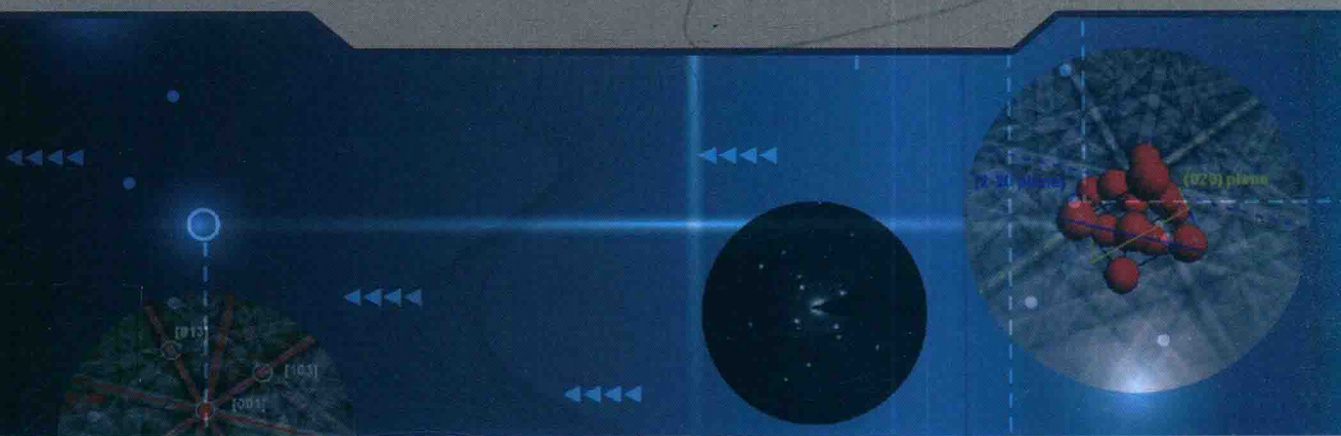


材料结构分析

王 斌 编著



科学出版社

材料结构分析

王 斌 编著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书针对金属材料分析测试的需要,主要介绍了X射线衍射分析、电子显微分析、热分析的主要原理、方法及其在材料分析中的应用;结合创新培养要求,重点介绍原理、方法、试样制备及测试中的注意事项。内容简洁,问题引入,逐层分析,适于创新型人才培养的短学时、创新引导要求。

本书可满足金属材料类本科专业的人才培养要求,也可作为研究生及工程技术人员的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

材料结构分析 / 王斌编著. — 北京:科学出版社, 2018.9

ISBN 978-7-03-057818-1

I. ①材… II. ①王… III. ①金属材料-结构分析-教材 IV. ①TG115

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 129250 号

责任编辑:张一展 叶苏苏 / 责任校对:江 茂

责任印制:罗 科 / 封面设计:墨创文化

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

四川煤田地质制图印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018年9月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2018年9月第一次印刷 印张:13

字数:310千字

定价:48.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

作为 21 世纪三大支柱产业之一，材料的发展对人类的发展与进步至关重要。无论是新材料的设计研发还是新材料的生产使用，均离不开科学的研究测试方法及手段。作为材料学科的基础课程——材料分析方法，不仅承接为同学们讲述材料结构表征分析的原理及方法的任务，更担有培养同学们科学的研究思想及方法的重任。本书是在原主编的适应大材料学科使用的《现代分析测试方法》的基础上，结合培养创新人才的教学改革要求，适应材料成型及控制工程专业人才培养的具体需要，改革撰写方法，增加实际教学引入的内容，删减有机材料的光谱分析，拓展对材料成型影响较大的应力分析内容，重新编写而成。

教材以知识性及科学性较重、对金属类专业极为重要的 X 射线衍射分析为主要教学内容，辅以简单的电子显微分析及热分析，以适应“金属材料工程”“材料成型及控制工程”“焊接技术与工程”等金属类专业的教学要求。教材推荐总学时为 40~48 学时，其中实验学时不低于 6 学时，以 X 射线衍射分析、扫描电子显微镜、X 射线应力测试等为主要内容。

本书在编写中得到中国机械工程学会材料分会残余应力专业委员会副主任、国标 GB/T 7704—2017《无损检测 X 射线应力测定方法》起草执笔人吕克茂教授的大力支持，吕老师亲自执笔了 X 射线衍射应力分析部分的主要内容，其中浸润了他近五十年的宝贵实践经验，特此表示感谢！书中还参考引用了其他优秀教材及成果，均以文献形式予以标注，在此谨致谢忱！引用及内容表述若欠准确，敬请指正并请谅解，也恳请读者对内容批评指正！

