材料研究与测试方法

主　编:张国栋
副主编:张佳科
张定金
王亚男

北　京
冶金工业出版社
2001

内 容 提 要

本书为原冶金工业部“九五”规划教材之一。

全书分八章介绍了应用于材料中的研究方法和测试技术，主要内容有结晶学基础、X射线衍射分析、电子显微镜、热分析、振动光谱、穆斯堡尔谱及核磁共振等各种测试方法的基本原理、仪器设备以及在材料研究当中的应用。

本书为材料工程类专业本科生教材，亦可以作为相关专业及从事材料科学研究的科技人员、研究生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

材料研究与测试方法/张国栋主编. –北京:冶金工业出版社,2001.5

ISBN 7-5024-2739-2

Ⅰ.材… Ⅱ.张… Ⅲ.①工程材料–研究②工程材料–测试–方法 Ⅳ.TB30

中国版本图书馆CIP数据核字(2001)第10186号

出版人 卿启云(北京沙滩嵩祝院北巷39号,邮编100009)

责任编辑 方茹娟 美术编辑 李 心 责任校对 王贺兰

唐山诚信印务有限公司印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2001年5月第1版,2001年5月第1次印刷

850mm × 1168mm 1/32;9.5印张;254千字;296页;1–2000册

20.00元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街46号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前　言

本书是依据原冶金工业部“九五”教材规划编写的，全书经过试用、修改、最后定稿。

材料是人类文明发展的重要里程碑，随着科学技术的不断进步，新型的材料不断出现。改进现有材料和有效地使用材料，需要将先进的研究、测试方法不断地应用到各种材料深层次的研究上，以便对材料的微观结构的各个层进行检测分析，探索材料组成-结构-性能-制备之间的关系，分析影响材料特性的各种因素。无疑，先进的研究、测试方法对材料科学发展是非常重要的，因此材料科学工作者必须掌握、了解这些研究测试方法。

材料研究方法及测试技术是为适应材料科学进步而开设的一门新课程，主要内容有：X射线衍射分析、透射电子显微镜、扫描电子显微镜、电子探针显微分析、高温物相分析、振动光谱、穆斯堡尔谱及核磁共振。由于篇幅所限，光学显微镜等内容没有编入。在编写过程中，注重各种研究方法的基本原理和各种测试仪器的主要结构、测试方法以及在材料研究中的应用。

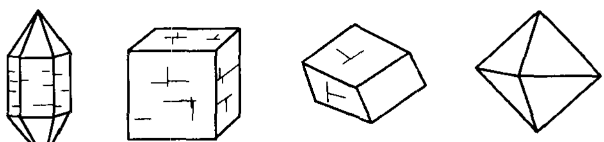
鞍山钢铁学院张国栋任本书主编，并编写第六章及第八章；第一章由鞍山钢铁学院张玲编写；第二章、第四章由鞍山钢铁学院王亚男编写；第五章由山东工业陶瓷研究设计院张定金及王亚男编写；第三章由鞍山钢铁公司张佳科、王自强编写；第七章由武汉工业大学徐阳编写；日本品川白炼瓦株式会社王学达提供部分参考资料并对部分章节进行了审校；全书最后请东北大学沈峰满教授、鞍山钢铁学院窦叔菊教授审稿。此外，武汉工业大学周明凯博士，鞍山钢铁学院汪琦博

第一章　结晶学基础

第一节　晶体及其基本性质

一、晶体

人类对晶体的认识，是从石英开始的。古代人把外形上具有规则的几何多面体形态的石英（即水晶）称为晶体。后来，人们把凡是天然的具有几何多面体形态的固体，例如食盐、方解石、磁铁矿等，都称为晶体（如图 1-1）。



(a)　(b)　(c)　(d)

