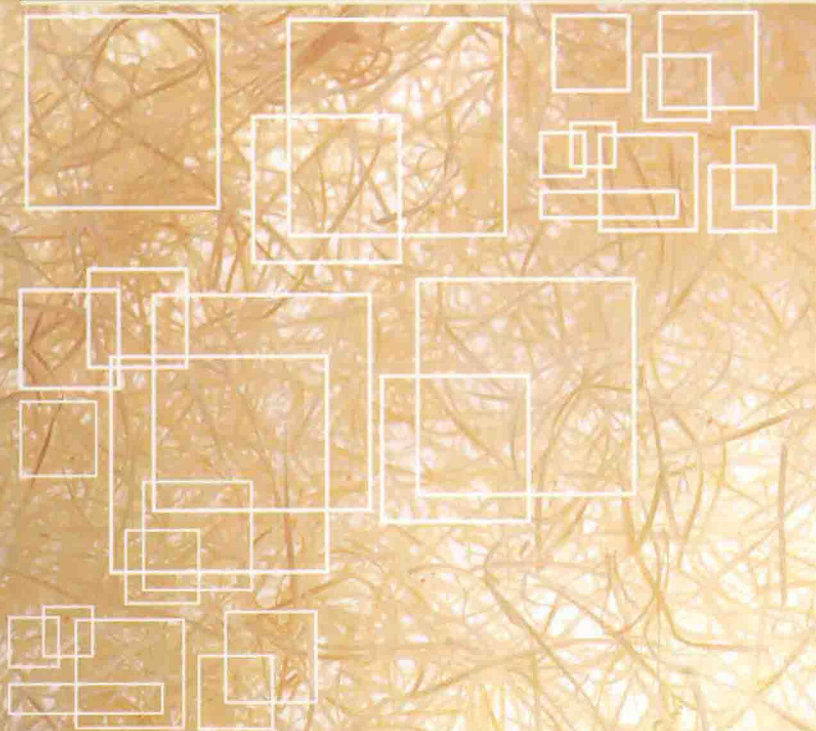


材料现代测试分析方法



主 编 刘庆锁
副主编 孙继兵 陆翠敏



清华大学出版社

材料现代测试分析方法

主 编 刘庆锁

副主编 孙继兵 陆翠敏

参 编 由 臣 武建军
段月琴 王学伟

清华大学出版社

内 容 简 介

本书包括 X 射线衍射分析、电子显微分析两大部分, 主要内容包括: X 射线衍射方程与强度、多晶体分析方法及 X 射线衍射分析仪、物相的定性定量分析、晶体点阵参数的精确确定、透射电镜结构及其成像原理、电子衍射、图像衬度、衍射运动学分析、高分辨透射电子显微技术、扫描电镜结构与原理、电子探针显微分析等。同时, 本书还简要介绍了低能电子衍射、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以及 X 射线光电子能谱仪等显微分析方法。书中的实例分析引入了材料组织结构研究方面的新成果。书中还附有练习题部分, 通过对题目的解答, 加深读者对相关概念、原理的理解与掌握。

本书可以作为材料科学与工程专业的本科生和研究生教材或教学参考书, 也可供材料类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。

本书封面贴有清华大学出版社防伪标签, 无标签者不得销售。

版权所有, 侵权必究。侵权举报电话: 010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

材料现代测试分析方法/刘庆锁主编. --北京: 清华大学出版社, 2014
ISBN 978-7-302-37444-2

I. ①材… II. ①刘… III. ①材料—测试—分析方法 IV. ①TB302

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 170771 号

责任编辑: 李玉萍 陈立静

封面设计: 杨玉兰

责任校对: 周剑云

责任印制: 刘海龙

出版发行: 清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址: 北京清华大学学研大厦 A 座 邮 编: 100084

社 总 机: 010-62770175 邮 购: 010-62786544

投稿与读者服务: 010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质 量 反 馈: 010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

课 件 下 载: <http://www.tup.com.cn>, 010-62791865

印 刷 者: 清华大学印刷厂

装 订 者: 三河市新茂装订有限公司

经 销: 全国新华书店

开 本: 185mm×260mm

印 张: 21

字 数: 511 千字

版 次: 2014 年 9 月第 1 版

印 次: 2014 年 9 月第 1 次印刷

印 数: 1~3000

定 价: 39.00 元



前 言

材料分析方法是关于材料成分、结构、性能等的分析、测试技术及其有关理论基础的科学。材料现代分析、测试技术的发展,使得材料分析不仅包括微观层次的分析,也包括材料表面与界面、晶粒内部微区域分析等接近微观层次分析的内容。材料现代分析方法也不仅是以材料成分、结构及性能分析、测试为唯一目的,而且是成为材料科学与工程的重要研究手段。

“材料现代测试分析方法”是材料类专业必修的学科基础课之一,也是物理、化学、生物、电子及材料成形与控制工程等相关专业的重要选修课之一,因此该教材具有较广的使用范围。

