

金属的结构

STRUCTURE OF METALS

〔美〕 C. S. 巴瑞特 T. B. 马萨尔斯基 著

2
(3)
机械工业出版社

75.12
139(3)

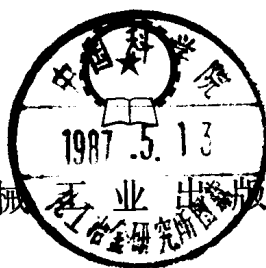
金属的结构

第三修订版

〔美〕 C. S. 巴瑞特 T. B. 马萨尔斯基 著

清华大学 陶琨 王英华 等译
潘金生 范玉殿
李恒德 校

3k590/19



机械工业出版社

译 者 的 话

本书的主要内容是介绍测定晶体和非晶体材料结构的方法，某些主要结构的特性和有关理论，以及晶体的缺陷，晶体缺陷的观测方法，晶体结构间的转变等。本书的特点是既能详细地介绍实验方法又能深入地讨论金属的理论，两方面都有一定的深度，可以相互促进对问题的理解。

本书自 1943 年第一版问世以来已成为一本经典著作，曾在很多国家出版。既能为 研究工作提供有价值的参考（包括主要的研究成果和进展），又可作为学生（大学生及研究生）学习有关基本原理、方法和理论的教学参考书。

本书第 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 章由陶琨翻译，第 10, 11, 12, 13 章由潘金生翻译，第 1, 2, 15, 16, 17, 18 章由王英华翻译，第 19, 20, 21, 22, 23 章及附录由范玉殿 翻译。第 14 章由李恒德翻译。全书由李恒德校。

序 言

本书讲述测定晶体和非晶体材料的结构时最常用的方法,描述这些材料结构及其对称性,并概述许多最重要的结构的特性及有关理论。同时,对晶体缺陷、晶体缺陷的观测方法及不同晶体结构之间的转变也进行了讨论。

对于关心冶金、材料科学、化学及固体物理的研究工作者来说,作者力图使本书成为一本方便的参考书,但是也力图使书中很多章节对大学生及研究生可以用作参考。作者感到一本中等篇幅的书有可能有多种用法。这种乐观的看法是来自本书的前几版曾被广泛地、多方面地采用。很多读者进行讨论所得到的结论是:尽管广泛的修订是有益的,但此书既不应该在篇幅上大幅度的扩充,也不应该在涉及的广度上作较大的缩减。

前四章介绍晶体点阵、晶体对称性、投影方法及其应用等方面的基本知识,以及倒易点阵和晶体衍射的基本原理。第5~9章,第15~17章以及第22章和第23章介绍实验方法。其余各章则是讨论研究的结果。虽然本书对金属和合金比对非金属物质给予更多的注意,但是作者并没有企图把讨论仅仅限制在金属材料上。事实上,有关论述方法的各章节对各种材料几乎是同样适用的;例如有关结构测定、缺陷和用近代显微方法观测缺陷、单晶位向和多晶材料择优取向的测定、相图测定、物相鉴定以及应力分析等章节就是如此。

在这一版中,对某些课题的论述作了广泛的修订,特别是下述部分:合金的晶体结构;超点阵及其相变;超点阵中的短程有序;金属和合金的结构理论;织构、织构测定和织构理论;相变和沉淀;层错和一些类型的晶体缺陷及其研究方法;冷加工金属;液体;物相鉴定;晶粒和颗粒大小测定;衍射仪的操作;X射线形貌术;电子显微镜;电子衍射;中子衍射。还列出了一些最有用的晶体学工作的计算机程序。对很多表格作了修订,使之包含新的内容。也新加了一些表格内容,其中包括关于金属、超点阵和合金的结构,以及在高压状态下的金属和化合物的结构。在高温和低温时的结构内容也有所扩充。

要大体保持此书以前各版的较广的涉及范围而又不要过分的扩充篇幅,对此作者是感到有困难的,并希望此版中对这个问题的处理能使读者满意。我们压缩(但不是取消)了最基本的部分,因为很多书中都有这些材料,并且对大多数读者而言均早已熟悉。因此我们只给出了基本原理、例子、以及对近年来研究课题的评论性讨论。对复杂的细节则加以避免,因为任何从事该课题的研究者反正都必定要去查阅原始文献的。但是,我们力图举出列有细节、进一步的结果和广泛的参考文献清单的重要文献,以方便读者。最后,我们认为对大多数读者不常参阅的部分,采用小号字印刷以节省篇幅。

很多朋友提出了建议和意见,或允许引用他们的数据和图表,对此作者表示感谢。下列各位阅读了部分手稿并提出了改进意见,对此作者特别表示感谢: J. A. Beardon, Paul A. Beck, M. B. Bever, J. B. Cohen, Mrs. V. B. Compton, R. M. J. Cotterill, A. English, L. M. Falicov, John Goldak, Peter Haasen, Karl Haefner, W. H. Hu, R. W. Johnson, J. K. Mackenzie, R. E. Marburger, M. Marezio, M. Meshii, M. H. Mueller, M. V. Nevitt, H. M. Otte, E. Parthé, Horace Pops, W. Pfann, R. E. Reed-Hill, Hiro-

shi Sato, C. G. Shull, J. W. Stout, Gareth Thomsa, L. F. Vassamillet, Ray Wad-
doups, C. B. Walker, Charles Wert.