图 1-1　石英（a）、食盐（b）、方解石（c）和磁铁矿（d）晶体

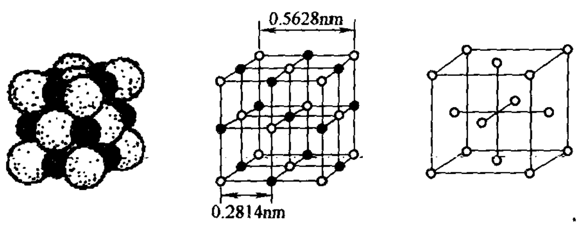
随着生产的发展和科学技术的进步，人们对晶体的认识不断深化。20 世纪初（1912 年），应用 X 射线分析的方法，研究了晶体的内部结构以后，发现一切晶体不论其外形如何，它的内部质点（原子、离子或分子）都是有规律排列的，即晶体内部相同质点在三维空间成周期性重复，构成了格子构造。因此，可对晶体做出如下定义：晶体是内部质点在三维空间成周期性重复排列的固体；或者说，晶体是具有格子构造的固体。

二、空间格子

任何一种晶体，不管它有多少种类的质点，也不管它们在三维空间排布的具体形式如何复杂，其晶体内部结构的最基本的特征

是质点在三维空间做有规律的周期重复。空间格子是表示晶体内部结构中质点重复规律的几何图形。

现以食盐(NaCl)的晶体结构为例,来说明导出的空间格子。如图 1-2 所示,白球与黑球分别表示 Cl^- 和 Na^+ 离子。可以看出,无论 Cl^- 离子或 Na^+ 离子,在晶体结构的任一方向上都是每隔一定的距离重复出现一次(图 1-2a、b)。为了进一步提示这种重复规律,先在 NaCl 的结构中选出任何一个几何点,这个点取在 Cl^- 离子中心或 Na^+ 离子中心,或者取在它们之间的任意点上都可以,以此点为准,在整个晶体结构中找出所有的与此点相当的几何点——相当点(或称等同点)。相当点必须具备两个条件:一是质点种类相同,即原来选取的几何点是取在某种质点的中心,则相当点都应是相同种类质点的中心。二是这些质点如果把相当点选在 Cl^- 离子的中心上,这样的每一个相当点,在晶体结构中都应是占据相同位置的同种 Cl^- 离子中心,且周围环境相同(即该 Cl^- 离子的上下、左右、前后方向及其相同距离,均各有一个 Na^+ 离子),其相当点的分布如图 1-2c 所示,相当点是分布在立方体的 8 个角顶和每个面的中心,呈格子状。在食盐晶体结构中,如果把相当点选在其他地方,则相当点的分布仍然如图 1-2c 所示。



(a) (b) (c)

图 1-2 食盐(NaCl)的晶体结构(a,b)及其相当点的分布(c)

显然,对于同一晶体结构来说,不论相当点选在哪里,所得出的一系列相当点在空间的相对分布都是一致的。但是,对于不同的晶体结构来说,所得出的空间格子具体形式又是有区别的。

由此可见，相当点的分布可以体现晶体结构中所有质点的重复规律，这种重复规律就是相当点在三维空间作格子状排列，这种格子称为空间格子，因此可以说空间格子是表示晶体格子构造规律的几何图形(如图 1-3)。

空间格子只是一个几何图形，它不等于晶体内部具体质点的格子构造，它是从实际晶体内部结构中抽象出来的无限的几何图形，用以表示晶体内部质点(相当点)在三维空间分布的规律性。对于实际晶体来说，不论晶体大小，它们的空间是有限的。在微观上，可以设想晶体中的相当点在三维空间是无限排列的。例如，1mm^3 的 NaCl 晶体内，就有大约 2.23×10^{19} 个 Cl^- 离子和相当数量的 Na^+ 离子，因而，晶体内部的格子构造与空间格子的无限图形相一致。

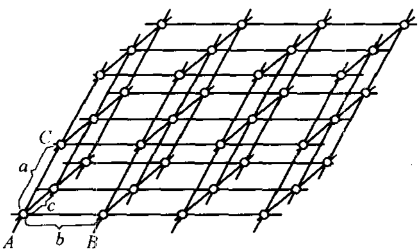


图 1-3 空间格子

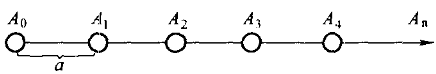


图 1-4 行列

空间格子有下列几种要素：

(1)结点，即空间格子中的点。它们代表晶体结构中的相当点，在实际晶体中，在结点的位置上可为同种质点所占据。但是，就结点本身而言，它们并不代表任何质点，它们只有几何意义，为几何点。