材料现代分析方法的内容主要包括材料 X 射线衍射分析与材料电子显微分析两大部分。目前,国外同类专业相应的参考书和教材,所涉及的材料范围早已扩展到整个材料领域,技术原理与应用实例也与材料科学与工程领域的当前发展相衔接。本书汲取国内外有关参考书及教材的特点,结合我国宽口径、厚基础、重应用的工科本科教学的要求以及教学实践经验,从内容上力求简明扼要,讲清基本概念、基本原理与常用技术方法,通过实际范例的介绍及练习题解答,有利于读者加深对 X 射线衍射分析与材料电子显微分析相关的科学概念与技术原理的理解与掌握,有助于学生应用分析方法解决具体问题能力的培养。

根据本科生的层次要求,X 射线衍射分析部分中没有编入应力测定、材料的结构分析等内容,相关基本知识在附录练习题部分中进行了介绍;电子显微分析部分除重点讲述电子像衬度原理、透射电子显微镜、扫描电子显微镜与电子探针外,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。本课程授课学时大约为 60 学时。

本书第 1~6 章由天津理工大学陆翠敏讲师编写,第 8~12 章由河北工业大学孙继兵教授编写,第 14、15 章由河北工业大学武建军教授编写,绪论、第 7、13 章及附录 5 由天津理工大学刘庆锁教授编写,附录 1~4 由天津理工大学由臣副教授编写,王学伟与段月琴副教授对本书第 1~6 章进行了审阅。全书由天津理工大学刘庆锁教授担任主编并对全书进行主审。

由于编者水平有限,书中难免存在疏漏和不当之处,敬请读者批评指正。

编 者



目 录

第一篇 X 射线衍射分析

第 1 章 晶体学基础4	3.2.2 X 射线的衰减规律与吸收系数	23
1.1 晶体与非晶体.....4	3.2.3 实验波长的选择	25
1.2 空间点阵和晶胞.....5	3.2.4 X 射线的单色化	26
1.3 七大晶系与 14 种布拉菲点阵.....5	习题	27
1.4 点群与空间群.....6	第 4 章 X 射线衍射基本理论 28	
1.5 晶向指数和晶面指数.....7	4.1 X 射线衍射几何条件..... 28	
1.5.1 晶向指数.....7	4.1.1 劳埃方程..... 28	
1.5.2 晶面指数.....7	4.1.2 布拉格方程..... 29	
1.5.3 金属晶体中 3 种典型的晶体结构.....9	4.2 衍射强度..... 32	
1.6 晶带、晶面间距和晶面夹角.....10	4.2.1 一个电子对 X 射线的衍射..... 33	
1.6.1 晶带.....10	4.2.2 一个原子对 X 射线的散射..... 34	
1.6.2 晶面间距.....11	4.2.3 一个晶胞对 X 射线的散射..... 36	
1.6.3 晶面夹角.....11	4.2.4 理想小晶体的衍射强度..... 39	
习题.....12	4.2.5 实际小晶粒的衍射强度..... 40	
第 2 章 X 射线的性质及 X 射线的产生13	4.2.6 影响多晶体衍射的其他因子..... 40	
2.1 X 射线的性质.....13	4.2.7 多晶体的衍射线强度..... 43	
2.2 X 射线的产生.....14	习题..... 44	
2.2.1 X 射线管.....14	第 5 章 X 射线的检测 45	
2.2.2 X 射线管工作条件的确定.....15	5.1 X 射线的检测..... 45	
2.3 X 射线光谱.....17	5.1.1 荧光板..... 45	
2.3.1 连续光谱.....17	5.1.2 照相方法..... 45	
2.3.2 特征光谱.....18	5.1.3 正比计数管..... 45	
习题.....20	5.1.4 NaI(Tl)闪烁计数管..... 46	
第 3 章 X 射线与物质的相互作用21	5.1.5 固体检测器..... 47	
3.1 X 射线的散射效应.....21	5.1.6 位敏正比计数管..... 48	
3.1.1 相干散射.....22	5.1.7 成像屏..... 48	
3.1.2 非相干散射.....22	5.1.8 X 射线电视..... 49	
3.1.3 散射系数.....23	5.2 X 射线衍射分析方法..... 49	
3.2 X 射线的吸收.....23	5.2.1 多晶体和粉末材料衍射方法..... 50	
3.2.1 光电效应.....23		





5.2.2 单晶 X 射线衍射分析研究.....57	6.2.3 原始数据的初步处理..... 69
习题.....60	6.2.4 衍射强度的测量..... 72
第 6 章 多晶自动 X 射线衍射仪及其实验技术.....61	习题..... 72
6.1 多晶 X 射线衍射仪.....61	第 7 章 粉末衍射方法的应用..... 73
6.1.1 X 射线发生器.....61	7.1 物相分析..... 73
6.1.2 测角仪的光路系统.....62	7.1.1 物相定性鉴定..... 73
6.1.3 X 射线强度测量记录系统.....64	7.1.2 物相定量分析..... 75
6.1.4 衍射仪控制及衍射数据采集分析系统.....64	7.2 晶胞参数的精确测定及其应用..... 78
6.2 多晶 X 射线衍射仪实验技术.....65	7.2.1 晶胞参数的精确测定..... 78
6.2.1 具体实验条件的选定.....65	7.2.2 精确晶胞参数数据的应用..... 79
6.2.2 样品的制备.....67	7.3 衍射线强度分布数据的应用..... 81
	习题..... 82