本书受西南石油大学规划教材出版基金支持。

王斌

2018 年 3 月

目 录

第1章 绪论	1
1.1 材料结构分析的地位及作用	1
1.2 材料结构分析的内涵	2
1.3 材料结构分析的发展	6
第2章 X射线衍射分析	8
2.1 X射线的产生及其物理作用	9
2.1.1 电磁辐射基础	10
2.1.2 X射线谱	13
2.1.3 X射线与物质的相互作用	17
2.1.4 X射线的探测与防护	21
2.2 X射线衍射原理	22
2.2.1 晶体学基础	23
2.2.2 布拉格方程	28
2.2.3 衍射矢量方程	31
2.2.4 厄瓦尔德图解	32
2.2.5 劳埃方程	34
2.3 X射线衍射强度	36
2.3.1 一个电子对X射线的衍射	36
2.3.2 一个原子对X射线的散射	38
2.3.3 单胞对X射线的散射	39
2.3.4 小晶体散射与衍射积分强度	41
2.3.5 多晶体衍射积分强度	42
2.3.6 衍射强度的修正因子	43
2.4 X射线衍射方法	46
2.4.1 照相机法	47
2.4.2 衍射仪法	54
2.5 X射线衍射分析的应用	62
2.5.1 物相分析	63
2.5.2 点阵常数的精确测定	73
2.5.3 宏观应力测定	79
2.5.4 X射线衍射分析在其他方面的应用	111
主要参考文献	114
第3章 电子显微分析	116
3.1 电子显微分析的发展	116

3.1.1	电子显微技术的发展	117
3.1.2	电子显微镜的发展	117
3.2	电子光学基础	118
3.2.1	光学显微镜的分辨率与局限性	118
3.2.2	电子波长的特性	119
3.3	粒子(束)与材料的相互作用	120
3.3.1	电子束与材料的相互作用	120
3.3.2	电子与固体作用产生的信号	122
3.3.3	电子束与材料的其他相互作用	124
3.3.4	离子与固体作用产生的信号——溅射与二次离子	126
3.4	电磁透镜	127
3.4.1	电磁透镜的聚焦原理	127
3.4.2	电磁透镜的结构	128
3.4.3	磁透镜与光学透镜的比较	129
3.4.4	电磁透镜的像差	129
3.4.5	电磁透镜的分辨本领	132
3.5	透射电子显微镜	133
3.5.1	透射电子显微镜的工作原理与构造	134
3.5.2	透射电子显微镜样品的制备	138
3.5.3	透射电子显微镜在材料研究中的应用	141
3.6	扫描电子显微镜	143
3.6.1	扫描电子显微镜的工作原理、特点及构造	144
3.6.2	扫描电子显微镜样品的制备	146
3.6.3	扫描电子显微镜在材料研究中的应用	147
3.7	电子探针 X 射线显微分析	148
3.7.1	电子探针仪的工作原理	149
3.7.2	电子探针仪的分析方法	150
3.7.3	X 射线光电子能谱分析方法	152
	主要参考文献	156
第 4 章	热分析	157
4.1	热分析技术的分类	157
4.2	差热分析	158
4.2.1	差热分析原理	158
4.2.2	差热分析仪	159
4.2.3	差热分析曲线及其影响因素	160
4.3	差示扫描量热法	164
4.3.1	差示扫描量热分析的原理	164
4.3.2	差示扫描量热曲线	166

4.3.3	差示扫描量热法的影响因素	166
4.3.4	差示扫描量热法的温度和能量校正	166
4.4	热重分析	168
4.4.1	热重分析基本原理	168
4.4.2	热重曲线	169
4.4.3	热重曲线的影响因素	169
4.5	热膨胀和热机械分析	173
4.5.1	热膨胀分析法	173
4.5.2	静态热机械分析法	173
4.5.3	动态热机械分析	174
4.6	热分析技术的应用及发展趋势	176
4.6.1	差热分析及差示扫描量热分析法的应用	176
4.6.2	DTA 和 DSC 分析在成分和物性分析中的应用	177
4.6.3	DTA 和 DSC 分析在无机材料中的应用	178
4.6.4	DTA 和 DSC 分析在高分子材料中的应用	179
4.6.5	热重分析的应用	180
4.6.6	热膨胀分析的应用	181
4.6.7	热机械分析的应用	181
4.6.8	热分析技术的发展趋势	181
	主要参考文献	182
	附录	184
附录 1	本书相关缩写词的中英文全称对照	184
附录 2	常用物理量及其数值	185
附录 3	元素的物理性质	186
附录 4	K 系标识谱线的波长、吸收限和激发电压	189
附录 5	元素的质量吸收系数 (μ_m)	191
附录 6	原子散射因子 (f)	193
附录 7	原子散射因子校正 (Δf)	197
附录 8	滤波片选用表	197
附录 9	各种点阵的结构因子 (F^2_{HKL})	198
附录 10	德拜-瓦洛因子 ($e^{-B \sin^2 \theta / \lambda^2} = e^{-M}$)	198

第 1 章 绪 论

材料的发展促进了社会文明的进步。作为 21 世纪三大支柱产业之一，新材料理论及技术的研发，将直接决定工业文明的发展速度。材料的结构与成分、材料的合成与加工、材料的固有性质和材料的使用性能是构成材料的四大要素。材料结构决定材料的性能，任何一种材料的宏观性能或行为，都与其微观组织结构密切相关。因此，无论是分析材料的失效原因、厘清结构与性能的关系，还是设计研发新材料，分析研究材料的结构都是最重要的基础工作。