(2)行列，即结点在直线上排列(图 1-4)。空间格子中任意两结点联结起来就是一条行列方向。行列中相邻结点间的距离称为该行列的结点间距(如图 1-4 中 a)。在同一行列中结点间距是相等的，在平行的行列上结点间距也是相等的。不同方向的行列，其结点间距一般是不等的，某些方向的行列结点分布较密，而另一些方向则较稀。结点必为二行列相交，反之二行列相交必交在结点上。

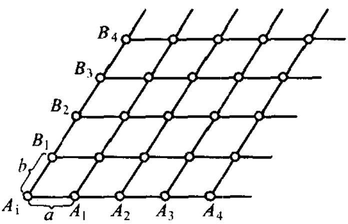


图 1-5 面网

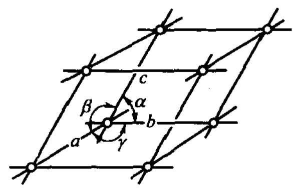


图 1-6 平行六面体

(3)面网，结点在平面上分布即构成面网(图 1-5)。空间格子中不在同一行列上的任意 3 个结点就可联成一个面网，或者说，任意两个相交的行列就可决定一个面网。面网上单位面积内结点的数目称为面网密度。任意两个相邻面网的垂直距离称为面网间距。相互平行的面网，面网密度和面网间距离相等；互不平行的面网，一般说来，它们的面网密度和面网间距不等，而且面网密度大的面网其面网间距亦大，反之，面网间距亦小。

(4)平行六面体，平行六面体是空间格子中的一个最小单位(图 1-6)。它由 6 个两两平行且相等的面组成。空间格子可以看成是由无数个平行六面体在三维空间毫无间隙地重复堆叠而成。在实际晶体结构中划分出这样相应的单位，称为晶胞。其晶体结构可视为无数个晶胞在三维空间毫无间隙地重复堆叠。

三、非晶体

物质的内部质点在三维空间不做规律排列，即不具格子构造，

称为非晶体或非晶质体。例如,玻璃、塑料、沥青等。从内部结构来看,非晶体中质点的分布在不同方向上无任何规律可循。它的内部结构只是在统计意义上才是均一的,它的性质在不同方向上是同一的。在外形上非晶体都不能自发地长成规则的几何多面体形态,而是一种无规则形状的无定形体。

晶体与非晶体在一定条件下是可以转化的,例如,使用年久的玻璃,常会出现一些所谓"霉点",实际上它是因玻璃向结晶态转变而形成的雏晶,这种由非晶体向晶体转化的作用称之为晶化或脱玻化。相反地,晶体因内部质点的规律排列受到破坏而向非晶体转变的作用,则称之为非晶化或玻璃化,例如,某些含放射性元素的矿物晶体,由于放射性元素在蜕变过程中所放出的核能,破坏了晶体内部结构,而产生了非晶体化现象。

四、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。现简述如下:

(1)自限性。指晶体在适当的条件下可以自发的形成几何多面体的性质。晶体上的平面为晶面,晶面的交棱为晶棱,晶棱会聚而成角顶。

晶体的多面体形态,是其格子构造在外形上的反映。晶面、晶棱与角顶分别与格子构造中的面网、行列、结点相对应。

(2)均一性。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,在同一晶体的各个不同部分,质点的分布是一样的,所以决定了晶体的均一性。

(3)异向性(各向异性)。指晶体的性质因方向不同而有所差异的特性。例如,蓝晶石的硬度随方向不同有显著差别。平行晶体延长方向用小刀可以刻动,在其垂直方向小刀刻不动。因为同一晶体在不同方向上质点的排列一般是不一样的。因而晶体的性质也随方向不同而有差异。

(4)对称性。指晶体中相等的晶面、晶棱和角顶,以及晶体物

理化学性质在不同方向上或位置上做有规律地重复出现。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)最小内能。是指在相同的热力学条件下,与同种化学成分的非晶质体、液体、气体相比较,其内能最小。物体的内能包括质点热运动的动能和质点间的势能(位能)。其中动能随所处的温度、压力条件而变化,可以用来比较内能大小的只有势能。势能取决于质点间的距离与排列。