第二篇 电子显微分析

第 8 章 电磁透镜.....84	9.2.1 电子光学系统的照明系统..... 102
8.1 光学显微镜的分辨率极限.....84	9.2.2 电子光学系统的成像系统..... 107
8.2 电子波的波长.....87	9.2.3 电子光学系统的观察与记录系统..... 112
8.3 电磁透镜概述.....88	9.3 真空系统..... 113
8.3.1 静电透镜.....88	9.4 透射电子显微镜分辨本领和放大倍数..... 114
8.3.2 电子在磁场中的运动.....89	9.4.1 点分辨率的测定..... 114
8.3.3 电磁透镜结构的发展过程.....90	9.4.2 晶格分辨率的测定..... 115
8.3.4 电磁透镜与光学透镜聚焦原理对比.....92	9.4.3 放大倍数的测定..... 116
8.4 电磁透镜的像差和理论分辨本领.....93	9.5 图像与衍射花样的摄取..... 116
8.4.1 像差.....93	9.5.1 电磁透镜的合轴调整与消像散及物镜聚焦调整..... 116
8.4.2 电磁透镜的衍射效应.....95	9.5.2 磁转角校正..... 117
8.4.3 电磁透镜的理论分辨距离.....96	9.5.3 选区电子衍射与成像操作..... 117
8.5 电磁透镜的景深和焦深.....97	习题..... 118
8.5.1 景深.....97	第 10 章 透射电镜的样品制备..... 119
8.5.2 焦深.....98	10.1 透射电镜对样品的要求..... 119
习题.....99	10.2 复型样品的制备..... 119
第 9 章 透射电子显微镜结构及其衍射成像原理.....100	10.2.1 一级复型..... 120
9.1 电子显微镜的发展史.....100	10.2.2 二级复型..... 121
9.2 电子显微镜的构造.....102	10.2.3 萃取复型..... 122



10.3 块体薄膜样品的制备.....122	11.8 钢中典型组成相的电子衍射花样
10.3.1 初切薄片.....123	标定..... 160
10.3.2 预先减薄.....123	11.8.1 马氏体衍射花样的标定..... 160
10.3.3 最终减薄.....125	11.8.2 残余奥氏体电子衍射花样的
10.4 薄膜的透射电镜样品制备.....127	标定..... 161
10.5 高分子及生物样品的制备.....128	11.8.3 渗碳体电子衍射花样的
10.5.1 包埋.....128	标定..... 162
10.5.2 制作玻璃刀.....129	11.9 复杂电子衍射花样的标定..... 163
10.5.3 修样.....129	11.9.1 高阶劳埃斑的标定..... 163
10.5.4 捞取切片.....130	11.9.2 超点阵斑点的标定..... 163
10.6 粉末样品的制备.....130	11.9.3 二次衍射斑点的标定..... 165
10.6.1 支持膜.....130	11.9.4 孪晶斑点的标定..... 165
10.6.2 透射电子显微镜粉末	11.9.5 菊池衍射花样的标定..... 167
及纳米线样品的制备.....131	习题..... 170
习题.....132	
第 11 章 透射电子显微镜的电子衍射.....133	第 12 章 透射电子显微镜图像分析..... 171
11.1 概述.....133	12.1 质厚衬度像..... 171
11.2 倒易点阵与爱瓦尔德球图解法.....133	12.2 衍射衬度像..... 173
11.2.1 倒易点阵的引入.....133	12.2.1 衍射衬度成像原理..... 173
11.2.2 倒易点阵的性质.....136	12.2.2 衍射衬度运动学理论
11.2.3 倒易阵点的强度.....137	及应用..... 175
11.2.4 倒易点阵与正点阵的几何	12.3 相位像..... 190
对应关系.....138	12.3.1 相位衬度形成原理..... 190
11.3 晶带定律与零层倒易面.....141	12.3.2 高分辨电子显微像的类型
11.4 标准零层倒易面与标准电子衍射	与分析..... 195
斑点.....142	12.4 透射电子显微镜的最新技术进展... 207
11.5 偏离矢量与倒易点阵扩展.....144	12.4.1 透射电子显微镜相关部件的
11.6 电子衍射基本公式.....149	进展..... 207
11.6.1 选区电子衍射.....149	12.4.2 会聚束电子衍射..... 208
11.6.2 相机常数.....150	12.4.3 电子能量损失谱..... 209
11.6.3 有效相机常数.....151	12.4.4 原子序数衬度成像与原位电子
11.6.4 测定相机常数的方法.....153	能量损失谱分析..... 209
11.7 晶体电子衍射花样标定.....153	12.4.5 材料的微观结构表征
11.7.1 单晶体电子衍射花样的	与原位性能测试..... 211
标定.....153	习题..... 212
11.7.2 多晶体电子衍射花样的	
标定.....157	第 13 章 扫描电子显微镜..... 213
11.7.3 非晶体电子衍射花样的	13.1 电子束与固体样品作用时产生的
标定.....159	信号..... 213
	13.1.1 背散射电子..... 213