现代材料科学的发展在很大程度上依赖于对材料性能与成分结构、微观组织之间关系的理解。对材料在微观层次上的表征技术，成为材料科学的一个重要组成部分。由于材料的组织结构直接关系到材料的性能以及应用，因此在材料科学研究中注重材料组织的分析也就理所当然。特别是现代材料分析，已经不再局限于宏观材料的分析，而是深入到原子级别对材料进行观察。现代测试技术的发展，实现了对材料的成分、微观组织结构的深入观察，从而使材料具有人们所希望的成分、组织结构。

1.1 材料结构分析的地位及作用

材料结构分析是材料科学与工程研究及其应用的重要手段和方法，目的就是要了解、获知材料的成分、组织结构、性能以及它们之间的关系，即材料的基本性质和基本规律；同时，为发展新型材料提供新途径、新技术、新方法或新流程，或者为更好地使用已有材料，以充分发挥其潜能和作用，对其使用寿命做出正确的评价。并且，材料结构分析在现代制造业中也具有非常重要的地位和作用。制造就是利用制造技术将物质资源“材料”转变为有用的物品“产品”的过程，只要有制造业、有产品，就离不开材料的性能测试。对于制造业来说，竞争的核心是新产品和先进的制造技术，其先进性主要体现在产品生产过程的高效率、高质量、低耗及洁净，这不仅关系着装备的性能、加工精度、效率和稳定性，也影响到产品的质量、性能和寿命。材料及产品性能和质量的检测是检验和评价制造装备以及产品是否合格有效的重要关口。所有零部件在运转过程或产品在使用过程中，都在某种程度上承受着力或能量以及温度和接触介质等的作用，因此，在一定使用条件下和使用时间后，零部件材料会发生过量变形、断裂、表面麻点剥落、磨损或腐蚀等现象，从而导致零部件失效。工业现代化的发展，对各种设备零部件及所用材料性能的要求越来越高、越来越严，除了对零部件有结构设计性能、工艺性能和使用性能等要求外，对所使用的材料本身，有材料的强度、塑性和韧性等力学性能的要求，有材料的声、光、电、磁或热等物理性能的要求，也有材料的腐蚀和稳定性等化学性能的要求等。特别是在高速、高温、高压、重载或腐蚀介质等条件下，关于材料性能、质量监控、延长寿命、防止和了解材料及零部件失效的原因等方面，更凸显了材料性能测试的重要意义。例如，材料性能测试项目中一个最重要的、最典型的性能指标——材料强度，它是装备设计、机械产品设计中计

算和选择及评定材料的重要依据之一,同时也是新材料的研制、材料代用和制订冷热加工工艺的重要依据之一,已成为评定机件材料使用性能最有价值的依据。材料性能测试工作通过提供有针对性的材料性能指标,与结构设计和制造工艺联系起来,成为现代制造业过程中设计、材料和工艺三者之间联系的纽带。针对构件和产品的特定要求选择最合适的材料成分及其组织状态,制订相应的工艺措施,并为设计、加工和制造提供各种正确的使用性能指标,以期求得最经济合理的设计,生产出质量高、重量轻、寿命长和安全可靠的零部件和产品,这就是材料性能测试工作服务于现代制造业的主要内容。

在人类发展的过程中,人们已经建立并积累了许多反映材料表面与内在的各种关于物理和化学的材料性能指标。随着现代科学技术的发展、生产及经济建设的需要以及层出不穷的服务于高科技和现代文明需求的新材料的出现,人们还在不断地建立各种新的材料性能测试指标体系和相应的测试方法。尤其是近年来,近代物理学、化学、光学、声学、微电子学、材料科学、计算机技术及自动控制技术等学科的迅速发展,提供了很多敏感元件、转换元件、检测器件、显示与记录装置等器材和技术,使材料测试技术出现了崭新的面貌,不仅使很多原来的测试仪器和方法得到很大的改进与更新,还建立了大量新的方法、研制了一系列新的设备,解决了以往不能解决的问题。整个材料现代测试技术正朝着快速、简便、精确、自动化和多功能等方向迅猛发展,实际上已经成为一种多门类、跨学科的综合性技术,必将在现代科学技术和生产中占据更加重要的位置,扮演更加重要的角色,更好地服务于现代社会。

1.2 材料结构分析的内涵

在材料科学中,根据对性能的影响,材料的结构要素通常指的是物相的种类、尺度、形貌、分布等,而物相的种类又涉及材料的元素组成、含量等。材料结构分析自然是对以上内容分析测试的研究技术和方法。材料科学与工程研究及其应用领域在过去、现在以及将来都主要集中在材料及构件的组成、结构、性能和使用效能关系上的认知和发展,特别关注使用过程中材料固有的性能和长期使用性能(寿命)等。所以,材料测试的项目主要是针对材料的化学成分分析、组织结构测定与形貌观察以及材料的性质与使用性能等来发展的。特别是基于电磁辐射及运动粒子束与物质的相互作用而建立的各种分析方法,已成为材料现代测试分析方法的重要组成部分。光谱分析、电子能谱分析、衍射分析与电子显微分析等四大类方法,以及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色谱分析、质谱分析、电化学分析及热分析等方法,是材料现代分析的重要方法。