晶体是具有格子构造的固体,其内部质点是有规律的排列,这种规律的排列是质点间的引力与斥力达到平衡的结果。晶体内部的质点都已达到平衡位置,因而其势能最小,从而晶体具有最小内能。从物质结晶时发生放热反应,结晶破坏时发生吸热反应的事实可证明这一点。

(6)稳定性。在相同的热力学条件下,具有相同化学成分的晶体和非晶质体相比,晶体是稳定的。由于晶体具有最小内能,致使晶体内部的质点在格子构造的一定位置上振动,而且其振动不脱离平衡位置,因此,晶体的格子构造不易被破坏,所以,晶体是处于最稳定状态,即晶体具有最大的稳定性。

第二节　布拉维法则

晶体在生长过程中,晶面生长速度(指单位时间内垂直晶面方向所增长的厚度)与其面网密度有很大关系,粗略的说二者成反比关系。晶面的面网密度大,其晶面生长速度小,反之,面网密度小,晶面生长速度大。如图 1-7 所示为晶体格子构造中面网的一个横切面,在垂直纸面方向上有 *AB*、*BC*、*CD*3 个面网。面网密度是 $AB > CD > BC$,而它们对质点的引力,面网密度小的 *BC* 面网引力最大,质点最容易在 1 的位置上粘附,因此,该层面网生长速度最快;而面网密度最大的 *AB* 面网对质点引力较小。质点在 3 位置上粘附困难,所以该层面网生长速度慢。

由图 1-7 可见,晶体在生长过程中晶面是平行向外推移的,生长速度大的晶面,在生长过程中逐渐变小,甚至消失,而生长速度

小的晶面,在生长过程中逐渐扩展,最后保留下来。

法国学者布拉维将上述规律总结为:晶体通常被面网密度大的晶面所包围。这就是所谓的布拉维法则。

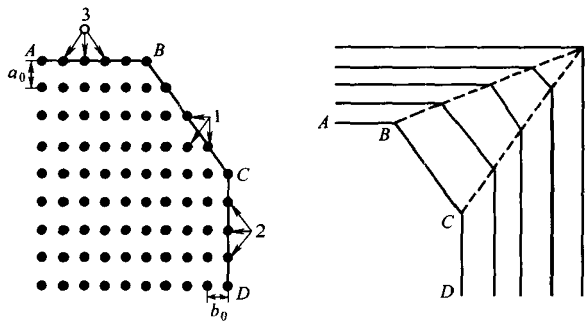


图 1-7 晶面的面网密度与晶面生长速度的关系图解

第三节 晶体的宏观对称

一、对称的概念

对称的现象在自然界和日常生活中都很普遍。如蝴蝶、花朵、动物的肢体以及某些建筑物或用具、器皿等，都常呈对称的图形。

对称是指物体相等部分有规律的重复。对称要符合两个条件：一是物体上有相等的部分；二是这些相等部分有规律的重复，即通过操作（如旋转、反映、反伸）使这些相等部分重复。例如，蝴蝶的对称（图 1-8a）是设想一镜面垂直一物体两个相等部分，彼此镜像重合。花朵的对称（图 1-8b）是设想一根直线通过花朵中心，绕直线旋转一定角度使六片花瓣（相等部分）重复。如果只有相等部分，而不能使相等部分有规律的重复，则不是对称图形（图 1-9）。因此，对称必须要符合上述两个条件。

(a)

(b)

图 1-8　蝴蝶的对称(a)、花朵的对称(b)

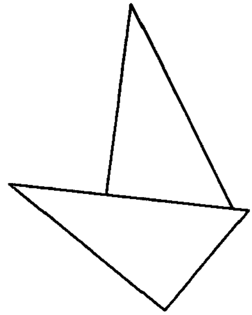


图 1-9　不对称的图形

二、晶体对称的特点

晶体的对称与其他物体的对称有本质的区别。其他物体的对称仅仅是外形上的对称,晶体的对称是由于晶体内部的格子构造所决定的,因此,晶体的对称有以下特点:

(1)由于晶体内部都具有格子构造,而格子构造本身就是对称的,因此可以说,所有的晶体都是对称的。

(2) 晶体的对称是受格子构造规律的控制,只有符合格子构造规律的对称才能在晶体上体现,因此,晶体的对称是有限的,它遵循"晶体对称定律",在晶体外形上共有 32 种对称型。