由于下述一些安排,使这一版的工作得到了促进,对此作者非常感激。早期,我们在1963年夏同是斯坦福大学的客座教授。后期(1965~1966年),我们都在牛津大学 Hume-Rothery 教授的冶金系工作, C. S. 巴瑞特被聘请为 George Eastman 客座教授, T. B. 马萨尔斯基得到 John Simon Guggenheim 研究经费的支持。在这整个时期中,我们自己所在的单位——芝加哥大学和梅隆研究所——始终给予支持和鼓励,这是我们十分感谢的。我们还要感谢对前几版提出意见和评论的 R. F. Mehl 教授以及这些年来提出意见的很多读者。最后,我们感谢巴瑞特夫人在这一版的编辑工作中再次给以协助。

C. S. 巴瑞特

T. B. 马萨尔斯基

目 录

第1章 晶体学基础

引言	1
非晶态和半晶态	1
点阵	3
晶系	3
晶胞	4
晶胞中位置的坐标	6
点阵方向和平面的指数	7
六方指数	8
指数变换	9
晶体学中的矩阵	10
晶带和晶带轴; 晶体几何	11
对称型和点群	11
空间群	15
滑动面和螺旋轴	16
空间群符号	17
等价点表	18
一般的结构类型——《结构通报》符号	19

第2章 极射投影

参考球及其极射投影	21
大圆和小圆的投影	22
分度球和极射投影网	23
网的转动	25
角度的测量	25
极射投影的性质	26
晶体的标准投影	27
单晶丝和片的取向	30
应用	30
其他透视投影	34

第3章 X射线, 底片和计数器

连续谱	36
特征谱	37
特征辐射和吸收的起源	37

谱线强度和电压的关系	38
X射线的吸收	39
滤光	40
单色器	42
散射辐射	42
X射线管	43
衍射用X射线管的电学设备	43
X射线的防护	44
X射线的照相功能	44
测量X射线的电子学方法	45
综合稳定性; 监测器	48

第4章 晶体的X射线衍射

原子对X射线的散射	51
布拉格公式	51
劳埃方程	52
晶面间距	54
散射波的增强	55
结构因子	56
倒易点阵	58
晶面间距	59
衍射条件	59
Ewald反射球	60
X射线衍射方法	61

第5章 劳埃法和发散X射线法

测定对称性	62
劳埃图象的心射投影	63
星芒	63
劳埃投影的特征	64
聚焦劳埃点	65
发散X射线照相	65

第6章 转动晶体法

转动晶体照片的标注	70
倒易点阵的应用	71

照片上衍射斑点的指数	73
回摆晶体照相	73
魏森堡相机	74
德琼-包曼 (de Jong-Bouman) 相机 和旋进相机	75
使用计数管的仪器	75
用计数管测量强度	76
低温操作	77
高温操作	77
精确测定点阵常数的邦德 (Bond) 法	77

第7章 粉末法

粉末相机	81
试样制备	81
高温操作	82
低温操作	82
高压操作	84
聚焦相机	84
单色器	85
单色器的混杂波长	86
辐射的选择	86
衍射仪	86
衍射仪的试样制备	88
用衍射仪测量强度	89
计数的统计性	90
计数率表的统计性	91
粉末衍射图象的注释	91
晶胞未知时的注释方法	93
衍射图象的数字求解方法	93
衍射图象的图解法	94
精确测定点阵常数	95
德拜照相误差的减小	95
回射照相的外推法	96
柯亨最小二乘法	98
Hess 的修正	98
最小二乘法的计算机程序	99
衍射仪法的校正及外推方法	99
波长和折射	100
用粉末衍射作化学分析	101
由衍射线的宽化测定晶粒大小	103
由德拜环的斑点测定晶粒大小	104
X 射线的小角度散射	105

相图测定	106
快速冷却, “溅冷” 和 “压冷”	108

第8章 晶体结构测定

测定对称型	115
测定晶胞	116
测定空间点阵和空间群	116
晶胞中的原子数或分子数	117
测定原子位置	118
原子和离子的尺寸	119
结构测定举例	119
决定衍射线强度的因素	120
单个电子的散射	120
单个原子的散射	121
原子散射因子的计算	122
X 射线散射的色散校正	123
单个晶胞的散射	123
积分强度	123
洛伦兹-偏振因子	124
吸收因子	124
多重性因子 P	124
温度因子	125
消光	125
尺度因子; 尺度因子和温度因子的修正	126
以 Fourier 级数表示电子密度	126
帕特逊 F^2 级数	128
帕特逊-哈克 F^2 级数	129
矢量组; 叠合法	130
误差综合分析	130
计算机程序	131
其他技术	131
液体和非晶态固体的衍射	132
径向分布法	132

第9章 测定极图和位向

择优取向的测定	137
衍射信息的极射投影	137
丝织构	138
极图的绘制	139
研究织构用的试样和相机	140
用 X 射线衍射仪研究织构	141
反极图	143

以各个晶粒的取向为基础绘制极图	143
测定丝织构反极图的 Harris 法	144
Jetter, Mc Hargue 和 Williams 的方法	144
Mitchell 和 Rowland 的方法	145
Roe 和 Krigbaum 的方法	146
<u>测定单个晶体的位向</u>	146
用蚀坑测定位向	146
用回射劳埃法测定晶体位向	147
透射劳埃法	152
用 $K\alpha$ 辐射定向	153
用衍射仪定晶体位向	155
按一定位向切割晶体	155