材料结构的化学成分分析除了传统的化学分析技术外,还包括质谱、紫外及可见光谱、红外光谱、气相色谱、液相色谱、核磁共振、电子自旋共振、X射线荧光光谱、俄歇与X射线光电子谱、二次离子质谱、电子探针、原子探针(与场离子显微镜联用)及激光探针等。电子探针和X射线荧光光谱可以分析材料的平均成分,但其平均性没有化学分析的好,主要用于分析材料的微区成分及其分布,如线分布,面分布等。定量分析时,有标样下的定量分析,精度较高;无标样而用元素的特征谱线强度进行计算时,其定量的精度较差,特别是轻元素准确性更差,难以满足薄层表面的分析。离子探针则是利用电子光学方法把

惰性气体等初级离子加速并聚焦成细小的高能离子束轰击样品表面,使之激发和溅射二次粒子,经过加速和质谱分析,得到相关成分,分析区域的直径可降低到 $1\sim 2\mu\text{m}$ 和小于 5nm 的深度。俄歇电子能谱分析则是用具有一定能量的电子束(或X射线)激发样品产生俄歇效应,通过检测俄歇电子的能量和强度,从而获得有关表面层化学成分和结构信息的方法。该方法对轻元素分析特别有效,比荧光X射线分析灵敏度高,能逸出表面的俄歇电子仅限于表面 $1\sim 10\text{\AA}$ 的深度范围,是有效的表面分析工具,可以分析大约 50nm 的微区表面化学成分,可以有效解释与界面和化学成分有关的材料性能特点,所以应用面广,比如压力加工和热处理后的表面分析、金属和合金的晶界脆断、合金元素(特别是微合金元素)的分布和复合材料界面成分分析等。表1-1列出了不同仪器元素分析方法的特点。

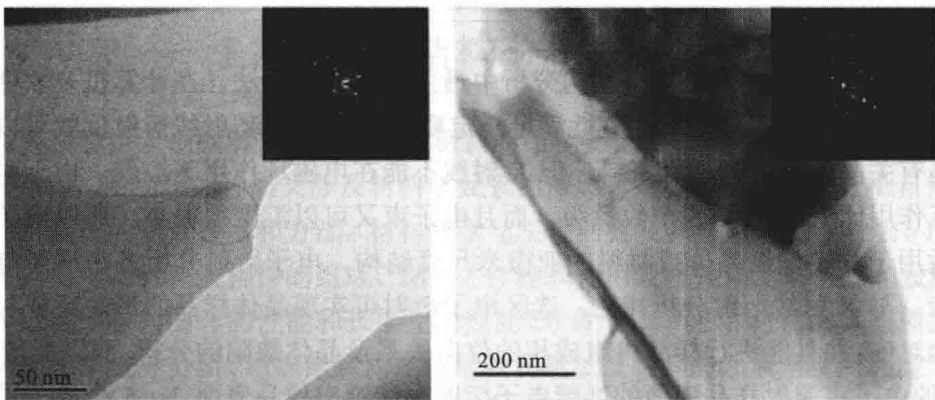
表1-1 三种常见主要仪器元素分析方法的特点

分析方法	样品	基本分析项目与应用	应用特点
原子发射光谱法(AES)	固、液样品,分析时蒸发为气态	定性、半定量、定量分析(全部金属及谱线处于真空紫外区的C、S、P等七八十种元素,最适合于无机材料),利用谱线强度定量分析	灵敏度、准确度高,用量少(几十毫克),速度快,可以进行全分析
原子吸收光谱法(AAS)	液样分析,分析时为原子蒸气	定量分析(几乎全部金属及B、Si、Te等半金属元素,约70种),据测得吸光度定量分析	设备简单方便、速度快、灵敏度高,特别适合于微量及超微量分析,不能进行定性分析
原子荧光光谱法(AFS)	分析时为原子蒸气	定量分析(约40种元素),利用谱线强度定量分析	灵敏度高,能同时进行多种元素分析

X射线衍射分析一直是材料结构分析中最主要的分析方法。在计算机及软件的帮助下,只要提供的试样的尺寸及完整性满足一定要求,现代的X射线衍射仪就可以测定出晶体样品有关晶体结构的详尽资料,但X射线不能在电磁场作用下汇聚。由于电子与物质的相互作用比X射线强四个数量级,而且电子束又可以汇聚得很小,所以电子衍射分析特别适用于测定微细晶体或材料的亚微米尺度结构。电子衍射分析多在透射电子显微镜上进行,与X射线衍射分析相比,选区电子衍射可实现晶体样品的形貌特征与微区晶体结构相对应,并且能进行样品内组成相的位向关系及晶体缺陷的分析。而以能量为 $10\sim 1000\text{eV}$ 的电子束照射样品表面的低能电子衍射,能给出样品表面 $1\sim 5$ 个原子层的结构信息,成为分析晶体表面结构的重要方法,已应用于表面吸附、腐蚀、催化、外延生长和表面处理等表面工程领域。目前X射线、电子衍射和高分辨像对氧原子空位的测定都无能为力,中子衍射则可以提供较多的信息。近几年,出现了一种安装在扫描电子显微镜上的电子背散射衍射(electron backscattered diffraction, EBSD)自动分析系统,其利用电子背散射花样(高角菊池衍射花样)测定样品表面微区的晶体结构和位向信息,最佳空间分辨率可达 $0.1\mu\text{m}$,再加上能谱分析仪,即可在同一仪器中同时获得晶体样品的微区成分、晶体结构和形貌特征,并且免除透射电子显微镜制样的困难,因此,EBSD已被越来越广泛地应用于金属材料、电子材料及矿物材料研究领域中(图1-1)。

