排列的位置具有某种规则。

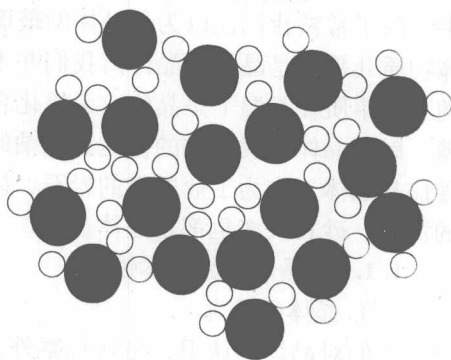


图1-2 水放大10亿倍的示意图

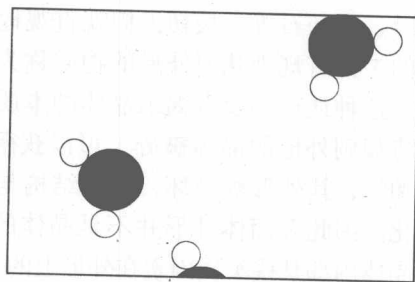


图1-3 水蒸气示意图

如果我们用某种方式使物质中的所有原子处在相互紧密联系的结构中，那么由于这种互相连接的结构很牢固，所有的原子就会表现出固体的性质，此时物体的各个部分都会保持在一个相对的位置上。

对比图 1-2 和图 1-4 还可以看出为什么水结成冰时体积会增大。在这里给出的冰的晶体结构图中出现了许多有规律的“孔洞”，这会使冰的结构比水的结构占有更大的体积，这就从结构上说明了水结成冰后体积膨胀的反常物理现象。

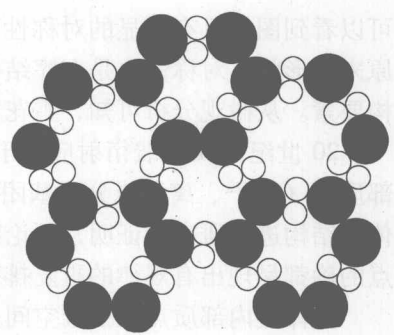


图 1-4 冰的微观结构图像

现在我们得出了固体与液体的本质差别：固体中的原子始终处于特定的位置上，而液体中的原子是可以随意移动的。固体中的原子都按某种规则排列，使排列有章可循。每个原子即使在较长的距离上，它们的位置也不能随意改变。位于一端的原子与另一端的原子相比，虽然相距千百万个原子，它们的排列仍具有相似的规律性，这种排列方式称为晶体排列。晶体内部原子的排列十分整齐，外形通常呈现规则的几何形状，如果把晶体中任意一个原子沿某一方向平移一定的距离，必能找到一个同样的原子（图 1-5）。

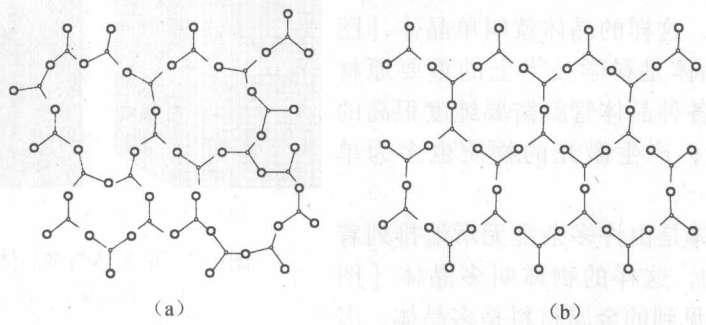


图 1-5 晶体与非晶体原子排列的差异
(a) 非晶体；(b) 晶体

根据固体的内部构造特点，我们把固体物质分为晶体、非晶体和准晶体三大类型。不同类型物质结构特征的区别主要表现在内部原子排列上，组成晶体物质的原子、分子或离子具有规律、周期性的排列。而玻璃、珍珠、沥青、塑料等非晶体，其内部原子虽然处于特定的位置上，但排列仍然是杂乱无章的，从这一点上看，非晶体的结构特征更接近于液体。1984 年，以色列科学家薛特曼（D. Shechtman）等人在急冷凝固的铝锰合金中发现了具有五重旋转对称但并没有无平移周期性的合金相，这种无平移周期性但有位置序的晶体被称为准晶体。准晶体内部的原子排列既不同于晶体，也不同于非晶体。其结构偏离了晶体的三维周期性，又不像非晶态物质那样的近距无序，而是某种近距有序的结构。