第10章 金属和合金的结构

<u>元素的结构</u>	158
8- N 规则	161
多晶型现象	162
<u>固溶体</u>	163
固溶体的类型	163
固溶体类型的确定	165
在简单的金属结构中不同元素的原子 的分布	166
<u>中间相</u>	168
合金相和化合物的名称	170
正常价化合物的结构	170
砷化镍结构 ($B8_1$ 和 $B8_2$)	173
电子相	174
具有立方对称的电子相	178
具有六方对称的电子相	180
Laves 相	180
间隙相和化合物	182
由过渡族元素、稀土元素等形成的相 结构	184
具有确定化学式的相	185
成分可变的相	186
其他的复杂结构	187

第11章 超点阵

常见的超点阵类型	195
$L1_2$ 或 Cu_3Au I 型超点阵	195
$B2$ 或 β 黄铜型超点阵	195
$L1_0$ 或 $CuAu$ I 型超点阵	196

$Cu-Pt$ 系中的 $L1_1$ 超点阵	196
$D0_3$ 和 $L2_1$ 超点阵	197
$D0_{19}$ 或 Mg_3Cd 型超点阵	198
不常见的超点阵	199
长周期超点阵	199
超点阵理论基础	201
短程有序	204
短程有序的多参数定义	205
其他的有序化理论	206
用 X 射线测定有序度: 温度关系	207
用 X 射线测定有序度: 其它复杂的因素	207
超点阵畴	209
超点阵的电子衍射	209
反相边界的透射电镜研究	210
蒙特-卡罗计算	212
超点阵转变的热力学级次	212

第12章 金属晶体中的电子

金属键	221
金属中的结合力和排斥力	220
金属价	221
金属的电子理论	222
电子在点阵中的运动	224
布里渊区	226
能级的填充	227
导体、绝缘体和半导体	228
能带	229
费米面	229
修正的 Bloch 模型	230
费米面的测绘	230
贵金属 Cu 、 Ag 、 Au 的电子结构	234
过渡族金属的电子结构	234
电荷振荡	236
超导	237

第13章 合金相理论

电化学因素	242
合金中的电子浓度	243
合金的能带结构	243
合金中的费米面和布里渊区	244
Hume-Rothery 规则	245
以贵金属为基的合金初级固溶度的电子	

理论	245
电子相的稳定性	247
长周期超点阵的稳定性	249
用电子浓度作为合金结构的普遍参数	251
点阵常数	253
点阵常数和布里渊区的交迭	255
缺陷结构	258
V族半金属和IV-VI族半导体的能带结构	258
金属中的原子尺寸	260
固溶体中的原子尺寸	261
固溶体中的原子尺寸效应	261
体积尺寸因子	262
Vegard 定律的偏差	262
几何原则	264
限制	266
合金相中的晶族	267

第14章 晶体中的缺陷

点缺陷	273
位错理论的发展	274
刃型位错和螺型位错	275
全位错和分位错; 层错	276
晶体中的位错含量	277
面心立方晶体中位错的 Thompson 记号	278
位错结, 层错能, 交滑移	278
位错环	280
割阶、卷线和缠结	280
位错网络和小角度晶界	281
凝固导致的缺陷	283
位错的交互作用	283
晶界和晶粒形状	284
滑移、孪生和解理的晶体学	285
孪晶	287
形变孪晶	287
形变孪晶机制的理论	289
形变孪晶中的剪切	289
孪晶的晶体学要素	290
观测到的孪生要素	291
解理	291
位错和应力腐蚀开裂	293

第15章 X射线和电子显微术

X射线方法	302
X射线形貌相(反射象)	302
最简单的, 低倍方法	302
Berg-Barrett 方法	303
Bonse 方法	306
Lang 方法	306
Borrmann 方法	307
形貌照相法的一般特征	308
亚结构照相的其他方法	308
电子显微镜	309
装置	309
测定位向	310
复型	311
薄膜的透射电镜照相	311
象衬	312
象衬的运动学理论	312
振幅-相位图	314
层错象	315
位错与位错环的象	316
共格沉淀	317
箔厚的测量	317
超高压电子显微镜	318

第16章 不完整晶体和冷加工金属的衍射

取向范围, 星芒	322
形变和不完整晶体的倒易点阵	322
非均匀残余应变	323
微小的相干区域	323
层错	324
微粒宽化和应变宽化的 Fourier 分析	325
层错宽化的分析	328
一般性论述	330
面心立方和密排六方粉末图象	330
体心立方粉末图象	330
层错几率 α 与层错能 γ 之间的关系	332

第17章 X射线测定应力

X射线方法的特点	336
弹性应力——应变关系	336

测定主应力之和 ($\sigma_1 + \sigma_2$) 的方法	337
应变椭圆和应力椭圆的方程	339
σ_z 的两次曝光法	340
底片摆动的修正 (两次曝光法)	340
测定 σ_z 的单曝光方法	341
σ_1 和 σ_2 在方向已知时的测定法	341
主应力大小和方向的测定方法	341
弹性常数; 各向异性	342
照相应力测定装置	343
X 射线衍射仪测应力	343
X 射线束的穿透深度	345
表面下的应力与深度关系	346
实际应用和注意事项	346
反射宽化和不均匀应变	347