材料的组织形貌观察,主要是依靠显微镜技术,光学显微镜是在微米尺度上观察材料的普及方法,扫描电子显微镜与透射电子显微镜则把观察的尺度推进到亚微米和微米以下

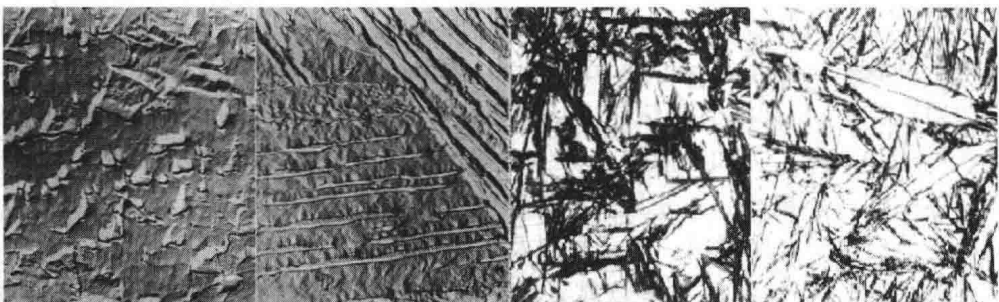
的层次。同一材料,在不同热处理状态下会呈现不同形貌,进而具有不同性能;同一元素在不同加工状态下同样会呈现不同形貌,进而具备不同性能,见图 1-2。现代透射电子显微镜的分辨率可以达到 0.2nm 甚至更高,利用高分辨点阵像可直接显示材料中原子(或原子集团)的排列状况,完全可以在有利的取向将晶体的原子柱投影之间的距离清楚分开,因而得到越来越广泛的应用,但透射电镜的试样制备比较复杂。场离子显微镜(field ion microscope, FIM)利用半径为 50nm 的探针尖端对表面原子层的轮廓边缘进行扫描,根据电场的不同,借助氦、氖等惰性气体产生的电离化,可以直接显示晶界或位错露头处原子排列及气体原子在表面的吸附行为,可达 0.2~0.3nm 的分辨率。20 世纪 80 年代初中期发展的扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM)和原子力显微镜(atomic force microscope, AFM),克服了透射电子显微镜景深小、样品制备复杂等缺点,借助一根针尖与试样表面之间隧道效应电流的调控,可以在三维空间达到原子分辨率,得到表面原子分布的图像,其纵向、横向分辨率分别达 0.05nm 和 0.2nm,在探测表面深层次的微观结构上显示了无与伦比的优越性。在有机分子的结构分析中,应用 STM 已成功观察到苯在 Rh(3+)晶面的单层吸附,并且清晰地显示了环状凯库勒结构(Kekule formula)。需要特别提及的是,近年来材料表面优化处理技术的发展,对表面层结构与成分的分析需求迫切。一种以 XPS、俄歇电子能谱和低能离子散射谱仪为代表的分析系统,已成为在生物材料、高分子材料到金属材料的广阔范围内进行表面分析不可缺少的工具之一。表 1-2 列出了主要形貌观察仪器的特点及其应用范围。



(a)非晶相形貌及衍射花样

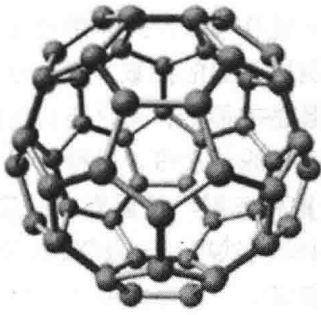
(b)纳米晶相形貌及衍射花样

图 1-1 铁基非晶合金中非晶相及纳米晶相的形貌及其衍射图片

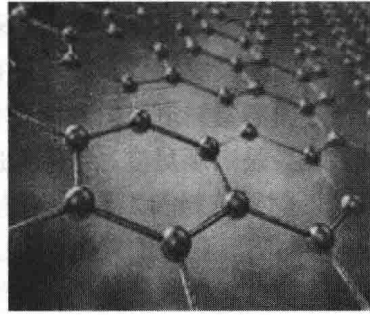


(a)粒状贝氏体 10000× (b)羽毛状贝氏体 8000× (c)下贝氏体 500× (d)针状贝氏体 500×

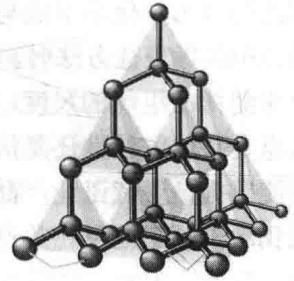
图 1-2 不同材料的微观形貌



(e) 富勒烯



(f) 石墨烯



(g) 金刚石



(h) 碳纳米管

图 1-2 (续)