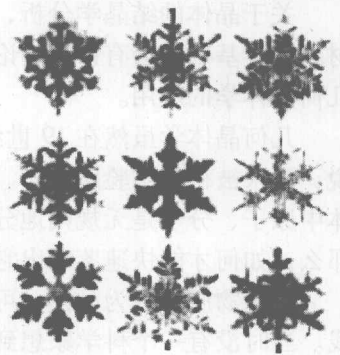


图 1-6 雪的冰晶花样

图 1-6 为雪的冰晶花样，这里包括了冰晶的许多特征，

可以看到图形具有明显的对称性,如果把画面绕一根垂直轴转动 120° 的话,它仍然会回到原来的形状,对称性也是有序结构的特征之一,在冰晶的结构里存在着一种六边形的对称结构要素。从微观分析可知,雪花具有六边形外表的本质原因是结晶过程中原子的有序排列。

20 世纪初 X 射线衍射应用于晶体构造的研究,发现一切晶体无论其外形如何,它的内部质点(原子、离子或分子基团)在三维空间都是做有规律的排列。通过利用 X 射线对晶体的结构进行研究后证明,不论物质的外形是否规则,对于同一种晶体来说,其结构中的质点的确都呈现出有规律的重复排列。因此我们就可以给晶体下这样一个定义:

晶体是内部质点在三维空间呈周期性重复排列的固体,或者说,晶体是具有三维空间规则构造的固体。晶体的规则几何外形是其内部质点规则排列的反映,整个晶体就是由很小的有规则形状的对称要素堆砌起来的。所有的晶体都具有这个特点。

晶体的分类在几何晶体学上和在结晶学上是不同的。在结晶学中,是根据组成晶体的微粒的种类及微粒之间相互作用力的性质对晶体进行划分,按照内部质点间作用力性质的不同,晶体可分为离子晶体、原子晶体、分子晶体、金属晶体四大类型晶体,如食盐、金刚石、干冰和各种金属等。

在实际中还存在混合型晶体,同一晶体也有单晶体和多晶体的区别。如果一个物体就是一个完整的晶体,这样的晶体就叫单晶体 [图 1-7 (a)]。单晶体是科学技术上的重要原材料。例如,制造各种晶体管就需要纯度很高的单晶硅或单晶锗;产生激光的物质也多为单晶体。

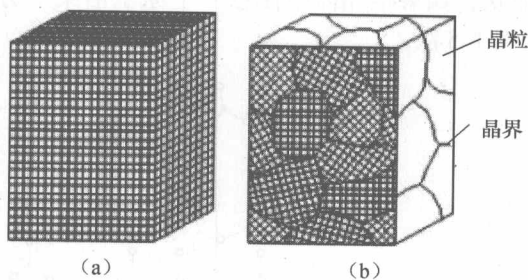


图 1-7 单晶体与多晶体结构示意图

(a) 单晶体; (b) 多晶体

如果整个物体是由许多杂乱无章地排列着的小晶体组成的,这样的物体叫多晶体 [图 1-7 (b)]。平常见到的金属材料是多晶体,多

数的固体晶体都属于多晶体,多晶体是由单晶体组成的,这种组成方式没有规则,在多晶体中虽然每个单晶体仍保持原来的特性,但每个单晶体的取向不同。因此,多晶体除有固定的熔点外,其他宏观物理特性就不再存在,多晶体既没有规则的几何形状,也不显示各向异性。

关于晶体的结晶学分析,离子晶体和金属晶体的结构研究,以及有关的共价键理论,在材料科学基础中会有详细的论述。本书主要介绍几何晶体学,其主要内容是空间点阵理论和几何晶体学的应用。

几何晶体学虽然在 19 世纪末已成为系统的学说,但直到 1912 年以前它还仅仅是一种假说,尚未被科学实验所证实。它的抽象理论当时并未引起人们的注意,还有不少人认为在晶体中原子、分子是无规则地分布的。仅从外观上,用肉眼很难区分晶体、非晶体与准晶体。那么,如何才能快速鉴定出它们呢?最常用的方法是 X 射线衍射技术。