第18章 固态相变

马氏体转变的一般特征	350
多晶型变化	350
相变形态学	352
魏氏组织中的点阵关系	353
沉淀面和沉淀物形状	354
不连续沉淀和共析反应	354
时效期间发生的变化	355
Al-Cu, Al-Ag 和 Cu-Be 在时效期间的 结构变化	355
时效初期的 X 射线衍射	356
时效硬化合金的电子显微镜研究	356
“边带”合金的结构	357
旋节分解	358
块状转变	359
CuAu 中的有序-无序转变	360
碳钢中的结构和奥氏体分解	362
马氏体的形状变化、形貌和动力学	365
马氏体转变的晶体学	366
马氏体形成的现代表观理论	367
现代理论的不足	369
某些非铁马氏体的特点	369
“爆发”现象	371
热弹性和超弹性马氏体	371
应变导致的转变	372
其他反应中的取向	372
一般的固态转变	373

一级与二级转变的比较	373
------------	-----

第19章 铸件和沉积物的取向

柱状晶粒的取向	384
电沉积物的位向	385
蒸镀和溅射金属薄膜	386

第20章 冷加工造成的择优取向

织构的重要性	389
织构发展的一般原理	389
多晶线材和棒材的织构	390
多相线材的织构	392
压缩织构	392
拉伸和压缩织构的理论	393
Taylor 的织构理论	393
非均匀流动和形变带对织构的影响	394
关于丝织构形成的近期理论	396
轧制织构的描述	397
面心立方金属的轧制织构	397
体心立方金属的轧制织构	400
密排六方轧制织构	400
轧制织构的理论	401
扭转织构	403
冷拉管材	403
深冲压的织构	403
热加工织构	403

第21章 退火后的择优取向

影响织构的变量和机理	408
再结晶线材和压缩试样	408
面心立方板材的立方织构	409
面心立方板材的其他退火织构	411
体心立方板材中的再结晶织构	411
密排六方板材和 α 铀的再结晶织构	413
软磁板材	413
退火织构的理论	415
面心立方金属的立方织构理论	417
硅钢织构的理论	417

第22章 电子衍射

电子波	421
-----	-----

设备	422
电子衍射图象	422
试样	423
多晶材料的鉴定	424
额外的衍射环	424
超薄晶体的衍射	425
穿透能力	425
氧化层	425
择优取向	426
抛光表面	426
薄沉积物	427
散射强度	428
结构测定	428
菊池线	429
原子衍射和分子衍射	430
低能电子衍射	430

第23章 中子衍射和磁结构

设备和方法	434
原子核对中子的散射	434
非磁性物质的结构测定	435

磁性材料的中子散射	436
磁结构类型	437
金属和合金的磁结构	438
化合物的磁结构	438
中子的非弹性散射	439

附 录

A-1 物理常数和数值因子	441
A-2 晶体几何	441
实空间和倒易空间的单胞	441
晶体中的晶面间距	442
晶体中晶面之间的夹角	442
倒易点阵的坐标轴和夹角	443
晶带定理	443
点阵中的点和面	444
等同间距	444
方向之间的夹角	444
线与面相互垂直的条件	444
A-3 二次型	446
A-4 X射线的质量吸收系数 (μ/ρ)	449
A-5 X射线的发射和吸收波长	449
A-6 元素的晶体结构	452

第1章 晶体学基础

引言 晶体中的原子排成某种图样，这种图样本身在整个晶体的三维空间中重复。早期，特别是17世纪的一些晶体学家认为，晶体是由大量相同的单元在三维空间紧密堆垛而成的。最初几世纪，Kepler、Hooke和Huygens假定单元是球形或椭球形，而P. C. Grignon、Torbern Bergman和Romé de l'Isle则认为单元是多面体。继这些定性的设想之后，Haüy创立了定量晶体学学科。他根据相同结构单元堆垛的设想，推导出晶面角的数学表达式。这些晶面角是对于给定晶态物质可以精确测量的，并且是恒定的^[1]。直到最近——1912年，更确切地说，是到首次用X射线揭示晶体内部实际结构时这些设想的普遍正确性才被证实。在此期间，人们发现了这些角度关系及其对称性，为晶体分类提供了良好的基础，并且在多年实践中，证实它们对鉴定矿物特别有用。

于1912年劳埃(Max von Laue)发现晶体的X射线衍射，布拉格(W. L. Bragg，即Laurence爵士)首次分析晶体(岩盐)结构，其父布拉格(W. H. Bragg，即William爵士)测定单色X射线的波长，在此以后，人们才开始从原子分布的角度真正地去理解晶态。

一下子，晶体学家们掌握了一种有效的工具，用以推断晶体结构基本单元的严格尺寸和形状，以及组成这个单元的原子所具有的空间构型。人们首次不是仅凭设想的，而是根据实际的内部结构，去探索晶体宏观性能的起因。这一发展及其派生的领域，对纯理论和应用科学的冲击是巨大的，无与伦比的。

起始于1912年的X射线衍射，以后又扩展到电子和中子衍射的晶体学，具有极其广泛的意义，以致在半个世纪以后，成为比以往任何时期都更加活跃的领域^[2]。在矿物、金属、食品、药物、生物组织、纺织品、纤维、塑料以及各种类型的有机和无机材料等领域中，它都作出了无数的贡献。因此，对物理学家、化学家、矿物学家、冶金学家和工程师们来说，了解和掌握晶体学的基础理论、方法、主要成就以及未来的发展潜力，是越来越重要了。