13.1.2	二次电子.....	214	15.2	低能电子衍射.....	256
13.1.3	吸收电子.....	214	15.2.1	二维点阵的衍射.....	256
13.1.4	透射电子.....	214	15.2.2	衍射花样的观察和记录.....	258
13.1.5	特征 X 射线.....	216	15.2.3	低能电子衍射的应用.....	259
13.1.6	俄歇电子.....	216	15.3	俄歇电子能谱仪.....	260
13.2	扫描电子显微镜的构造和工作原理.....	216	15.3.1	俄歇跃迁及其概率.....	260
13.2.1	电子光学系统(镜筒).....	217	15.3.2	俄歇电子能谱的检测.....	262
13.2.2	信号的收集和图像显示系统.....	219	15.3.3	定量分析.....	264
13.2.3	真空系统.....	219	15.3.4	俄歇谱仪的应用.....	264
13.3	扫描电子显微镜的分辨率与样品.....	219	15.3.5	方法局限性分析.....	268
13.3.1	分辨率.....	219	15.4	场离子显微镜.....	269
13.3.2	放大倍数.....	222	15.4.1	场离子显微镜的结构.....	270
13.3.3	扫描电子显微镜的样品.....	222	15.4.2	场致电离和原子成像.....	270
13.4	表面形貌衬度原理及其应用.....	222	15.4.3	图像的解释.....	271
13.4.1	二次电子成像原理.....	222	15.4.4	场致蒸发和剥层分析.....	272
13.4.2	二次电子形貌衬度的应用.....	225	15.4.5	原子探针.....	272
13.4.3	背散射电子衬度原理及其应用.....	229	15.4.6	场离子显微镜的应用.....	273
13.4.4	吸收电子的成像.....	233	15.5	扫描隧道显微镜与原子力显微镜... ..	274
13.5	背散射电子衍射分析及其应用.....	233	15.5.1	扫描隧道显微镜.....	275
13.5.1	背散射电子衍射实验条件与工作原理.....	233	15.5.2	原子力显微镜.....	277
13.5.2	背散射电子衍射取向技术的应用.....	235	15.6	X 射线光电子能谱仪.....	279
习题.....		238	15.6.1	X 射线光电子能谱的测量原理.....	279
第 14 章 电子探针显微分析.....		239	15.6.2	XPS 的定性分析.....	281
14.1	电子探针仪的结构与工作原理.....	239	15.6.3	定量分析与半定量分析.....	282
14.1.1	波长分散谱仪.....	240	15.6.4	XPS 在材料研究中的应用与分析.....	282
14.1.2	能量分散谱仪.....	243	习题.....		284
14.2	电子探针仪的分析方法及应用.....	246	附录.....		285
14.2.1	定性分析.....	246	附录 1	元素的物理性质.....	286
14.2.2	定量分析简介.....	251	附录 2	特征 X 射线的波长和能量表.....	288
习题.....		252	附录 3	常见晶体标准电子衍射花样.....	291
第 15 章 表面分析技术.....		253	附录 4	钢中常见相的电子衍射花样标定用数据表.....	295
15.1	离子探针.....	253	附录 5	练习题部分.....	298
			参考文献.....		327



绪 论

1. 材料分析方法包含的内容

材料分析的基本原理是基于测量信号与材料成分、结构等的特征关系。采用各种不同的测量信号形成了各种不同的材料分析方法。

基于电磁辐射及运动粒子束与物质相互作用的各种性质，建立的各种分析方法已成为材料现代分析方法的重要组成部分，大体可分为光谱分析、电子能谱分析、衍射分析与电子显微分析等四大方法。此外，基于其他物理性质或电化学性质与材料的特征关系建立的方法，如色谱分析、质谱分析、电化学分析及热分析等方法也是材料现代分析的重要方法。

电磁辐射或运动电子束与材料相互作用产生相干散射(弹性散射)，相干散射相长干涉的结果——衍射是材料衍射分析方法的技术基础。

本书内容包括基于电磁辐射产生的 X 射线衍射分析与基于运动电子束产生的电子衍射分析方法。电子显微分析是基于电子束与材料的相互作用而建立的各种材料现代分析方法。从技术原理来看，电子显微分析方法中的一些方法可归于光谱分析(如电子探针)、能谱分析(如电子激发俄歇能谱)和衍射分析(如电子衍射)等方法的范畴。透射电子显微(镜)分析、扫描电子显微(镜)分析以及电子探针分析是基本的、得到广泛应用的电子显微分析方法。本书主要介绍这些相关内容。

1) X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)

XRD 是利用 X 射线在晶体中的衍射现象来分析材料的物相组成、晶体结构、晶格参数、不同结构相的含量及内应力的方法。这种方法不像显微镜那样直观地观察材料组织，因此无法把形貌观察与晶体结构分析同位结合，也由于 X 射线聚焦的困难，对微米及纳米级的微观区域无法进行分析。

2) 电子显微镜(Electron Microscope, EM)

EM 是用高能电子束作光源，用电磁场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，包括：采用透过薄膜样品的电子束成像来显示样品内部组织结构的透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)；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扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)；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，分析其波长和强度来确定样品微观区域的化学成分的电子探针显微分析系统(Electro Probe Micro-Analysis, EPMA)等。