固态物质是否为晶体,可由 X 射线衍射图谱予以鉴定和区分。1895 年伦琴发现了 X 射线。当时没有一个科学家想到要把 X 射线和几何晶体学这两件几乎同时出现的重大科学成就联系起来。人们没有料到,在晶体学、物理学和化学这三个不同学科领域的接合部,一个新的重大突破正在酝酿之中。1912 年,德国科学家劳厄 (Laue) 用晶体作光栅,使 X 射线

产生衍射，证明了晶体内部质点是有序排列的，后来英国科学家布拉格父子（W. H. Bragg 和 W. L. Bragg）用各种各样的晶体做了大量的衍射实验，揭示了一切晶体皆具有格子构造的秘密，进而揭示了晶体的本质。用 X 射线对固体进行结构分析，你很快就会发现和理解晶体、非晶体、准晶体是截然不同的三类固体。

根据已知的原子量、分子量、阿伏伽德罗常数和晶体的密度等，可以估计出晶体中一个原子或分子所占空间的体积及粒子间的距离。当劳厄发现 X 射线的波长和晶体中原子间距二者数量级相同之后，他产生了一个非常重要的思想：如果 X 射线确实是一种电磁波，如果晶体确实如几何晶体学所揭示的具有空间点阵结构那样，那么，正如可见光通过光栅时要发生衍射现象一样，X 射线通过晶体时也将发生衍射现象，晶体可作为 X 射线的天然的立体衍射光栅。于是，弗里德里希和克尼平在 1912 年 4 月 21 日以五水合硫酸铜晶体为光栅进行了劳厄推测的衍射实验，得到了第一张 X 射线衍射图。接着劳厄等人又以硫化锌、铜、氯化钠、黄铁矿、萤石和氧化亚铜等立方晶体进行实验，都得到了衍射图。于是，晶体 X 射线衍射效应被发现了。

这一重大发现一举解决了三大问题，开辟了两个重要研究领域。第一，它证实了 X 射线是一种波长很短的电磁波，可以利用晶体来研究 X 射线的性质，从而建立了 X 射线光谱学。1913 年由此建立了莫斯莱定律，对原子结构理论的发展起到了有力的推动作用。第二，它证实了几何晶体学提出的空间点阵假说，晶体内部的原子、离子、分子等确实是作规则的周期性排列，使这一假说发展为科学理论。第三，它使人们可利用 X 射线晶体衍射效应来研究晶体的结构，根据衍射方向可确定晶胞的形式和大小，根据衍射强度可确定晶胞中原子、离子、分子的分布位置，这就导致了一种在原子和分子水平上研究化学物质结构的重要实验方法——X 射线结构分析，即 X 射线晶体学的诞生。这门新科学后来对化学的各分支以及材料学、生物学等都产生了深远的影响。

劳厄发现了 X 射线衍射，布拉格父子建立了用 X 射线衍射方法测定晶体结构的实验手段和理论基础，这使人类得以定量地观测原子在晶体中的位置。晶体结构分析最初用于一些简单的无机化合物。例如，对碱金属卤化物结构的研究导致原子半径概念的提出。不久又将晶体结构分析应用于研究硅酸盐以及金属和合金。硅酸盐晶体结构分析的工作为硅酸盐结构化学提供了最早的实验基础，而有关金属和合金的工作则为物理冶金、金属物理以及相平衡图的研究推上了一个新的台阶，使有关工作深入到了原子的层次。

X 射线晶体学和几何晶体学对材料分析技术的发展起了很大作用。它们的重要性可概括为以下三点：

- 1) 晶体学是现代材料结构学的一个十分重要的基本组成部分。物质的化学性质是由结构决定的，所以物质结构是研究和解决许多材料学问题的指南。
- 2) 由于晶体内的粒子排列得很有规则，所以晶态是测定物质结构的最切实易行的状态，分子结构的实际知识（如键长、键角数据）的主要来源是晶体结构。很多化合物和材料只存在于晶态中，并在晶态中被应用。
- 3) 晶体学是固体科学和材料科学的基石。固体科学要在晶体科学所阐明的理想晶体结构的基础上，着重研究偏离理想晶态的各种“缺陷”，这些“缺陷”是各种结构敏感性能（如导电、扩散、强度及反应性能等）的关键因素。