(3) 晶体的对称是取决于其内在的本质——格子构造,因此,晶体的对称不仅体现在外形上,而且在物理化学性质上也是对称的。

三、晶体的对称操作和对称要素

使物体的相等部分重复所进行的操作(反映、旋转、反伸)称之为对称操作。例如,蝴蝶的对称是通过镜面的"反映",使蝴蝶的两个相等部分重复。花朵的对称,是围绕一直线"旋转"使花瓣重复。这种"反映"、"旋转"等就是对称操作。

在进行对称操作时，所借助的几何要素（点、线、面）称为对称要素。

晶体外形上可能存在的对称要素有对称面、对称轴、对称中心、旋转反伸轴、旋转反映轴，现分别叙述如下：

(1)对称面 P。对称面是通过晶体中心的一个假想的平面，它将晶体平分为互为镜像的两个相等部分。对称面的对称操作是对此平面反映。

图 1-10a 中 P_1 和 P_2 都是对称面（均垂直纸面），因为它们都能把图形 $ABCD$ 平分为镜像（物体与像）的两个相等部分。但图 1-10b中的 AD 平面不是图形 $ABDE$ 的对称面，因为它虽然把图形 $ABDE$ 平分为$\triangle AED$ 与$\triangle ABD$ 两个相等部分，但不是互为镜像，而$\triangle AED$ 与$\triangle AE_1D$ 是互为镜像。

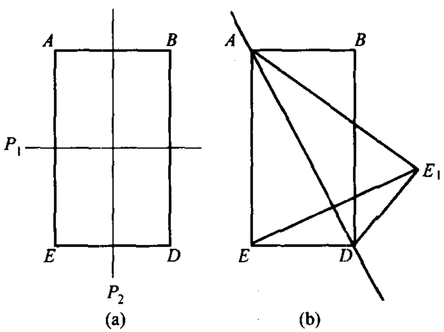


图 1-10　P_1 与 P_2 为对称面(a)；AD 不是对称面(b)

判断图形中互为镜像相等的方法：如果图形中有对称面，在垂直该对称面直线的等距离两端，必有对应的点。或者看两个相等部分上的对应点的连线，应是垂直于对称面且两端相等。

对称面以符号 P 表示，在晶体上可以没有对称面，也可以有一个或几个，最多有 9 个对称面。书写时，把对称面的数目写在符号 P 的前面，如图 1-11 立方体有 9 个对称面，写作 $9P$。

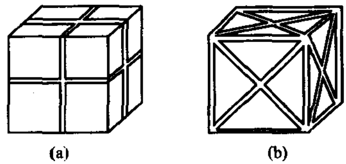


图 1-11　立方体的 9 个对称面

(2)对称轴 L^n。对称轴是通过晶体中心的一根假想的直线，晶体围绕此直线旋转一定角度后，可使相等部分重复或者说使晶体复原。对称轴的对称操作是围绕一根直线旋转。旋转一周重复的次数称为轴次 n，重复时所旋转的最小角度称为基转角 α。轴次与基转角之间的关系为 $n = 360°/\alpha$。

晶体外形上可能出现的对称轴如表 1-1 所列。

表 1-1　晶体外形对称轴的分类

名　称	符　号	基转角 α	轴　次	作图符号
一次对称轴	L^1	360°	1	
二次对称轴	L^2	180°	2	●
三次对称轴	L^3	120°	3	▲
四次对称轴	L^4	90°	4	▰
六次对称轴	L^6	60°	6	⬢