2. 材料显微组织结构的含义

1) 材料的显微组织结构

材料的组织为相的聚集体，包括单相组织和多相组织。

材料显微组织的含义为从微米尺度描述相之间的聚集状态，包括相的组成、相的形状、相的大小、相的分布以及各相之间的关系(包括晶体位向关系与界面关系等)等特征，常用显微组织形态一词来概述这些特征。

2) 材料显微组织结构包含的内容

材料的显微组织结构所涉及的内容包括：显微化学成分；晶体结构与晶体缺陷；组织组成相的形状及其颗粒大小、含量与分布；界面(表面、相界与晶界)；位向关系(惯习面、孪生面、新相与母相)；内应力分布等。

3) 材料的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、物理性能与化学性能)是由其内部的组织结构所决定的。不同种类的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，也具有不同的性能(例如，同一种钢淬火后得到的马氏体硬，而退火后得到的珠光体软)。有机化合物中同分异构体的性能也各不相同。

认清了材料的组织结构与性能之间的关系、组织结构的形成条件与过程机理，则可以通过一定的控制方法形成预期的组织结构，获得所希望的性能。

4) 光学显微镜与电子显微镜

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。由于相的形状、相的大小以及相的分布等特征的信息使用光学显微镜就可以观察到，相关分析结果还能够直接用于指导工程实际，所以显微组织一般指光学显微组织。但由于光学显微镜的分辨率低(分辨极限大约为 200nm)和放大倍率低(约 1000 倍)，因此对于 100nm 尺寸级别以下的组织结构(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，因此光学显微镜远远满足不了当前材料研究的需要。

电子显微镜克服了光学显微镜分辨率低的缺点，能够在更精细的程度上表征相的细节，易于获得表征显微组织的亚结构状态、界面结构以及微部区域结构状态与成分分布等方面的信息，有利于认识相的精细结构与区分材料的显微组织结构。因此，通过电子显微镜观察到的显微组织一般称为精细组织。目前发展的高分辨电子显微镜能够在接近微观层次上分析材料的组织结构。

3. 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及应用，透射电子显微镜、扫描电子显微镜、电子探针显微分析的基本原理与应用。

2) 要求

掌握基本原理、试验方法，在实际工作中能正确地运用本课程中介绍的试验方法，分析试验结果，对实际问题能够进行科学解答。





第一篇 X 射线衍射分析

X 射线衍射是探索物质微观结构及结构缺陷等问题的强有力手段。它不但被用来研究固体，还被用来研究液体，不但应用于晶态物质(单晶体和多晶体)，还能应用于非晶态物质以及生物组织等的结构分析。因此，X 射线学有着极其广泛的应用范围，它不但早已成为物理学的一个分支，而且是现代物理分析方法中的一个重要环节。

第 1 章 晶体学基础

1.1 晶体与非晶体

以下所述非晶体均指非晶体固体。固态物质按其原子(或分子)的聚集状态可分为两大类,即晶体与非晶体。自然界的许多晶体虽然具有规则的外形(如天然金刚石、结晶盐、水晶等),但是,晶体的外形不一定是规则的。这与晶体的形成条件有关,如果条件不具备,其外形也就变得不规则。所以,区分是晶体还是非晶体,不能仅根据它们的外观,而应从其内部的原子排列情况来确定。在晶体中,原子(或分子)在三维空间做有规则的周期性重复排列,而非晶体就不具有这一特点,这是两者的根本区别。

非晶体也称为过冷液体。在液体中,原子亦处于紧密聚集的状态,但不存在长程的周期性排列。非晶体内部原子的聚集状态虽然类似液体,但其物理性质不同于通常的液体。非晶体又称为玻璃体。从液态到非晶态固体的转变是逐渐过渡的,没有明显的凝固点(反之,无明显的熔点)。而液体转变为晶体则是突变的,有一定的凝固点和熔点。非晶体的另一特点是沿任何方向测定其性能,所得的结果都是一致的,不因方向而异,称为各向同性或等向性;晶体就不是这样,沿着一个晶体的不同方向所测得的性能并不相同(如导电性、导热性、热膨胀性、弹性、强度、光学数据以及外表面的化学性质等),表现出或大或小的差异,称为各向异性或异向性。晶体的异向性是其原子的规则排列而造成的。

由一个核心(称为晶核)生长而成的晶体称为单晶体。在单晶体中,原子都是按同一取向排列的。一些天然晶体,如金刚石、水晶等都是单晶体;现在也能够人工培育制造出多种单晶体,如半导体工业用的单晶硅和锗、激光技术中用的红宝石和镱铝石榴石以及金属或合金单晶等。金属材料通常是由许多不同位向的小晶体所组成,称为多晶体。这些小晶体往往呈颗粒状,不具有规则的外形,故称为晶粒。晶粒与晶粒之间的界面称为晶界,如图 1-1 所示为纯铁的显微组织,从中可看到晶粒和晶界。如图 1-2 所示为各晶粒位向示意图。多晶体材料一般不显示各向异性,这是因为它包含大量的彼此位向不同的晶粒,虽然每个晶粒都有异向性,但整块金属的性能则是它们性能的平均值,故表现为各向同性,这种情况称为伪各向同性或假等向性。在某些条件下,如定向凝固、特定轧制及退火等,使各晶粒的位向趋于一致,其异向性又会显示出来。