材料之所以日新月异并形成材料科学，相当大的程度上得力于晶体在原子水平上的结构

理论所提供的观点和知识。

(2) 晶体的表观特征

从外部特征描述,晶体是天然的具有整齐规则几何外形、固定熔点和各向异性的固态物质,而无定形固体不具有上述特点。

1) 晶体有整齐、规则的几何外形。例如,只要结晶条件良好,就可以看出白云石(图 1-8)、石英、明矾等物质分别具有立方体、六角柱体和八面体的几何外形。这是晶体内微粒的排布具有空间点阵结构在晶体外形上的表现。晶体的外表平面称为晶面,两晶面相交直线称为晶棱,晶棱汇聚的点称为角顶。

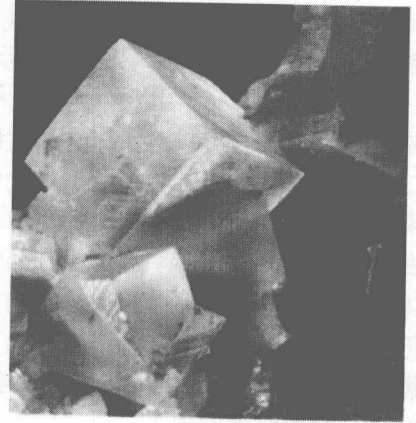


图 1-8 白云石的结晶特征

2) 晶体具有各向异性。一种性质在晶体的不同方向上大小有差异,这叫作各向异性。晶体的力学性质、光学性质、热和电的传导性质都表现出各向异性。例如,石墨晶体在平行于石墨层方向上的导电率比垂直于石墨层方向上的导电率大 1 万倍;云母片沿某一平面的方向容易撕成薄片等。这是由于在晶体内不同方向上微粒排列的周期长短不同,而微粒间距离的长短又直接影响它们相互作用力的大小和性质。

非晶质体是内部质点在三维空间无规律排列的固体。因为不具格子构造,在外形上,非晶质体都不能自发地长成规则的几何多面体,而成为无规则形状的无定形体。非晶质体的结构决定了其性质,从内部结构来看非晶质体中的质点分布无任何规律可循,只具有统计均匀性,其性质在不同方向上是同一的,表现为各向同性的性质。

3) 由于物质内部原子排列的明显差异,导致了晶体与非晶体物质物理化学性质的巨大差异。在相同的热力学条件下,具有相同的化学成分的晶体与非晶体比较,晶体是最稳定的。这是因为晶体的内能最小,内部质点在一定位置上振动保持格子的平衡,晶体总是处于最稳定状态。在一定压力下,晶体有固定的熔点,当温度高到某一温度便立即熔化,其原因是由于晶体的每一个微观部分都是等同的,都在同一温度下被微粒的热运动所瓦解[图 1-9 (a)]。

而在非晶体中,微粒间的作用力有的大的有的小,极不均匀,所以玻璃及其他非晶体则没有固定的熔点。非晶质体的重要性质是加热时逐渐软化,熔点不固定,从软化到熔化是一个较大的温度范围[图 1-9 (b)]。

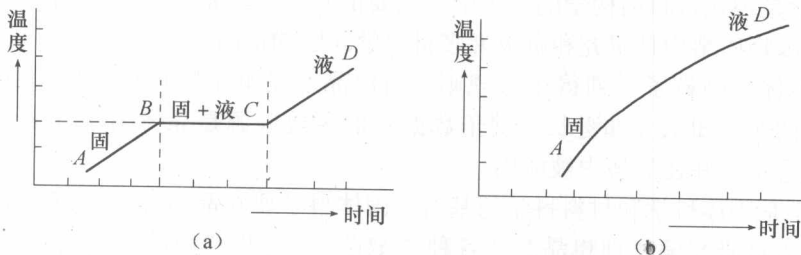


图 1-9 晶体和非晶体加热曲线的差别

(a) 晶体的加热曲线; (b) 非晶体的加热曲线

(3) 晶体的基本性质

晶体的基本性质是指一切晶体所共有的性质，它是由晶体的格子构造所决定的。简述如下：

1) 自限性

自限性也叫自范性，是指晶体在适当条件下，可以自发地形成规则的几何多面体的性质。

2) 均一性

均一性又称作结晶均一性，是指同一晶体的各个不同部分具有相同的性质。因为晶体是具有格子构造的固体，在晶体的各个不同部分质点的分布与排列都是一样的，所以决定了晶体的均一性。

