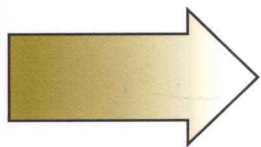


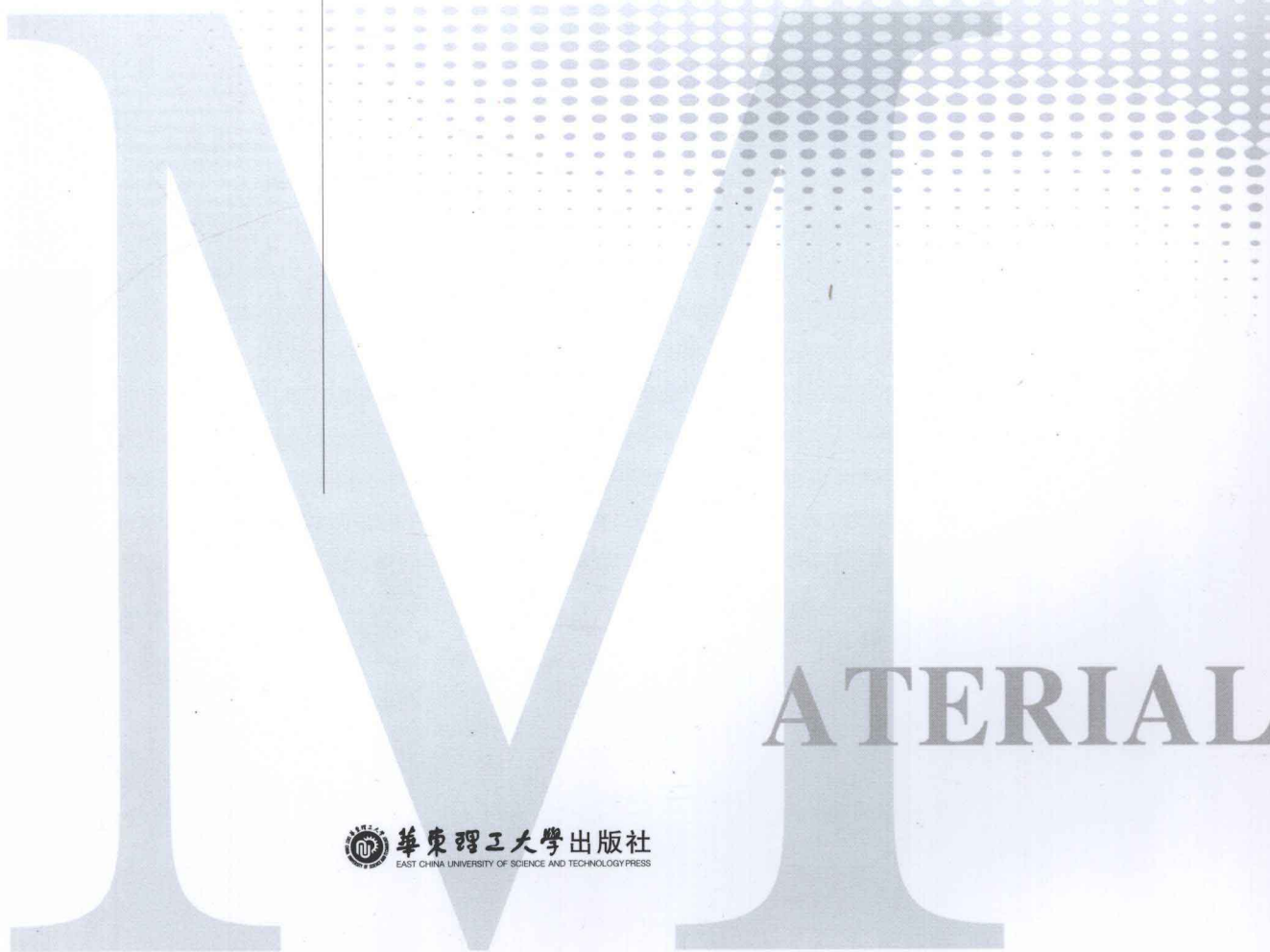
“十二五”上海重点图书
材料科学与工程专业
应用型本科系列教材



面向卓越工程师计划·材料类高技术人才培养丛书

新材料表征技术

主 编 张 霞



 华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

“十二五”上海重点图书

材料科学与工程专业应用型本科系列教材

面向卓越工程师计划·材料类高技术人才培养丛书

新材料表征技术

主编 张霞



 华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

· 上海 ·

图书在版编目(CIP)数据

新材料表征技术/张霞主编. —上海:华东理工大学出版社,2012.9

ISBN 978-7-5628-3341-3

I. ①新… II. ①张… III. ①工程材料-高等学校-教材 IV. ①TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 177029 号

“十二五”上海重点图书

材料科学与工程应用专业应用型本科系列教材

面向卓越工程师计划·材料类高技术人才培养丛书

新材料表征技术

编 著 / 张 霞

责任编辑 / 赵子艳

责任校对 / 金慧娟

出版发行 / 华东理工大学出版社有限公司

地 址: 上海市梅陇路 130 号, 200237

电 话: (021)64250306(营销部)

(021)64252009(编辑室)

传 真: (021)64252707

网 址: press.ecust.edu.cn

印 刷 / 常熟新骅印刷有限公司

开 本 / 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 / 16.5

字 数 / 409 千字

版 次 / 2012 年 9 月第 1 版

印 次 / 2012 年 9 月第 1 次

书 号 / ISBN 978-7-5628-3341-3

定 价 / 48.00 元

联系我们: 电子邮箱 press@ecust.edu.cn

官方微博 e.weibo.com/ecustpress

前 言