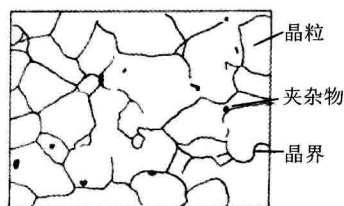


图 1-1 纯铁的显微组织

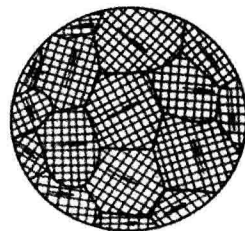


图 1-2 各晶粒位向示意图

1.2 空间点阵和晶胞

如前所述,晶体是指其内部原子(分子或离子)在三维空间做有规则的周期性重复排列的物体。晶体中原子(分子或离子)在空间的具体排列方式称为晶体结构。材料的许多特性都与晶体中原子(分子或离子)的排列方式有关,因此分析材料的晶体结构是研究材料的一个重要方面。为了便于研究和描述晶体内原子(分子或离子)的排列规律,通常把原子(分子或离子)视为刚性小球,并把不停地进行热振动的原子(分子或离子)看成在其平衡位置上静止不动的,且处在振动中心,如图 1-3(a)所示。把晶体中的原子(分子或离子)抽象为规则排列于空间的几何点,即可得到一个由无数几何点在三维空间排列而成的规整的阵列,这种阵列称为空间点阵,如图 1-3(b)所示,这些几何点称为阵点或结点。这些阵点可以是原子(分子或离子)的中心,也可以是彼此等同的原子群或分子群的中心,但各阵点的周围环境都相同。用一系列平行直线将阵点连接起来,形成一个三维的空间格架,称为晶格(Crystalline Lattice)或空间格子,如图 1-3(b)所示。

由图 1-3(b)可见,晶体中原子排列具有周期性的特点,因此,为了方便,可以从晶格中选取一个能够完全反映晶格特征的最小几何单元来研究晶体结构,这个最小的几何单元称为单位晶胞,如图 1-3(c)所示。为了描述单位晶胞的大小和形状,以单位晶胞角上的某一阵点为原点,以该单位晶胞上过原点的 3 个棱边为 3 个坐标轴 X 、 Y 、 Z (称为晶轴),则单位晶胞的大小和形状就由这 3 条棱边的长度 a 、 b 、 c (称为晶格常数或点阵常数)及棱边之间夹角 α 、 β 、 γ (称为轴间夹角)一共 6 个参数完全表达出来。习惯上,分别以原点的前、右、上方定为 X 、 Y 、 Z 轴的正方向,反之为负方向。通常 α 、 β 和 γ 分别表示 Y - Z 轴、 Z - X 轴和 X - Y 轴之间的夹角。

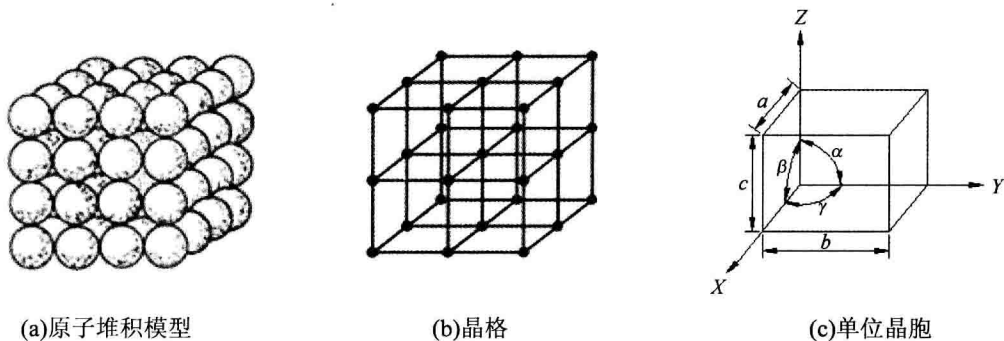


图 1-3 晶体中的原子排列示意图

1.3 七大晶系与 14 种布拉菲点阵

自然界中的晶体有成千上万种,它们的晶体结构各不相同。根据单位晶胞中上述 6 个参数(a 、 b 、 c 、 α 、 β 、 γ)将晶体进行分类,分类时只考虑 a 、 b 、 c 是否相等, α 、 β 、 γ 是否

相等以及它们是否呈直角等方面的特征，而不涉及单位晶胞内原子的具体排列情况，这样就将晶体划分成 7 种类型，即 7 个晶系(Crystal System)，所有的晶体均可归纳在这 7 个晶系中。布拉菲(A.Bravais)于 1948 年根据“每个阵点具有相同的周围环境”的要求，用数学分析方法证明晶体中的阵点排列方式只有 14 种，这 14 种空间点阵就叫作布拉菲(Bravais)点阵，它们分别属于 7 个晶系，如表 1-1 所示。