3) 异向性

异向性又称各向异性，是晶体的性质因方向不同而有差异的特性。这是由于晶体在不同的方向上质点的排列方式不同而决定的。如蓝晶石在不同的方向上硬度不同。在AA方向上， $H=4.5$ ，小刀就可刻动。在BB方向上， $H=6.5$ ，小刀不能刻动（图1-10）。

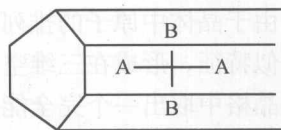


图1-10 蓝晶石硬度的各向异性

4) 对称性

对称性是指晶体中相等的晶面、晶棱、角顶以及晶体的物理化学性质在不同方向或位置上有规律地重复出现。晶体的宏观对称性是由晶体内部格子构造的对称性所决定的。

5) 稳定性

在相同的热力学条件下，晶体与同种化学成分相同的非晶体、液体、气体相比较，其内能最小。物体的内能包括动能与势能，热力学条件相同的情况下，可用来比较内能的只有势能，而势能取决于质点间的距离与排列。晶体内部质点的有规律排列，是质点间引力与斥力达到平衡的结果，质点间距的变化必然会引起势能增加，因此晶体处于内能最小状态。同种温度的非晶质体要变为晶体，必须要放出结晶热才能实现其转变过程，也证明了这一点。

1.1.2 晶体结构的表述

晶体是在结晶过程中形成的有规则特征的固体。或者说，晶体是具有特定构造的固体。在晶体内部，分子、原子、离子等质点在结晶过程中均呈规则性地重复排列，构成了三维空间的周期性结构。所有晶体在结构上具有共同的格子构造特征。晶体所呈现的有规则的几何外形与其内部格子构造相关，是规则排列微粒的外部宏观反映。

(1) 空间点阵

一切晶体，不论其外形如何，它的内部质点（原子、离子、离子团或分子）都是有规律排列的，即晶体内部相同质点在三维空间均呈周期性重复，构成了空间点阵格子构造。一切晶体都具有格子构造，寻找其格子构造的规律便引出空间点阵的概念。在非晶体中，微粒的排列没有规则，不存在空间点阵结构。

19世纪40年代，弗兰根海姆（Frankenheim, M. L. 1801—1869）和布拉菲（Auguste Bravais 1811—1863）发展前人的工作，奠定了晶体结构空间点阵理论，即空间格子理论的基础。弗兰根海姆首先提出晶体内部结构应以点为单位，这些点在三维空间呈周期

性的重复排列。他于1842年推出了15种可能的空间点阵形式。其后，布拉菲明确地提出了空间格子理论。他认为晶体内物质微粒的质心分布在空间格子的平行六面体单位的顶角、面心或体心上，从而在三维空间作周期性的重复排列。布拉菲于1848年指出，弗兰根海姆的15种空间点阵形式中有两种实质上是相同的，由此确定了空间点阵的14种形式。

应用X射线研究晶体内部结构的大量实验证明，一切晶体在结构上不同于非晶体的本质特征是组成晶体的微粒在三维空间中有规则的排列，晶体在结构上具有周期性。所谓结构的周期性，是指同一种微粒在空间排列上每隔一定距离重复出现。换句话说，在任意方向，排在一条直线上的相邻两种微粒之间的距离都相等，这个距离称为周期。组成晶体的结构粒子（离子、原子、分子等）在空间有规则地排列在一定的位置上。

1) 晶格的概念

由于晶体中原子的排列是有规律的，连接三维空间的相当点具有性质或环境及方位相同的相似特征，形成在三维空间的规则排列。这种规则排列都可以找到最小的相似模型，即可以从晶格中取出一个完全能够表达整体结构的最小单元，这个最小单元可称之为基元。

如果知道了晶体基元的原子种类、数目及排列情况以及该晶体的空间点阵，这个晶体的结构也就完全确定了。换句话说，如果把基元放在空间点阵中每一个阵点的相同位置上，就可以得到该晶体结构的点群。这些点群有一定的几何形状，叫作晶格。排有结构粒子的那些点叫作晶格的结点。金刚石、石墨、食盐的晶体模型，实际上是它们的晶格模型。