要掌握上述晶体学各个领域的基本原理，并了解上述领域的发展趋势，就应当懂得讨论这些问题所用的晶体学语言——一种晶体学家的“速记法”。用这种全世界通用的术语，人们可以简练而又准确地表达晶体的全部对称性（不仅晶体外表面的对称性，也包括内部结构的对称性），晶体中的原子位置，以及晶体的衍射特征。因此，书中首先扼要地介绍了这些术语，解释对称性和内部结构的周期性，并且介绍晶体学工作中有价值的标准表格。本书第2章将阐明便于形象地理解晶体学几何关系的图示法。在随后几章中将讨论衍射方法及其应用。最后几章介绍了实际晶体的结构及其有关理论，晶体不完善性及其起因，多晶材料中的晶体位向，以及固态转变的本质。全书着重于如何用X射线、电子和中子衍射等现代技术，来观察上述各种特征。

非晶态和半晶态 气体毫无晶态特征，因为组成气体的原子或分子的运动和间距都是无规的。液体和玻璃也没有晶态特征；在这些物质中，虽然各个原子彼此倾向于构成原子紧密均匀分布的集团，但在三维空间没有构成远程的周期性。某些原子集团可能类似于细小的晶

粒，具有材料结晶后将会形成的原子组态。但是，别处的集团却与它不同，其中有些集团的原子组态不同于任何三维晶体。每个特定的局部原子组态，其寿命都很短，并且随着热运动引起的原子迁移而经常变化。

液态有确定的体积，但没有确定的形状；在低温时，液体变成固体，具有确定的形状和体积。固体可以是晶态或是非晶态；如果是非晶态（无定形态，类玻璃态，玻璃态），它实质上就是一种过冷液体，只不过物理性能与普通液体不同。按照惯例，人们通常用粘度来区分玻璃体与液体。如果粘度低于 10^{15} P (泊) $\ominus$ (cgs 单位)，就称为液体，高于 10^{15} P 则称为固体。加热或冷却时，液态与玻璃态之间的转变是个渐变过程，而更加根本的液态与晶态之间的转变则比较突然。如果把固体保持在足够高的温度使原子之间能够交换位置，那么晶体也可以在非晶体中形成和长大。这就是玻璃的反玻璃化过程。晶体不是以粘性流动的方式进行形变；对晶体来说，如果施加的应力低于一定临界值，实际上就没有永久形变，而在应力较高时，塑性变形的速率也完全不同于液体和玻璃态固体。

不仅具有复杂晶体结构的物质可以形成玻璃体，某些具有简单结构的物质也能形成玻璃体。这些物质的结合键也是各种各样的，有金属键、共价键、离子键、也有范德瓦耳键。Turnbull 发表过有关液态和玻璃态理论的评论文献^[3]。金属用通常的过冷方法不能制成玻璃态，但是，对于某些金属和合金，可以用不同方法产生无定形态和接近于无定形态。某些在极低的温度下气相沉积的金属就是无定形状态；将液滴高速喷到冷金属表面，也能使某些合金过冷成玻璃态^[4]。Bridgman 指出，某些金属在转动的砧座之间受到压缩应力而发生极大的塑性剪切形变，其结晶状态几乎能够全部破坏^[5]。在某些情况下，机械抛光引起固态表面层的塑性形变也导致结晶状态近于破坏。

无定形物质通常是各向同性的，即在任意方向测试时都呈现出相同的物理和化学性质（如果它是均匀的而且没有内应力）。但是晶体的许多性能都是有方向性的。例如，晶体的电导率、热导率、热膨胀、弹性常数、光学常数和暴露表面的化学活性等，就或多或少具有方向性（各向异性）。在晶体生长的时候，方向性特别明显。因为如果允许晶体在没有器壁限制或其他因素干扰的状态下生长，它就将形成特定的生长面。这些面与内部结构有密切联系。实际上，生长面的对称性乃是鉴别矿物和确定晶体位向的重要手段（见第 2 章）。

物质可以是晶粒极细的多晶体，以致实际上不存在远程的周期性。也曾发现其他各种半晶态的排列。远程周期性也可以只存在于一个方向，例如，无规取向的原子层，按恒定间距堆垛而成的层状结构就是这种情况。单层原子也能排成二维晶体（例如某种物质在另一种物质表面上的单分子层）。由长链分子构成的高分子聚合物能具有各种程度的短程有序度（由分子交联程度决定）。对于不同物质或某些物质在不同条件下，长链分子呈相互平行排列的程度差别很大。所有实际晶体都有偶然空着的原子位置，即它们含有“空位”。大多数晶体还存在着整个或部分原子层的离位 $\ominus$ 。晶体中的杂质或合金元素的原子，可以排列在基体原子之间的间隙中，也可以随机地或按某种规律替代基体原子。所有这些与晶体完整性的偏离，都对某些物理、化学和力学性能（“结构敏感”性能）带来重大的影响。但是，如果人们想要理解有关晶体的近代观念和研究工作，那么在考虑不完整晶体之前，首先讨论理想完整晶体的性质，了解必须熟悉的重要事实、概念和术语，是合乎逻辑的。