表 1-2 不同形貌分析仪器性能及应用特点

分析仪器	分析原理	检测信号	样品	基本应用
透射电子显微镜	透射和衍射理论	透射和衍射电子	薄膜及复型膜	①形貌分析(显微组织、晶体缺陷); ②晶体结构分析
扫描电子显微镜	电子激发二次电子; 电子吸收及背散射理论	二次电子、背散射电子及吸收电子	固体材料	①形貌分析(显微组织、断口形貌、立体形态); ②结构分析; ③断裂过程动态分析
扫描透射电子显微镜	透射和衍射理论	透射及衍射电子	薄膜及复型膜	①形貌分析(显微组织、晶体缺陷); ②结构分析; ③电子结构分析
电子探针	电子激发 X 射线	X 光子	固体	固体表面结构及成分分析
场离子显微镜 (FIM)	场离子	正离子	针尖端	①形貌分析(原子排列组态, 即结构像、晶体缺陷像等); ②表面缺陷、表面重构、扩散等分析
扫描隧道显微镜 (STM)	隧道效应	隧道电流	固体(导电)材料	①表面形貌与结构分析(表面原子三维轮廓); ②表面力学、物理、化学行为研究
原子力显微镜 (AFM)	隧道效应, 通过力传感器建立其针尖尖端上原子与样品原子间作用力和扫描隧道电流的关系	隧道电流	固体材料	①表面形貌与结构分析(接近原子分辨水平); ②表面原子间力与表面力学性质的测定

随着科学技术的发展和对材料科学与工程关键问题认识的日益深化, 材料研究已深入到分子、原子和电子的微观尺度, 研究化学结构与分子结构, 如核外电子层排列方式、原

子间的结合力、化学组成与结构、立体规整性、支链、侧基、交联程度、晶体结构和链形态等,在选择表征方法时,首先是考虑采用什么方法才能得到所需要的参数,即一方面要知道探测样品组织的尺度,另一方面需要知道分析方法自身具备的能力;同时还要考虑所需信息是整体统计性还是局域性的,是宏观尺度、纳米尺度还是原子尺度。材料组织结构和性能数据是现代工业产品设计、材料选择和工艺评定等的重要依据,是提高产品质量、发展我国机械工业及相关产业、参与国际竞争的有力保证。材料测试项目遍及机械、冶金、航空、航天、生物、医学、电子、信息、交通、化工、能源和国防等许多行业和领域,所涉及的内涵和应用的范围是极其广泛的。在现代科学技术的发展和应用中,可以清楚地看到材料检测与表征技术所起的巨大作用。

1.3 材料结构分析的发展

展望 21 世纪材料结构测试分析技术,其正朝着科学、先进、快速、简便、精确、自动化、多功能和综合性等方向发展,材料组织结构和性能检测已成为一种多门类、跨学科的综合性的技术。面对新技术和新材料的飞速发展,过去传统的常规性能检测遇到了极大的挑战。一方面由于采用近代的电子技术、光学技术、声学技术和电子计算机技术等新技术以及随之发展的各种现代化仪器设备,促进了材料检测技术的不断创新;另一方面,为了适应新材料和新技术的发展而不断修改检测标准,使常规检验和深入研究紧密地结合起来,使材料检测技术更好地为新材料研究、开发和应用服务。总体上,材料结构分析的发展具有如下的特点和趋势。

1. 综合性

随着现代科学技术的飞速发展,新材料不断涌现,把各类材料分别作为独立学科或从属于某一学科进行研究的方法已不能满足当今高科技发展的需要,必须综合考虑材料的合成制备和加工技术,并结合组织结构和性质的现代分析测试技术和方法,这样才能满足新材料研制和应用的需要。例如,原来各类相对独立的材料,如金属、陶瓷和高分子材料等,已经相互渗透和相互结合,各类材料的研究方法又可以互相借鉴和互相促进,如金属材料中的晶体缺陷类型及其理论,各种物理性能测试方法和性能指标都是研究陶瓷和高分子材料值得借鉴和学习的;同样,陶瓷和高分子的制备方法等也为新金属材料的研究提供参考。随着科学技术和材料科学研究的发展,人们更希望在原子或分子尺度上直接观察到材料的内部结构,能够同时获得关于材料的成分、结构特征以及组织形貌的信息,把宏观性能同微观现象的联系更深刻地揭示出来,总结规律,建立专家系统和数据库,按预定性能进行新材料设计和制造。这是当前材料科学技术进步的必然趋势,也是高技术新材料发展的主要方向和任务。当前材料科学研究强调综合分析,因此,希望分析仪器能同机进行形貌观察、晶体结构分析和成分分析,即具有分析微相、观察图像、测定成分和鉴定结构等组合功能。

2. 科学性

材料的结构测试分析技术既涉及了金相、物理、失效分析、化学分析、仪器分析和高

速分析技术等领域的理化检验技术,又结合了现代物理学、化学、材料科学、微电子学和等离子科学等学科的发展,其奠定了坚实的材料测试新技术发展的理论基础,对传统理化检验技术和方法进行拓展和延伸,构成了现代材料结构分析测试技术和方法。积极采用现代最新科学技术,创新结构测试分析方法和技术来加强和提高材料分析技术水平,采用微电子技术、计算机技术及运用统计学原理,对试验数据进行处理、分析和控制,提高水平和效率。例如,采用多种敏感元件、交换器、检测器件、计算机、记录装置等器材和技术,它们不仅促使材料检验原有仪器方法的不断改进和深化,并且还促进发展了许多简便、快速、自动、能在线使用以及能同时解决多种问题的精密复杂仪器和相应的试验方法,如能连续测定每批几十个样品的光谱或色谱等自动分析仪,能研究固体表面深度小于数十微米、直径小于数十纳米范围的各种表面分析和微区分析装置等。现代材料分析方法的发展在研究和开发新材料、新技术、新工艺和新方法的科技实践中,更是不可缺少的重要环节,其不仅推动了材料科学的发展,同时也推动了科技和社会的发展与进步。