材料表征技术是关于材料的化学组成、内部组织结构、微观形貌、晶体缺陷与材料性能等的表征方法、测试技术及相关理论基础的实验科学,是现代材料科学研究以及材料应用的重要手段和方法。

现代材料科学在很大程度上依赖于对材料成分、性能及显微组织之间关系的见解。因此对材料成分、性能、材料组织从宏观到微观的不同层次的表征技术构成了材料科学与工程的一个不可或缺的重要组成部分,并占据着重要的地位。从新材料的发展中,可以清楚地看到材料表征新技术所起的作用。

编者根据多年教学经验和体会,在参考国内外相关资料的基础上,结合目前应用型本科人才的培养目标编写了本书。书中的内容包括材料的成分表征技术、材料的结构表征技术、材料的组织、形貌表征技术和材料的物性表征技术等,共四篇十六章。本书的编写工作遵循“科学性、先进性、可靠性和实用性”的原则,以比较成熟的理论、方法和数据为主,同时参考了国内外材料表征技术的新进展,反映了当代材料表征技术的先进水平。

本书由张霞主编,温永春、杨子润、顾大国、张立成、刘雪梅等也参与了本书的编写工作。在本书的编写和出版过程中,得到了盐城工学院材料工程学院的大力支持,在此表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中不当之处敬请读者批评指正。



第 1 篇 材料的成分表征技术	1
1 电化学分析	3
1.1 基本原理与电化学工作站	3
1.2 电解分析法	3
1.2.1 电解的一些概念	3
1.2.2 电解分析方法	5
1.2.3 电解分析的实验	6
1.3 库仑分析法	7
1.3.1 基本原理	7
1.3.2 恒电位库仑分析法	7
1.3.3 库仑滴定法	8
1.4 电导分析法	9
1.4.1 基本原理	9
1.4.2 电导的测量与装置	10
1.4.3 电导分析法	12
1.5 电位分析法	13
1.5.1 基本原理	13
1.5.2 离子选择性电极	15
1.5.3 pH 值测定	16
1.6 极谱法与伏安法	17
1.6.1 基本原理	17
1.6.2 极谱分析与伏安分析测量	17
1.6.3 经典极谱法的基本原理	18
1.6.4 一些重要的极谱分析和伏安分析方法	19
2 原子吸收光谱	22
2.1 原子吸收的基本原理	22
2.1.1 原子吸收谱线的轮廓	22
2.1.2 原子吸收值与原子浓度的关系	23
2.2 原子吸收分光光度计	24
2.2.1 锐线光源	25
2.2.2 原子化器	26
2.2.3 原子吸收光谱分析	28