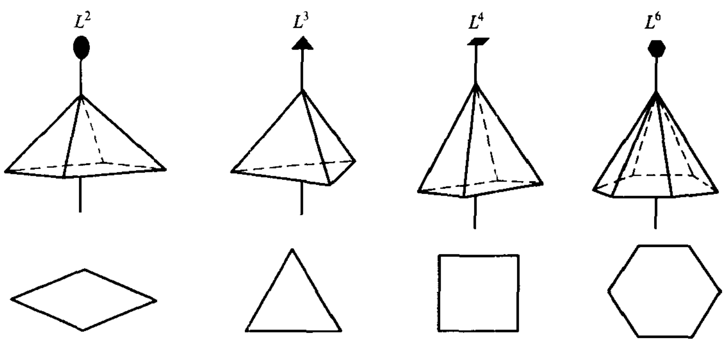


图 1-12　晶体中的对称轴 L^2、L^3、L^4 和 L^6 及其垂直该轴的切面

一次对称轴 L^1 无实际意义，因为任何晶体围绕任意一直线旋转 360°都可以恢复原状。轴次高于 2 的对称轴，即 L^2、L^3、L^4、L^6 称高次轴。

图 1-12 绘出了晶体中的对称轴 L^2、L^3、L^4 和 L^6。

在晶体中不可能出现 5 次对称轴及高于 6 次的对称轴。这是由于它们不符合空间格子的规律。在空间格子中，垂直对称轴一定有符合该对称轴要求的面网的网孔存在。如图 1-13 所示只有围绕 L^2、L^3、L^4、L^6 所形成的面网网孔，才能无间隙地布满整个平面（图 1-13 中 a、b、c、e），而围绕 L^5 或 L^7、L^8……所形成的面网网孔，不能无间隙的布满整个平面（图 1-13 中 d、f、g）不符合空间格子构造规律，所以在晶体中不可能存在 5 次及高于 6 次的对称轴。

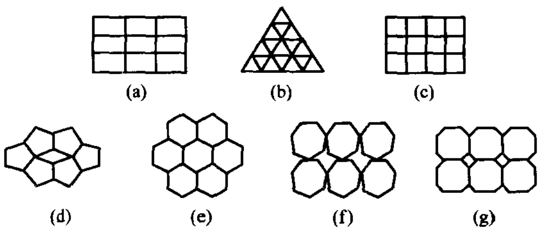


图 1-13 垂直对称轴的面网网孔

在一个晶体中，可以无对称轴，或者几种对称轴同时存在。在书写时，对称轴的数目写在对称轴符号的前面，如 $3L^4$、$4L^2$ 等。

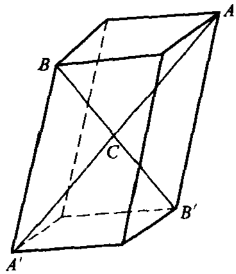


图 1-14 具有对称中心 C 的图形

（3）对称中心 C。对称中心是晶体中心的一个假想的点，通过此点，任意直线的等距离两端，必定找到对应的点。对称中心的对称操作是对此点反伸。

如图 1-14 所示，C 点为对称

中心，在图形上任取一点 A 与 C 连线，再由 C 点反向延伸等距离，必然能找到对应点 A'。同样，B' 也是通过 C 点反伸等距离所找到的 B 点的对应点。

对称中心的符号用字母 C 表示。

晶体中可以没有对称中心，或者有一个对称中心。

晶体中如果有对称中心，晶体上的晶面必然都是两两平行（或两两反向平行）且相等。

(4)旋转反伸轴 L_i^n

旋转反伸轴是通过晶体中心的一根假想的直线，晶体围绕此直线旋转一定角度后，再对此直线上的一点反伸，可使相等部分重复，即晶体复原。旋转反伸轴的对称操作是围绕一根直线旋转和对此直线上的一点反伸。如图 1-15 所示，四方四面体 $ABDE$ 围绕一直线 L_i^4 旋转 90°到达 $A'B'D'E'$ 位置。即△ABD 围绕 L_i^4 转到△$A'B'D'$，之后经过 L_i^4 上的一点 O 反伸，△$A'B'D'$ 与旋转前的△EDA 重合；同样，经过 O 点反伸△$A'D'E'$ 与△ABE、△$A'B'E'$ 与△BDE、△$B'E'D'$ 与△DBA 重合，整个晶体重复了原来的四方四面体形态，即晶体复原。旋转 360°共有 4 次重复，故此 L_i^4 为 4 次旋转反伸轴。