为了描述晶体的结构，便于研究晶体结构的对称性，我们把晶体看成是没有缺陷的理想物体，将晶体中的原子、分子、离子、原子团等抽象为几何点，这些点代表原子（分子、离子或原子团）的中心，也可是彼此等同的原子群或分子群的中心，各点的周围环境相同。再用假想的线段将这些有代表性的抽象点连接起来，形成三维格子（图1-11）。

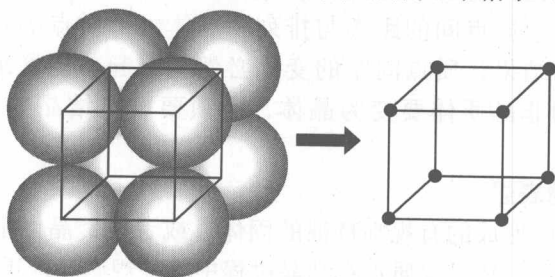


图1-11 晶体和点阵的关系示意图

过一点在不同方向取三根连接各点的直线作为三个坐标轴，用三组平行于坐标轴的直线将所有的点连接起来，则将空间点阵划成所谓空间格子。空间格子是晶体的结构在几何上的表现形式，利用空间格子我们就可以不考虑晶体的具体组成，而把注意力集中在晶体的空间结构上。这些几何点形成规则排列的空间结构，有时也称作“空间点阵”，这些点叫阵点。

判断一组点是否是点阵的最好的方法是利用平移矢量，当连接其中任意两个点的矢量通过平移后能够复原的一组点才是点阵。点阵是由无限个点组成的。在点阵中，可以用几组平行直线将晶体点阵中的阵点连接起来，形成空间格子就是“晶格”。

2) 晶格的导出

晶格是表示晶体内部结构中质点重复规律（相当点在三维空间作格子状排列）的几何图形。下面以食盐晶体格子为例，来说明空间格子的导出。

食盐是一种固体，也是一种晶体，并且是“食盐原子”的有规则的排列。图 1-12 是普通食盐——氯化钠晶体的三维结构图。

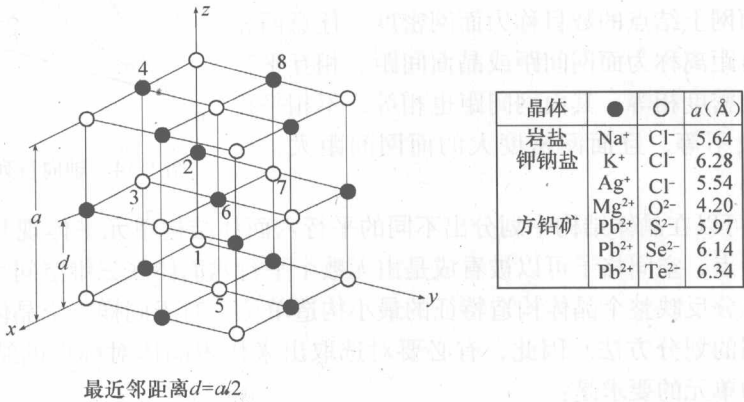


图 1-12 氯化钠晶体的立方结构

在固态氯化钠晶体中，所有的离子都由于电的作用而吸引在一起。很明显，在氯化钠中钠离子和氯离子只是以立方体的形式排列。在沿立方体三条棱边的方向上， Na^+ 之间及 Cl^- 之间均各自间隔 $5.64\text{\AA}$ ，沿两棱边交角的平分线方向各自均间隔 $3.978\text{\AA}$ 。这里没有一种把它们自然分成“食盐分子”的方式。物质的分子这个概念只是近似的，而且只是对某些种类的物质才有意义。

3) 空间格子与实际晶体的关系

空间格子只是一个几何图形，是从实际晶体内部结构中抽象出来的用以连接和表示晶体内部质点的相当点阵的集合架构，空间格子是在三维空间规律分布的无限几何架构图形。晶体内部的格子构造与空间格子的无限架构图形相一致。

(2) 空间点阵的要素

晶体的空间格子将晶体截分为一个个内容（组成粒子、粒子的排布、粒子间的作用力的性质等）完全等同的基本单位，空间格子中由六个两两平行且相等的面组成，空间格子的最小单位是一个平行六面体。空间格子仅是一个几何图形且为无限图形。空间格子中有下列几种要素存在：