3 X 射线荧光光谱	33
3.1 X 射线荧光的基本原理	33
3.1.1 X 射线荧光的产生	33
3.1.2 X 射线的吸收和散射	34
3.1.3 X 射线的衍射和 Bragg 定律	35
3.2 X 射线荧光光谱仪	35
3.2.1 波长色散 X 射线荧光光谱仪	35
3.2.2 能量色散 X 射线荧光光谱仪	36
3.2.3 非色散谱仪	37
3.3 X 射线荧光光谱分析	38
3.3.1 定性分析	38
3.3.2 定量分析	38
3.3.3 半定量分析	38
4 核磁共振技术	39
4.1 核磁共振基本原理	39
4.1.1 原子核的磁矩	39
4.1.2 核磁在外磁场中的行为	40
4.1.3 核磁共振条件	41
4.2 核磁共振谱仪	41
4.2.1 连续波核磁共振谱仪(CW - NMR)	41
4.2.2 脉冲傅里叶变化核磁共振谱仪(PFT - NMR)	43
4.3 核磁共振的应用	44
第 2 篇 材料的结构表征技术	45
5 X 射线衍射原理与方法	47
5.1 X 射线及其与物质的相互作用	47
5.1.1 X 射线的性质	47
5.1.2 X 射线的产生	48
5.1.3 X 射线谱	50
5.1.4 X 射线与物质的相互作用	53
5.2 X 射线衍射的实验方法	59
5.2.1 劳埃法	59
5.2.2 X 射线衍射仪法	63
6 X 射线衍射分析方法	73
6.1 衍射线的宽化	73
6.1.1 谱线的宽化	73
6.1.2 仪器宽化及其校正	74
6.1.3 衍射峰形宽化的分离	75
6.2 线形分析方法	77

6.2.1	k_{α} 双线的分离	77
6.2.2	线形近似函数的选择	78
6.3	Rietveld 方法	79
6.3.1	Rietveld 方法的实验数据	80
6.3.2	粉晶 X 射线衍射峰形函数	80
6.3.3	Rietveld 结构精修方法与精炼结果评价	81
7	多晶体物相分析	83
7.1	物相定性分析	83
7.1.1	概述	83
7.1.2	X 射线物相定性分析的原理与方法	83
7.1.3	物相定性分析的工具	84
7.1.4	X 射线物相定性分析的步骤	86
7.1.5	定性物相分析应注意的几个问题	87
7.1.6	实例实验	87
7.2	物相定量分析	88
7.2.1	历史	88
7.2.2	基本原理	89
7.2.3	X 射线物相的定量分析方法	89
7.2.4	定量物相分析标准物质的选择与样品的制备	92
8	单晶体的定性分析	94
8.1	X 射线单晶衍射法	94
8.1.1	晶体结构	94
8.1.2	衍射方向和晶胞参数	94
8.1.3	衍射强度和晶胞内原子分布	96
8.2	系统消光	97
8.3	单晶衍射实验方法简介	98
8.4	单晶衍射仪	99
8.5	X 射线衍射物相分析实验	102
第 3 篇	材料的组织、形貌表征技术	105
9	光学显微镜	107
9.1	显微成像原理	107
9.1.1	显微镜种类	107
9.1.2	金相显微镜成像原理	108
9.1.3	透镜像差与校正	109
9.1.4	光源及其使用方法	111
9.1.5	显微镜的放大率与景深	112
9.2	显微试样的制备	114
9.2.1	概述	114