表 1-1 布拉菲点阵与七大晶系

布拉菲点阵	晶系	棱边长度及夹角关系	举例
简单三斜	三斜	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	K_2CrO_7
简单单斜	单斜	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	β -S, $CaSO_4, H_2O$
底心单斜			
简单正交	正交	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	α -S, Ga, Fe_3C
底心正交			
体心正交			
面心正交			
简单六方	六方	$a_1 = a_2 = a_3 = c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Zn, Cd, Mg, Ni, As
菱形(三角)	菱方	$a = b = c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	As, Sb, Bi
简单四方	四方	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	β -Sn, TiO_2
体心四方			
简单立方	立方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Fe, Cr, Cu, Ag, Au
体心立方			
面心立方			

1.4 点群与空间群

将物体或图形进行一定移动或操作后，不能区分与原位置物体或图形的差别，则称这些物体或图形具有对称性，或者说对称物体或图形是由两个或两个以上等同部分组成，这些等同部分通过一定的对称操作后可以有规律地重复，分不出操作(调换位置)前后的差别。由于晶体具有周期性和点阵结构，使晶体无论从外形(宏观)还是内部(微观)结构都具有一定对称性。晶体对称性由于受到点阵的制约，不存在 5 重轴和高于 6 次轴的各种对称轴，晶体从外形及内部结构具有 7 种可能的对称操作。

点对称操作组成的群称点群。从晶体外形观察到的宏观对称元素只有 8 个，它们都有一个共同特点，即进行对称操作时，至少有一个点不动，故称为点操作。把这些对称元素通过一个公共点按一切可能性(符合晶体点阵结构的要求，不产生上述以外的对称元素)组合起来，共可得出 32 种组合方式，称为 32 个点群。它们各由自己的特征对称元素决定其所属晶系。

点阵结构的空问对称操作群，称为空间群，它是晶体内部结构对称性的总和。描述晶

体内部结构的对称性由3方面内容组成：14种空间点阵形式、32个晶体点群以及平移对称操作(包括平移、螺旋轴、滑移面)。将上述3部分内容合理组合就可以推引出230个空间群。如32个晶体点群对称性(或对称元素)是有限晶体多面体外形(有限图形)所表现出来的对称元素，所以其对称元素的数目也是有限的，且不可能观察到微观对称元素。这是因为晶体内部结构微观对称性(如平移)在反映到晶体外形对称性的过程中，平移对称性被晶体外形的对称性掩盖。空间群推导往往是从点群开始，如上述旋转轴用轴次相同的旋转轴或螺旋轴代替，镜面用平行镜面或滑移面代替，再加上不同的空间点阵，将这些内容相互组合，就可得到230个空间群。

1.5 晶向指数和晶面指数

1.5.1 晶向指数

在晶体中，由一系列原子所构成的平面称为晶面(Lattice Plane)，任意两个原子之间连线所指的方向称为晶向(Lattice Directions)。为了便于研究和表述不同晶面和晶向的原子排列情况及其在空间的位向，需要确定一种统一的表示方法，这就是晶面指数和晶向指数。

确定晶向指数的步骤如下。

第一步，以单位晶胞的某一阵点为原点，过原点的晶轴为坐标轴，以单位晶胞的边长作为坐标轴的长度单位。

第二步，如图1-4所示，过原点 O 做一直线 OP ，使其平行于待定晶向 AB 。

第三步，在直线 OP 上选取距原点 O 最近的一个阵点 P ，确定 P 点的3个坐标值。

第四步，将这3个坐标值化为最小整数 u 、 v 、 w 加上方括号， $[uvw]$ 即为待定晶向的晶向指数。如果 u 、 v 、 w 中某一数为负值，则将负号记于该数的上方，如 $[\bar{1}10]$ 、 $[1\bar{2}1]$ 等。

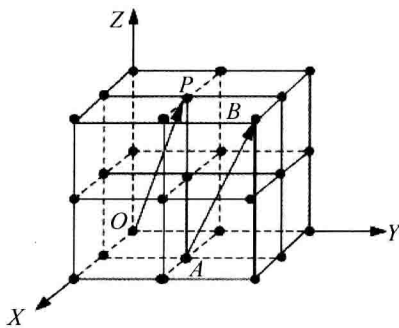


图 1-4 晶向指数的确定

1.5.2 晶面指数

确定晶面指数的步骤如下。

(1) 以单位晶胞的某一阵点为原点，过原点的晶轴为坐标轴，以单位晶胞的边长作为坐

标轴的长度单位。注意不能将坐标原点选在待定晶面上。

(2) 求出待定晶面在坐标轴上的截距, 如果该晶面与某坐标轴平行, 则截距为 ∞ 。

(3) 取 3 个截距的倒数。

(4) 将这 3 个倒数化为最小整数 h 、 k 、 l 再加上圆括号, (hkl) 即为待定晶面的晶面指数。如果 h 、 k 、 l 中某一数为负值, 则将负号记于该数的上方, 如 $[\bar{1}10]$ 、 $[1\bar{2}1]$ 等。所有相互平行的晶面, 其晶面指数相同, 或数字相同而正负号相反, 如 (111) 与 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 代表平行的两组晶面。

在晶体中, 有些晶面的原子排列情况相同, 面间距完全相等, 其性质完全相同, 只是空间位向不同。这样的一组晶面称为晶面族, 用 $\{hkl\}$ 表示。例如, 在立方晶系中:

$$\{100\} = (100), (010), (001), (\bar{1}00), (0\bar{1}0), (00\bar{1})$$

$$\{110\} = (110), (101), (011), (\bar{1}10), (1\bar{1}0), (01\bar{1}),$$

$$(\bar{1}0\bar{1}), (10\bar{1}), (\bar{1}\bar{1}0), (\bar{1}0\bar{1}), (0\bar{1}\bar{1})$$