1) 结点：结点是空间格子中的点，它们代表晶体结构中的相当点。在实际晶体中，结点的位置可为同种质点所占据，也可能是一种原子团的重心位置。因此，就其本质而言，它不代表任何质点，它们只有几何上的意义，为几何点。

2) 行列：点阵的结点在直线上的排列如图 1-13 所示。空间格子中任意两结点连接方向就是一条行列，行列中相邻两结点之间的距离称为该行列的结点间距。同方向行列上结点间距相等；不同方向的行列，其结点间距一般不等。

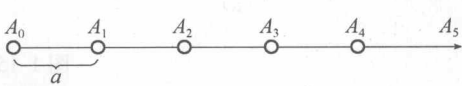


图 1-13 结点在直线上的排列成行列

3) 面网：晶体外形上表现为一定形状的几何多面体。组成某种几何多面体的平面称为晶面，结点在平面上的分布即构成面网。空间格子中任意两个相交的行列，或空间格子中不在同一行列上的三个结点可确定一个晶面面网（图 1-14）。

单位面积面网上结点的数目称为面网密度。任意两相邻面网间的垂直距离称为面网间距或晶面间距。相互平行的面网间的面网密度相等，其面网间距也相等，不相平行的面网间距一般不等，且面网密度大的面网间距大，反之，面网间距小。

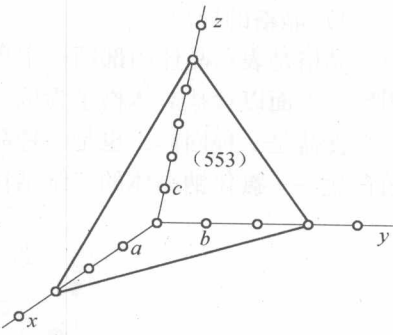


图 1-14 轴向行列和 (553) 面

4) 晶胞：可以在晶体结构中划分出不同的平行六面体结构单元来体现其对称性和晶体排列的周期性特点，空间格子可以被看成是由无数个平行六面体在三维空间无间隙地重复堆叠。晶胞是能充分反映整个晶体构造特征的最小构造单位。对于同样一个晶体结构，其结构单元可以有不同的划分方法。因此，有必要对选取出来代表晶体对称性的结构单元进行限定。对这个结构单元的要求是：

- ①其结构应尽可能反映点阵的对称性；
- ②平行六面体内的相等棱和角的数目最多；
- ③棱间呈直角的时候，尽可能有多的直角；
- ④在满足以上条件的情况下，有尽可能小的体积。

按照以上的原则从点阵中取出的最基本单元仍能保持点阵特征，这个基本单元叫作“晶胞”。晶胞是能充分反映整个晶体构造特征的最小构造单位。晶胞又叫单位密度空间格子，其形状、大小与空间格子的平行六面体单位相同。由于晶胞是晶体结构的基本组成单位，所以从一个晶胞出发，就能借助其平移而重复出整个晶体结构。晶体可以看作无数个晶胞有规则地堆积而成。描述某个材料的晶体结构一般就是阐明它的晶胞特征。

晶胞的大小用晶胞参数来表征，其数据与相应的单位平行六面体参数完全一致。可用六个参量来表征晶胞，它们是：三个晶格常数 a, b, c （即晶胞三条棱边的边长）和三个晶面间的夹角（图 1-15）。

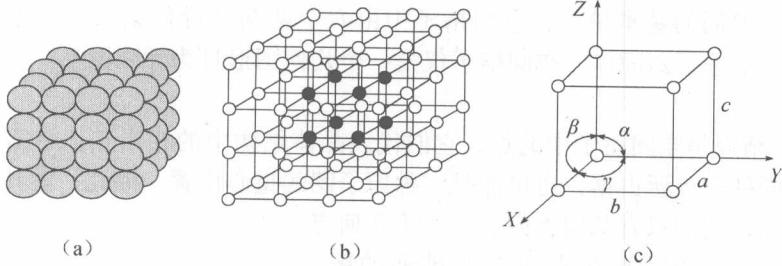


图 1-15 晶体、晶格和晶胞
(a) 晶体；(b) 晶格；(c) 晶胞

5) 相当点（复晶胞）：晶胞往往不是最小体积的平行六面体，有时描述晶体结构也需要用到与单位平行六面体不相对应的晶胞，晶胞中的点阵数可以大于 1。含有一个点阵的晶