9.2.2	取样	114
9.2.3	镶样	115
9.2.4	磨光	115
9.2.5	抛光	116
9.2.6	腐蚀	117
10	透射电子显微镜	119
10.1	透射电子显微镜与工作原理	119
10.1.1	电子光学基础	119
10.1.2	透射电子显微镜的结构与成像原理	125
10.1.3	主要部件的结构与工作原理	129
10.2	透射电子显微镜的应用	132
10.2.1	复型技术	132
10.2.2	质厚衬度原理	132
10.2.3	粉末样品制备	135
11	扫描电子显微镜	136
11.1	扫描电子显微镜与工作原理	136
11.1.1	电子束与固体样品作用时产生的信号	136
11.1.2	扫描电子显微镜的构造和工作原理	138
11.1.3	扫描电子显微镜的主要性能	142
11.1.4	表面形貌衬度原理	144
11.1.5	原子序数衬度原理	145
11.2	扫描电子显微镜的应用	148
11.2.1	试样制备	148
11.2.2	蒸金	149
11.2.3	具体控制参数的选择	150
12	电子探针显微镜	151
12.1	电子探针显微镜及工作原理	151
12.2	电子探针的分析方法及应用	156
12.2.1	定性分析	156
12.2.2	定量分析	157
第4篇	材料的物性表征技术	159
13	材料的热学表征技术	161
13.1	差热分析	162
13.1.1	差热分析的原理及设备	162
13.1.2	差热分析曲线	163
13.1.3	影响差热曲线的因素	164
13.1.4	DTA 测量时应注意的要点及其影响因素	168

13.1.5	思考题	168
13.2	差示扫描量热分析法	168
13.2.1	差示扫描量热分析的原理	169
13.2.2	差示扫描量热法的影响因素	170
13.2.3	在使用中应注意的要点	170
13.2.4	思考题	170
13.3	热重分析	171
13.3.1	热重分析仪	171
13.3.2	热重曲线	173
13.3.3	影响热重曲线的因素	174
13.3.4	思考题	176
13.4	综合热分析	176
13.4.1	综合热曲线	176
13.4.2	实验步骤	177
13.4.3	实验和数据处理	179
13.4.4	思考题	179
13.5	热膨胀分析	179
13.5.1	热膨胀仪	179
13.5.2	热膨胀曲线	181
13.5.3	材料热膨胀系数的影响因素	182
13.5.4	思考题	183
14	材料的电学表征技术	184
14.1	导电性能分析	184
14.1.1	电阻测量的方法与原理	184
14.1.2	影响电阻的因素	189
14.1.3	思考题	193
14.2	热电势分析	193
14.2.1	热电效应及热电势	193
14.2.2	热电势的测量原理	195
14.2.3	热电势测量的实验方法	196
14.2.4	影响热电势的因素	197
14.2.5	思考题	198
14.3	介电性能分析	198
14.3.1	介电常数与损耗角正切的测试方法及原理	200
14.3.2	实验仪器及方法	202
14.3.3	影响介电性能的因素	203
14.3.4	思考题	205
14.4	压电性能分析	205

14.4.1	压电效应的基本原理	205
14.4.2	压电常数的测量原理	206
14.4.3	压电常数的测试方法与设备	208
14.4.4	思考题	208
15	材料的磁学表征技术	209
15.1	磁性的基本概念和基本量	209
15.2	磁化率的测定	211
15.2.1	古埃法测定磁化率的原理	212
15.2.2	实验仪器与步骤	213
15.2.3	影响因素	214
15.2.4	思考题	214
15.3	静态磁性的检测	214
15.3.1	冲击法测量软磁材料的磁性	214
15.3.2	思考题	217
15.4	动态磁性的检测	217
15.4.1	交流磁滞回线的测量	217
15.4.2	交流磁化曲线的测量	220
15.4.3	复数磁导率的测量	220
15.4.4	软磁材料在交变磁场中损耗的测量	223
16	材料的光学表征技术	225
16.1	紫外-可见吸收光谱技术	225
16.1.1	紫外-可见吸收光谱的产生	225
16.1.2	紫外-可见分光光度法	227
16.1.3	紫外-可见吸收光谱的解析	229
16.1.4	紫外-可见吸收光谱的应用	229
16.1.5	思考题	230
16.2	红外吸收光谱技术	230
16.2.1	红外吸收光谱技术的基本原理	230
16.2.2	红外光谱仪	234
16.2.3	红外吸收光谱测试步骤	235
16.2.4	红外吸收光谱分析	240
16.2.5	思考题	242
16.3	荧光光谱技术	242
16.3.1	荧光光谱分析的原理	242
16.3.2	荧光光谱的测试	243
16.3.3	思考题	245
16.4	激光拉曼光谱技术	245