$\ominus$ 1 泊 (P) = 10^{-1} Pa·s

$\ominus$ 即层错——译注

点阵 既然晶体的基本特征是其内部结构的周期性，那么很自然就应当把原子排列与空间的网点阵列联系起来。后者称为空间点阵，或简称为点阵。点阵中各个点的环境是彼此相同的。图 1-1 就是一个例子。我们首先考虑晶体中的任意原子列。沿着列的方向，原子排列总是按一定的间隔重复着。因此，用一系列等间距的点就可以描述这种重复的规律性。这些点就是空间点阵的点 $\odot$ 。与此类似，原子面上的周期排列可以用二维排列的点来描述。每一个点都与一个相同的原子团（或仅仅一个原子）相联系。若矢量 $\mathbf{a}$ 表示在某平面上沿某一点列由一点移动到相邻点的平移方向和大小，矢量 $\mathbf{b}$ 是沿另一点列的平移方向和大小（如图 1-1 所示），那么矢量关系 $\mathbf{r}_{uv} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b}$ 就表示此平面上其他阵点的位置（此处 u 、 v 是整数）。可能选择一组矢量 $\mathbf{a}$ 和 $\mathbf{b}$ ，使 u 和 v 对所有的点都是整数。另一方面，按其他方式选择这些矢量可能较为方便，例如让 $\mathbf{a}$ 和 $\mathbf{b}$ 相互成直角，这时某些点的 u 和 v 可以是分数值。最后考虑整个三维晶体的周期性。这时需要三个不在同一平面上的基本平移 $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$ 和 $\mathbf{c}$ 。三维空间点阵中的任何一点都能够由 $\mathbf{r}_{uvw} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ 来确定。如上所述，如果希望的话可以选定矢量 $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$ 和 $\mathbf{c}$ ，使 u 、 v 和 w 是整数。平移 $\mathbf{c}$ 可以使包含 $\mathbf{a}$ 和 $\mathbf{b}$ 的点阵面与其他平行的点阵面重叠。

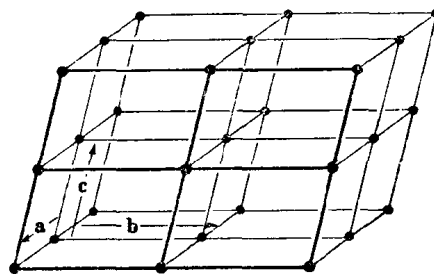


图1-1 空间点阵

对于许多普通金属和周期表中的其他元素，晶体空间点阵中的点是由单原子占据；不过，在大多数晶体中，它们是相同的原子群或基占据中心。在一完整晶体中，这种原子群无论在成分上，还是在取向上都彼此相同，以致细致地观察者，从某一点跳到另一点，都不可能区分它们；任一点的外观都与其他点相同。

基本平移矢量是作为晶体的参考轴。这些晶轴是否成直角，是否相等，取决于所研究的晶体。如果考虑到轴间夹角或轴长的相等或不相等所能得到的全部组合，总共可能有 14 种点阵。空间点的排列不可能多于这 14 种，除非这些点与其它的点是可区别的。由于布拉维首先正确阐述了点阵的概念〔6〕，所以称之为布拉维点阵。这 14 种点阵中的每一种都称为一种平移群。这是因为晶体中所有 $\mathbf{r}_{uvw}$ 型平移的总体构成一个群。这 14 种平移群（以及下文阐述的晶体对称特征）能够由群论导出。

“点阵”这一名词往往随使用作晶体结构的同义词，这是不正确的，而且是含混不清的。“点阵”这个词应当是指晶体的重复图样，像上面所阐述的那样，不是指晶体中原子的实际排列。原子的排列宜称为晶体结构。能够想到，各种晶体结构的数目是无限的，但只可能有 14 种点阵。

晶系 表示点阵中的点或结构中的原子时，是采用晶轴为坐标。例如，对称性最高的晶体所参照的是相互成直角的轴。它们构成一个立方体的三个棱，即轴的立方系。每种空间点阵都有便于使用的轴系，晶体学中总共使用 7 种不同的轴系。每种都有确定的角度或长度，它们之间可以相等也可以不相等。这也是分类矿物时使用的七种晶系的基

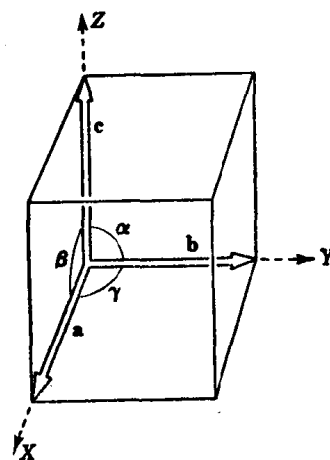


图1-2 点阵轴、轴间夹角和晶胞

① 称之为结点或阵点——译注

础, 图 1-2 中的矢量 a 、 b 、 c 表示成右手取向。晶体学中总是采用这种作法。正对 a 轴的角称为 α 角, 等等。晶体结构一旦确定, 就能找到轴长度 a , b , c 用埃为单位表示的确定值, 并且有确定的角 α , β , γ 。各种晶系列于表 1-1, 并列出于属于每种晶系的若干晶体实例。