3. 细微性

现代科学技术的发展,促使新材料的研究日益向微观层次深入,材料分析方法是对材料的微观组元、成分、结构特征以及组织形貌或缺陷等进行观察和分析的重要手段,任何涉及近代材料科学技术的研究,几乎都离不开有关材料显微组织结构和性能的内容。21世纪是按需要设计材料以满足社会和科技日益增长要求的新阶段。在众多的层出不穷的新材料及其研究中,不得不提到纳米材料,它是了解材料磁性、电子学性质和光学性质的枢纽。无疑地,纳米材料科学技术将成为21世纪初最活跃的领域,可能促发下一代工业革命。目前纳米材料及纳米技术成为全世界科学技术的热点,与此同时,关于纳米材料研究、分析和检测评价的现代分析方法和技术的发展,也成为材料科学工作者和理化检验工作者不容忽视的重点。

现代科学技术的发展,是材料结构测试分析技术的基础;材料结构测试分析技术的进步,又将推动新材料的设计开发,进而推动材料结构测试分析技术的提高。不断学习,不断进步,不仅是人类发展的道路,更是材料结构分析技术发展的必然之路。

第 2 章 X 射线衍射分析

本章导读 在目前人类已知的 118 种元素中，碳元素组成的金刚石与石墨(图 2-1)因晶体结构的差异(图 2-2)而具有巨大的物理性能差异。相同元素组成的碳素钢则因不同的热处理状态而呈现铁素体、奥氏体、珠光体、索氏体、贝氏体、马氏体等不同物相组成，进而具有不同的性能。在已知其组成元素条件下，如何获知其元素结构组成？如何解释不同热处理状态下的材料性能变化？这涉及 X 射线的衍射及光谱学说。本章从 X 射线的产生开始，简介其基本产生原理、特性、与物质相互作用的机制、衍射的原理及强度分析，以及其应用。

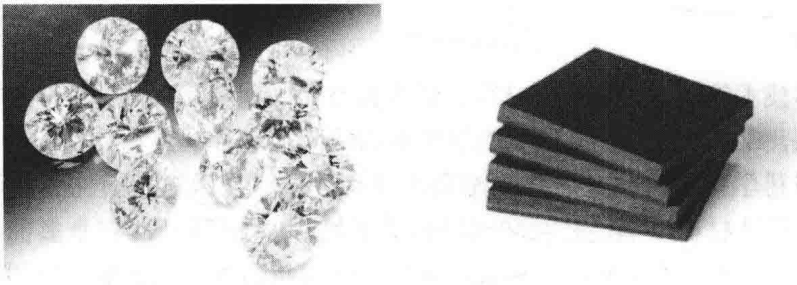


图 2-1 金刚石(左)及石墨(右)

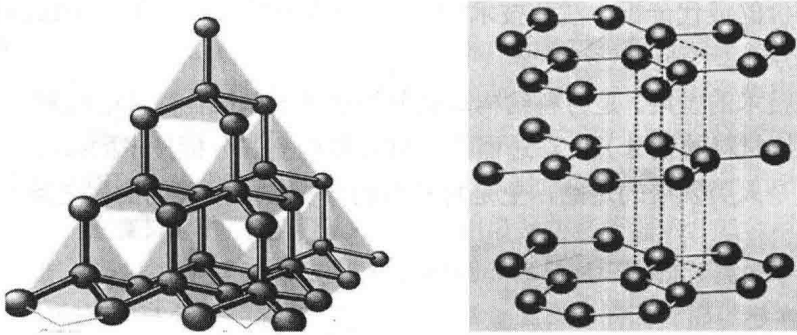


图 2-2 金刚石(左)及石墨(右)的空间原子构成

1895 年 11 月 8 日，德国物理学家伦琴在研究真空管高压放电现象时发现了 X 射线，开辟了物质分析测试方法的新篇章。1908~1911 年，巴克拉(C.G.Barkla)发现物质被 X 射线照射时，会产生次级 X 射线。次级 X 射线除与初级 X 射线有关，还与被照射物质的组成元素有关，巴克拉将与物质元素有关的射线谱线称为标识谱；同时巴克拉还发现不同元素的 X 射线吸收谱具有不同的吸收限。1912 年，劳厄(M. V.Laue)等提出 X 射线是电磁波的假设，并推测波长与晶面间距相近的 X 射线通过晶体时，必定会发生衍射现象，该假设被著名物理学家索末菲(A.J.W.Sommerfeld)的助手弗里德利希(W.Friedrich)用实验证

实,从此揭开了X射线的电磁波本质,证明了晶体中原子排列的规则性。自此,在探索X射线的性质、衍射理论和结构分析技术等方面都有了飞跃的发展,X射线发展成为一门重要的学科——X射线衍射学。