16.4.1	激光拉曼光谱分析的原理.....	245
16.4.2	激光拉曼光谱的特点.....	247
16.4.3	激光拉曼光谱的测定.....	248
16.4.4	拉曼光谱分析.....	250
16.4.5	思考题.....	250
参考文献		251

第 1 篇

材料的成分表征技术

材料的成分表征在材料分析中应用非常广泛,而且具有基础作用,因此掌握材料成分表征技术在材料研究中非常重要。材料的成分表征除了传统的化学分析技术外,还有电化学分析技术及物理分析方法。本篇主要介绍电化学分析方法和各种物理分析方法的基本原理、常用的设备或仪器和具体的表征技术、分析方法及其应用范围。

在学习本篇时,首先要明确每种方法所适用的材料范围及其优势和特点,理解分析原理,了解分析方法,还要掌握各种分析方法对样品的要求。需要指出的是对于可以应用多种方法分析其成分的情况,一定要区分这些方法的优缺点,选出具体应用中最适宜的分析方法。此外,为了更好地掌握分析技术,在有条件的基础上要使学生认识所用的仪器设备甚至让学生开展对应的实验,确保学生理解和能够使用这些分析技术。

1 电化学分析

1.1 基本原理与电化学工作站

电化学分析法是应用电化学原理和实验技术建立起来的一类分析方法的总称,又称为电分析化学法。

用电分析化学法测量试样时,通常将试样溶液和两支电极构成电化学电池,利用试样溶液的电化学性质,即其化学组成和浓度伴随电学参数变化的性质,通过测量电池两个电极间的电位差(或电动势)、电流、阻抗(或电导)和电量等电学参数,或是这些参数的变化,确定试样的化学组成或浓度。

1.2 电解分析法

电解分析法是被测物质通过电解沉积于适当的电极上,通过称量电极增加的质量,求出试样中金属含量的分析方法,也称为电重量法。

1.2.1 电解的一些概念

1. 电解

电解是借助于外电源的作用,使电化学反应向着非自发方向进行的电化学过程。典型的电解过程是在电解池中有一对面积较大的电极如铂,外加直流电压,改变电极电位,使电解质溶液在电极上发生氧化还原反应。图 1-1 示意出了典型的电解装置。

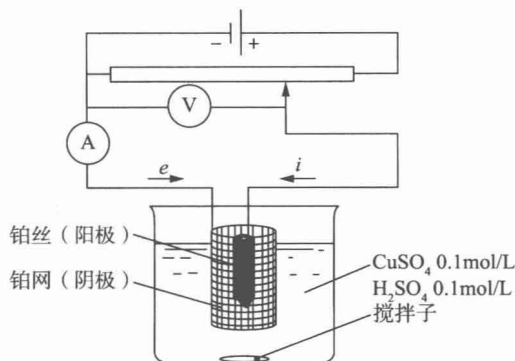


图 1-1 典型的电解装置

在图 1-1 所示的电解体系中,当电极间加一个很小的直流电压时,最初没有电流流过电解池(只有微小的残余电流流过),当逐渐增大外加电压,到达某一个数值时,便有电极反应发生,少量的 Cu 和 O₂ 分别在阴极和阳极上,并开始有电流流过,发生了电解。此时,原先的铂电极已构成了 Cu 电极和 O₂ 电极,组成了自发电池。该电池产生的电动势将阻止电解过程的进行,该电动势称为反电动势。只有当外加电压达到足以克服反电动势时,电解才能继续进行,电流才能显著上升,并按欧姆定律线性地增大。使某一电解质溶液连续不断地发生电解所必需的最小外加电压,称为该电解质的分解电压。外加电压继续增大,电流达到一极限值,称为极限电流。