表 1-1 晶系

系	轴 和 轴 间 夹 角	实 例
三 斜	三个轴不成直角, 任意长度 $a \neq b \neq c$ ① $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	K_2CrO_7
单 斜	三个轴任意长度, 其中一对轴不成直角 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	β -S $CaSO_4 \cdot H_2O$ (石膏)
正 交 (斜方)	三个轴成直角, 长度不相等 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	α -S $GaFe_3C$ (渗碳体)
正 方	三个轴成直角, 两个轴长度相等 $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	β -Sn TiO_2
立 方	三个轴相互垂直, 并且长度相等 $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cu, Ag, Au $FeNaCl$
六 方	三个共面轴成 120° , 并且长度相等 第四个轴与它们成直角 $a_1 = a_2 = a_3 \neq c$ (或 $a_1 = b \neq c$) $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$	Zn, Cd NiAs
菱 形 (三角)	三个轴长度相等, 等倾斜, 不垂直 $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	As, Sb, Bi 方解石

① 本表中 $\neq$ 的意思是不一定相等, 且一般地有差别。

晶胞 以晶轴为棱所构成的平行六面体称为晶胞。晶胞的重复堆积就构成了晶体。晶体中的每个晶胞与所有的其他晶胞在尺寸、形状和取向上全都相同。于是, 晶胞是晶体的基本构成单元, 具有某种排列的晶胞在三维空间重复, 就给出了整个晶体的结构。所画的晶胞总是在顶角处有结点, 但是某些点阵的晶胞在某些面的中心或体的中心处也有结点。只在角处有结点的晶胞叫做初级晶胞, 实际上它们能够用于全部 14 种点阵, 但是, 这样某些晶胞呈现出的对称性将低于其点阵表现出的对称性, 并且导致不必要的复杂化[⊖]。

14 种空间点阵, 以通用晶胞表示于图 1-3, 并在表 1-2 中列出。应当注意, 在每个晶系中都有一个空间点阵是初级的, 它只在顶角处有结点。在普遍采用的 Hermann-Mauguin 符号中, 用 P 表示它们。在单斜系中, 有一个晶胞在对着 c 轴的面 (包含 a 和 b 轴的面) 的中心具有结点, 即除了顶角的结点外, c 面也具有一个结点; 这种晶胞用符号 c 表示, 底心正交晶胞也是如此。带有体心结点, 即体内有心的晶胞记为 I 。各个面都有心的晶胞记为 F 。菱形晶胞虽然是初级晶胞, 用 R 作为符号。

或许认为可以把面心正方 ($f.c.t$) 点阵加到该表中, 因为这种排列满足空间点阵的要求。不过只要画出这种排列的草图就会清楚, 轴和原点换一种取法, 该点阵就可以用体心正方 ($b.c.t$) 描述, 于是, 与表中列出的就没有什么不同了。与此相似, 不需要列出底心正方点阵, 因为它等价于 P 点阵; 不难找到其他等价性的例子。