如果不是立方晶系, 改变晶面指数的顺序所表示的晶面可能不是等同的。例如, 对于正交晶系, (100) 、 (010) 、 (001) 这 3 个晶面上的原子排列情况不同, 晶面间距不等, 因而不能归属于同一晶面族。此外, 在立方晶系中, 具有相同指数的晶向和晶面必定相互垂直, 即 $[hkl]$ 垂直于 (hkl) 。但是此关系不适用于其他晶系。

六方晶系的晶面指数和晶向指数同样可以应用上述方法确定, 但这样可能会出现同一晶面族中一些晶面的指数不一样的情况, 因而很不方便, 晶向也是如此。对于六方晶系, 一般都采用另一种指数标定方法。根据六方晶系的对称特点, 对六方晶系采用 a_1 、 a_2 、 a_3 及 c 4 个晶轴, a_1 、 a_2 、 a_3 之间的夹角均为 120° , 如图 1-5 所示。这样, 其晶面指数和晶向指数就分别以 $(hki l)$ 和 $[uvw]$ 4 个指数来表示。采用这种标定方法, 可以使等同晶面与等同晶向各具有同一组指数。

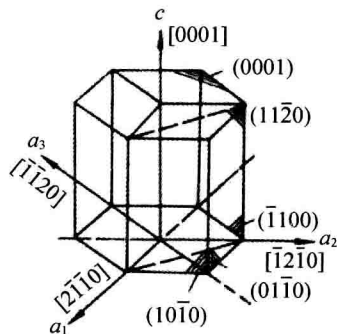


图 1-5 六方晶系的晶向和晶面

根据几何学, 三维空间独立的坐标轴最多不超过 3 个, 而应用上述方法标定的指数形式上是 4 个指数。但是不难看出, 前 3 个指数中只有两个是独立的, 它们之间有以下关系, 即:

$$i = -(h+k)$$

$$i = -(u+v)$$

图 1-5 中举出了六方晶系中一些晶面和晶向的指数。

1.5.3 金属晶体中 3 种典型的晶体结构

在金属晶体中,金属键使原子(分子或离子)的排列趋于尽可能地紧密,构成高度对称性的简单晶体结构。最常见的金属晶体结构有 3 种类型,即面心立方结构(Face-Centered Cubic, FCC)、体心立方结构(Body-Centered Cubic, BCC)和密排六方结构(Hexagonal Closed-Packed, HCP),前两种属于立方晶系,后一种属于六方晶系。

1. 面心立方结构

面心立方结构的单位晶胞如图 1-6 所示,除单位晶胞的 8 个角上各有一个原子外,在各个面的中心还有一个原子。具有面心立方晶格的金属有 γ -Fe、Al、Cu、Ni、Au、Ag、 β -Co 和 Pb 等。

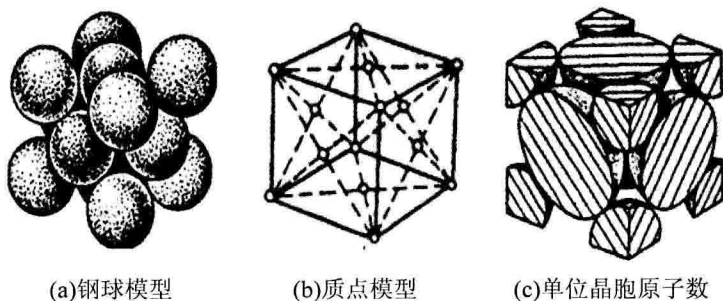


图 1-6 面心立方结构的单位晶胞

2. 体心立方结构

体心立方结构的单位晶胞如图 1-7 所示,除单位晶胞的 8 个角上各有一个原子外,在体心上还有一个原子。具有体心立方晶格的金属有 α -Fe、Cr、W、V、 β -Ti 和 Mo 等。

3. 密排六方结构

密排六方结构的单位晶胞如图 1-8 所示,在六方单位晶胞的 12 个角上以及上下底面的中心各有一个原子,单位晶胞内部还有 3 个原子。具有密排六方晶格的金属有 α -Ti、 α -Co、Mg、Zn、Be 和 Cd 等。

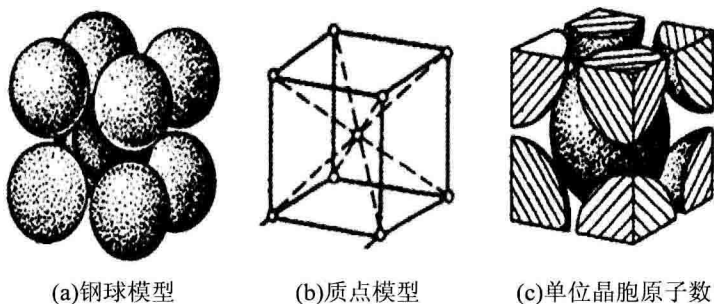


图 1-7 体心立方结构的单位晶胞