为了使某种离子在电极上发生氧化或还原反应,需要在阳极或阴极上施加最小的电位,称为析出电位。

2. 电解方程式及超电位

理论上分解电压的值可以由铜-氧原电池电动势求得。实际所需要的分解电压要比理论分解电压大。超出部分主要是由于电极极化作用引起的。极化将使阴极电位更负,阳极电位更正。其超出部分电位的差值称为过电位 η ,也称超电位或超电势。

外加电压 U 应该包括实际分解电压 U_d 和电解池两极间的电位降 iR 。电解方程式为

$$U = U_d + iR = (\varphi_a - \varphi_c) + (\eta_a + \eta_c) + iR \quad (1-1)$$

式中, φ_a 、 φ_c 分别为阳极、阴极的电极电位; η_a 、 η_c 分别为阳极、阴极的超电位。

超电位实际上是电解过程中电极上流过电流,电极电位偏离可逆平衡电位的差值。

电极反应的超电位数据对预测辅助电极的行为,估计必须施加于电解池的电位等方面具有参考作用。表 1-1 给出了常见电极反应在不同电极上的超电位。

对于一个电极反应,会有多种影响超电位的因素同时存在。它们主要为电极材料及其表面状态、电流密度、温度、析出物形态以及电解质组成等。

表 1-1 常见电极反应在不同电极上的超电位(25°C)

电极	电流密度/(A · cm ⁻²)				
	0.001	0.01	0.1	1.0	5.0
超电位/V					
从 1mol/L H ₂ SO ₄ 中析出 H ₂					
Ag	0.097	0.13	0.3	0.48	0.69
Al	0.3	0.83	1.00	1.29	
Au	0.017		0.1	0.24	0.33
Bi	0.39	0.4		0.78	0.98
Cd		1.13	1.22	1.25	
Co		0.2			
Cr		0.4			
Cu			0.35	0.48	0.55
Fe		0.56	0.82	1.29	
石墨	0.002		0.32	0.60	0.73
Hg	0.8	0.93	1.03	1.07	
Ir	0.002 6	0.2			
Ni	0.14	0.3		0.56	0.71

(续表)

电极	电流密度/(A·cm ⁻²)				
	0.001	0.01	0.1	1.0	5.0
	超电位/V				
从 1mol/L H ₂ SO ₄ 中析出 H ₂					
Pb	0.40	0.4		0.52	1.06
Pd	0	0.04			
Pt(光滑)	0.000 0	0.16	0.29	0.68	
Pt(镀铂)	0.000 0	0.030	0.041	0.048	0.051
Sb		0.4			
Sn		0.5	1.2		
Ta		0.39	0.4		
Zn	0.48	0.75	1.06	1.23	

1.2.2 电解分析方法

电解时,金属电极的电极电位与电极表面溶液化学组成间的关系,可由能斯特方程式表达。在进行电解分析时,只能控制一个因素恒定,而另一因素会随着时间发生变化。因此,有控制电位的电解过程和控制电流的电解过程。

1. 控制电流电解分析法

控制电流电解分析法也称为恒电流电解法,是电重量分析的经典方法。它的装置如图 1-1 所示。在电解过程中调节外加电压,使电解电流大体保持不变,阴极电位则不加控制。在电解过程中,被测定金属离子浓度不断下降,阴极电位越来越负,直至发生另外一种反应维持电流不变,如析出氢气或者析出其他第二种金属。此法一般适用于溶液中只含一种能在电极上沉积的金属离子的情况,或电位表上在氢以上的金属与氢以下的金属的分离测定。

当溶液中含有两种比氢先还原的金属离子时,为了使两种金属分离完全,必须引入一种无害的反应以限制阴极电位,使阴极电位不超过要保留在溶液中的金属离子的析出电位,达到分离两种金属离子的目的。