⊖ 在第 10 章有说明

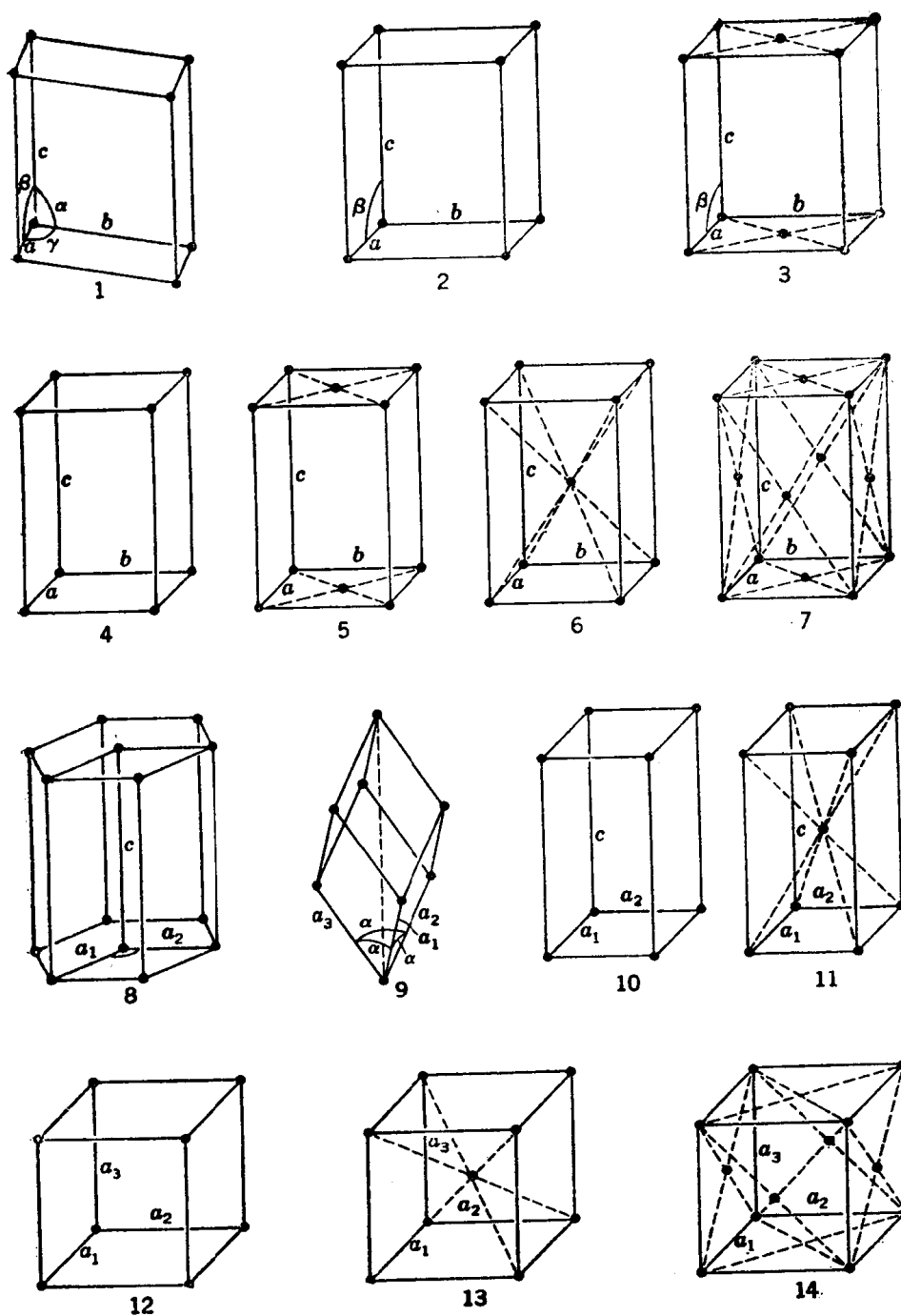


图1-3 14种空间点阵，用一个单胞表示：(1) 三斜，简单 (2) 单斜，简单 (3) 单斜，底心 (4) 简单 (5) 底心 (6) 体心 (7) 面心 (8) 六方 (9) 菱形 (10) 正方，简单 (11) 正方，体心 (12) 立方，简单 (13) 立方，体心 (14) 立方，面心

表1-2 空间点阵

晶 系	空间点阵	Herman-Mauguin 符 号	Schoenflies 符 号
三 斜 单 斜	简 单	P	Γ_{tr}
	简 单	P	Γ_{tr}
正 交	底 心 ①	C	Γ_{tr}
	简 单	P	Γ_o
	底 心 ①	C	Γ_o'
	面 心	F	Γ_o''
正 方	体 心	I	Γ_o'''
	简 单	P	Γ_t
六 方 菱 形 立 方	体 心	I	Γ_t'
	简 单	P (或 C ②)	Γ_h
	简 单	R	Γ_{rh}
	面 心	P	Γ_o
	体 心	F	Γ_o'
		I	Γ_o''

① 中心具有结点的晶胞可以选作 C 面 (XY 面), 用符号 C 表示, 或者选作 a 或 b 面, 用符号 A 或 B 表示。由于轴的选择是任意的, 所以实际的点阵平移并没改变。

② 因为六方晶体可以认为是底心正交晶体, 所以能使用符号 C 。

六方晶胞可以绘成棱平行于 a_1 、 a_2 和 c 的平行六面体, 如图 1-4 中的粗线所示。这样就像其它晶胞那样构成, 但不能直接从晶胞上表现出它为什么是六方的。不过如果将若干个这种晶胞紧紧的堆在一起, 它们的轴都全部互相平行, 就可明显地看到排列上的六方特征了, 如图 1-4。图 1-4 中的六棱柱体包含整晶胞两个, 半晶胞两个。

菱形晶体的指数, 如果需要的话, 可以按六方轴表示, 另一方面它们也能够按菱形轴来表示。菱形轴具有相等的长度, 并且彼此之间的角度也相等。各个菱形轴与等价六方轴系的 c 轴成等角度。不过, 容易混淆的原因在于有可能按两种方法选择菱形轴, 一种菱形晶胞的棱长是另一种的面对角线的一半〔7〕。

晶胞中位置的坐标 一个在空间点阵中的位置, 即在一个晶胞中的位置, 是用它的坐标来确定的。如果从原点到 x, y, z 点的矢量是 $r_{xyz} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$, 那么该点的坐标就是 x, y, z 。换句话说, 这坐标是用晶胞棱长来表示的, 而不是用厘米或埃表示。于是, 将某一结点选作原点时, 在位置 3, 2, 1 处的点, 位于矢量 r_{321} 的末端。沿 $\mathbf{a}$ 轴移动三倍的 $\mathbf{a}$ 矢量长度, 再平行 $\mathbf{b}$ 移动两倍 $\mathbf{b}$ 的长度, 最后平行 $\mathbf{c}$ 移动 $\mathbf{c}$ 的长度就到达了此点。该点应当在一个晶胞的顶角上, 其它顶角上的点也应当具有整数坐标。另一方面, 不在顶角上的点必然有某些非整数坐标。例如 $1/2, 1/2, 1/2$ 应当是体心点, $1/2, 1/2, 0$ 是一个面心点。

晶胞中的原子位置通常用一个或几个参数 (变量) 表示。比如说, 可以给出 $x + \frac{1}{2}$,

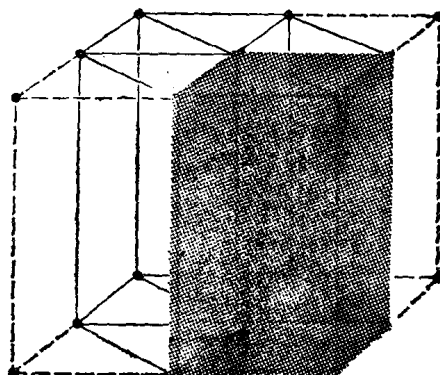


图1-4 六方晶系单胞 (阴影区) 与具有六次对称性的六边棱柱体的关系