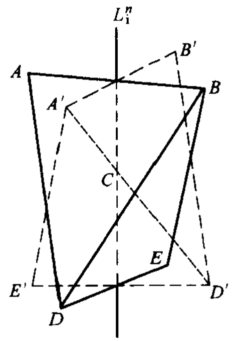
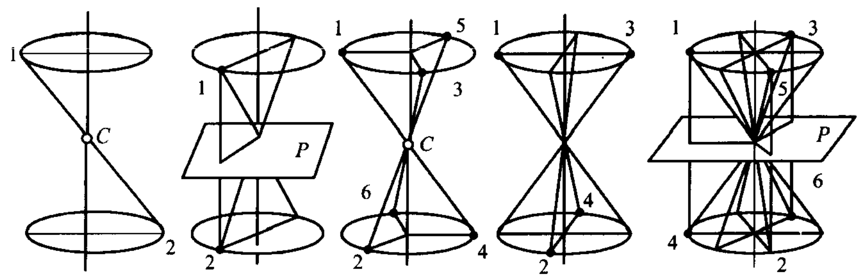


图 1-15 四方四面体的 4 次旋转反伸轴

旋转反伸轴的符号 L_i^n，i 代表反伸，n 为轴次。n 可为 1、2、3、4、6。相应的基转角为 360°、180°、120°、90°、60°。旋转反伸轴有 L_i^1、L_i^2、L_i^3、L_i^4 和 L_i^6，旋转反伸轴的作用如图 1-16 所示。

应当指出的是，除 L_i^4 外，其余各种旋转反伸轴都可以用其他简单的对称要素或它们的组合来代替，其间的关系如下（参看图 1-16）：



$L_i^1=C$ (a)　$L_i^2=P$ (b)　$L_i^3=L^3+C$ (c)　L_i^4 (d)　$L_i^6=L^3+P$ (e)

图 1-16　旋转反伸轴的图解

$L_i^1 = C$；　　$L_i^2 = P$；　　$L_i^3 = L^3 + C$；　　L_i^4；
$L_i^6 = L^3 + P(P \perp L^3)$。

L_i^1 的对称操作为旋转 360°后反伸。由于旋转 360°后图形复原，其效果等于不旋转而单纯的反伸，如图 1-16a 点 1 反伸与点 2 重合，所以，一次旋转反伸轴与对称中心等效，则 $L_i^1 = C$。

L_i^2 的对称操作旋转 120°后反伸。如图 1-16a，点 1 围绕 L_i^2 旋转 180°后，再经过 L_i^2 上的一点反伸与点 2 重合。由图中可以看出，点 1 和点 2 可以通过垂直 L_i^2 的对称面反映而重合，所以二次旋转反伸轴相当于垂直它的对称面，即 $L_i^2 = P$。

L_i^3 的对称操作为旋转 120°后反伸。如图 1-16*c* 所示，点 1 经过 L_i^3 的作用可以依次得到 1、2、3、4、5、6 共六个点。如果用 $L^3 + C$ 代替 L_i^3 进行对称操作，点 1 通过 L^3 作用可得到 1、3、5，再经过 C 作用又得到点 2、4、6，总共得到六个点，与由 L_i^3 作用所得到的六个点完全相同，所以三次旋转反伸轴相当于一个三次对称轴与对称中心的组合，即 $L_i^3 = L^3 + C$。

L_i^4 的对称操作为旋转 90°后反伸。如图 1-16*d*，点 1 旋转 90°后，再反伸得点 2；点 2 旋转 90°后反伸得点 3；点 3 旋转 90°后反伸回到点心复原。L^4 不能用其他简单的对称要素或它们的组合来代替。

L_i^6 的对称操作为旋转 60°后反伸。如图 1-16*e*，从点 1 开始，旋转 60°后再反伸得点 2，依次类推，可得到点 3、4、5、6 共六个点。若用 $L^3 + P$ 代替 L_i^6 进行对称操作，由点 1 开始，经 L^3 作用可得到点 1、3、5，再经过垂直 L^3 的 P 的作用又可得到点 2、4、6，共计六个点与由 L_i^6 作用的结果完全相同，所以一个六次旋转反伸轴相当于一个三次对称轴与垂直它的对称面的组合，即 $L_i^6 = L^3 + P$ $(P \perp L^3)$。

一般常用的旋转反伸轴为 L_i^4 和 L_i^6，在作图中分别以“◇”和“⬡”表示。