在弗里德利希用实验证实劳厄假定的同时,英国物理学家布拉格(Bragg)父子从反射的观点出发,提出了X射线“选择反射”的观点,认为X射线照射到晶体中一系列相互平行的原子面上时,当相邻两晶面的反射线因叠加而加强时发生反射,叠加相消时不能发生反射,并推导出了著名的布拉格方程。1913年布拉格根据这一原理,制作出了X射线分光计,并使用该装置确定了巴克拉提出的某些标识谱的波长,首次利用X射线衍射方法测定了NaCl的晶体结构,从此开始了X射线晶体结构分析的历史。1914年,亨利·莫塞莱(H.G.J.Moseley)由实验发现了不同材料同名特征谱线的波长与原子序数间存在定量对应关系,提出了著名的莫塞莱定律,材料物相快速无损检测分析方法由此诞生,并形成了一门重要的科学——X射线光谱学。

当今,电子计算机控制的全自动X射线衍射仪及各类附件的出现,提高了X射线衍射分析的速度与精度,扩大了其研究领域,也使X射线衍射分析成为确定物质的晶体结构、定性和定量分析物相、精确测定点阵常数、研究晶体取向等最有效、最准确的方法。此外还可通过线性分析研究多晶体的缺陷,应用动力学理论研究近完整晶体的缺陷,由漫散射强度研究非晶态物质的结构,利用小角度散射强度分布测定大分子结构及微粒尺寸等。

X射线衍射分析反映出的信息是大量原子散射行为的统计结果,此结果与材料的宏观性能有良好的对应关系。但使用该方法时要注意,X射线衍射分析不可能给出材料内实际存在的微观成分和结构的不均匀性资料,也不能分析微区的形貌、化学成分以及元素离子的存在状态。

2.1 X射线的产生及其物理作用

本节导读 X射线属于物质波,其与物质相互作用时,同样会产生辐射的吸收、发射、散射等。掌握X射线的产生原理,熟悉辐射的光电效应、俄歇效应、X射线谱等内涵,对掌握理解X射线与物质的相互作用,熟悉其应用及防护意义重大。

本节涉及一位伟大的青年科学家——亨利·莫塞莱(H.G.J.Moseley, 1887年11月23日—1915年8月10日),科学的直觉使他成为原子序数的发现者,更改了门捷列夫周期表;他被誉为最该获得诺贝尔奖学者,但因英年早逝未获得,其研究奠定了X射线光谱学。



亨利·莫塞莱

2.1.1 电磁辐射基础

2.1.1.1 原子的激发

原子由原子核和核外电子组成。通常原子核外电子按照能量最低原理、泡利不相容原理、洪特规则分布于各能级上，此时系统处于能量最低状态，称之为基态。原子中的一个或几个电子，吸收能量后由基态所处能级跃迁到高能级上时的原子状态称激发态，激发时吸收的能量称为激发能，常以电子伏特表示，称为激发电位；激发能的大小应等于电子被激发前后所处能级的能量差。原子由基态转变为激发态的过程称为激发，此时必须具备两个条件：①较高能级是空的或未填满，由泡利不相容原理决定；②吸收能量等于两能级能量差。

原子的激发态不稳定，一般保持 $10^{-8} \sim 10^{-10}$ s 后电子即返回基态。原子中电子受激向高能级的跃迁或由高能级向低能级的跃迁均称为电子(能级)跃迁。电子由高能级向低能级跃迁的过程可分为两种形式：多余能量以电磁辐射形式放出的跃迁称为辐射跃迁；多余能量转化为内能的跃迁称为无辐射跃迁。

原子中的电子获得足够的能量就会脱离原子核的束缚，发生电离；使原子电离所需的能量称之为电离能，常以电子伏特表示。原子失去一个电子，称为一次电离；再失去一个电子，称为二次电离；以此类推，亦可发生三次以上的电离等。

2.1.1.2 辐射的吸收与发射

电磁辐射与物质相互作用时，会产生辐射的吸收、发射、散射、光电离等。

1. 辐射的吸收

辐射的吸收是指辐射通过物质时，某些频率的辐射被组成物质的粒子选择性吸收而使辐射强度减弱的现象，其实质是粒子吸收辐射光子能量发生能级跃迁，吸收的能量按下式(2-1)计算：

$$h\nu = \Delta E = E_2 - E_1 \quad (2-1)$$

式中， h 为普朗克常量，等于 6.626×10^{-34} J·s 或 4.135×10^{-15} eV·s； ν 为电磁辐射的频率 Hz； E_2 与 E_1 分别为高低能级的能量。

不同物质因能级跃迁类型不同，对辐射的吸收不同；产生的能级跃迁不同，致使辐射被吸收的程度即辐射频率 ν 或波长 λ 的分布——吸收光谱不同。

2. 辐射的发射

跃迁至激发态的粒子不稳定，它在返回基态的同时将以电磁辐射的方式释放出所吸收的能量，这一现象称为辐射的发射。

辐射的发射主要表现在对物质原子中内层电子的激发和随后产生的各种过程。它主要包括光电效应(二次特征辐射)和俄歇效应等。