为此,在电解时需加入阴极去极剂。类似的情况也可用于阳极,加入阳极去极剂,它比干扰物质先在阳极上氧化,可以维持阳极电位不变。

控制电流电解分析法装置简单,误差可控制在 0.2% 以下。但对于还原电位相差不大的两种金属,不能用这种方法分离。

2. 控制电位电解分析法

当试样溶液中含有两种以上的金属离子时,用控制电流电解分析法测定其中一种金属,其他金属离子也会在电极上沉积,形成干扰。如果一种金属离子与其他金属离子间的还原电位差足够大,就可以把工作电极的电位控制在某一个数值或某一个小范围内,只使被测定金属析出,而其他金属离子留在溶液中,达到分离出该金属的目的,通过称量电沉积物,求得该试样中被测金属物质的含量,这种方法称为控制电位电解分析法。

要实现电极电位的控制,需要在电解池中引入参比电极,如甘汞电极,其装置原理见图 1-2。可以通过机械式的自动阴极电位电解装置或电子控制的电位电解仪,使阴极电位控制在设定的数值。随着电解进行,外加电压不断降低,电解电流也逐渐降低。当电流接近零时表

明电解已经完成。

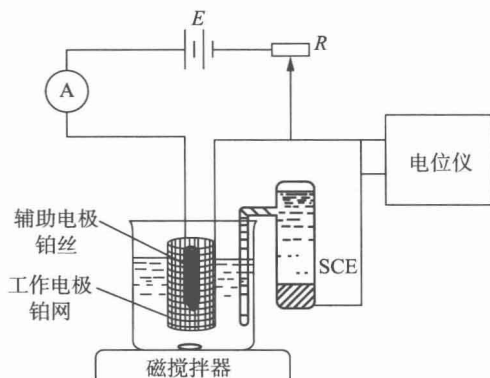


图 1-2 控制阴极电位电解装置

要使阴极电位保持在一定的数值,所需的外加电压取决于阳极电位、溶液电阻以及过电位等因素。

随着电解进行,外加电压不断降低,电解电流也逐渐降低。当电流接近零时表明电解已经完成。电解电流衰减速率与电极面积、被测离子的扩散系数、电解溶液体积以及扩散层厚度等各项因素有关。

控制阴极电位电解法具有选择性高、电解时间短的优点。它可用于某些金属共存时的分离,也可用于高纯物质测定时的分离。

1.2.3 电解分析的实验

1. 电极

在电解分析中,常使用圆筒形的铂网电极作为工作电极,并在搅拌溶液的条件下进行电解。为了改善电解沉积物的黏附能力,或防止形成合金而使铂网电极损坏,铂网电极也可用下述方法进行预处理。

(1) 预镀银处理形成 Ag/Pt 电极 用 0.2 g AgNO_3 溶于 200 mL H_2O 中,加 1.0 mol/L NaOH 使银完全沉淀,然后加 10% KCN 溶液使沉淀重新溶解。用 0.1 A 电流电解 10 min,使银沉积在铂网电极上,洗涤、干燥,使用前称量电极。

(2) 预镀铜处理形成 Cu/Pt 电极 用 0.2 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 200 mL H_2O 中,加 5 mL H_2SO_4 和刚沸腾的 HNO_3 3 mL。用 0.1 A 电流电解 10 min,使铜沉积在铂网上,洗涤、干燥,使用前称量电极。

(3) 预镀汞处理形成 Hg/Pt 电极 用 0.8 g $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于 10 mL H_2O 中,用水稀释到 100 mL。用 0.1 A 电流电解 45 min,使汞沉积在铂网上,洗涤、干燥,使用前称量电极。

2. 沉积物的处理

电解结束时,停止搅拌,在不切断电路的情况下提起电极,使其与电解液脱离,并用洗瓶的细水流洗涤电极,以迅速地除去电解液,阻止沉积物的重新溶解(在洗涤沉积物时,会带来一定量的损失),最后用挥发性的可以和水混溶的溶剂来洗涤,然后干燥。应避免过度干燥,防止沉积物被空气氧化。电解分析后,电极上的沉积物可用硝酸除去。