

材料科学与工程著作系列
HEP Series in Materials Science and Engineering

HEP
MSE

工程材料 结构原理

Structure Principles
of Engineering Materials

杨平 毛卫民 编著

高等教育出版社

工程材料 结构原理

Structure Principles of Engineering Materials

杨平 毛卫民 编著

GONGCHENG CAILIAO JIEGOU YUANLI

高等教育出版社·北京

图书在版编目(CIP)数据

工程材料结构原理 / 杨平, 毛卫民编著. -- 北京 :
高等教育出版社, 2016. 11

(材料科学与工程著作系列)

ISBN 978-7-04-046434-4

I. ①工… II. ①杨… ②毛… III. ①工程材料-结
构性能 IV. ①TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 216990 号

策划编辑	刘剑波	责任编辑	卢艳茹	封面设计	姜磊	版式设计	杜微言
插图绘制	杜晓丹	责任校对	胡美萍	责任印制	韩刚		

出版发行	高等教育出版社	咨询电话	400-810-0598
社址	北京市西城区德外大街4号	网 址	http://www.hep.edu.cn
邮政编码	100120		http://www.hep.com.cn
印 刷	涿州市星河印刷有限公司	网上订购	http://www.hepmall.com.cn
开 本	787mm×1092mm 1/16		http://www.hepmall.com
印 张	23		http://www.hepmall.cn
字 数	410千字	版 次	2016年11月第1版
插 页	2	印 次	2016年11月第1次印刷
购书热线	010-58581118	定 价	59.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题, 请到所购图书销售部门联系调换

版权所有 侵权必究

物 料 号 46434-00

前言

材料是用以制造有用物件的物质，因此普遍存在于现代社会的生产和生活之中。大多数工程材料均具备特定的晶体结构，包括完整晶体的对称结构及真实晶体中的缺陷结构，二者均会对材料的工程性能产生重要作用。因此，工程材料的结构原理和相关知识是材料科技发展，尤其是高技术新材料发展的必要基础。

然而，与材料结构相关的概念和理论比较抽象，且在材料专业及相关专业的本科教学中并未能对其作比较透彻的阐述，因此，许多本科毕业生对其了解不深，甚至存在一些误区。这些都会不同程度地成为进一步掌握材料结构知识的障碍。另一方面，随着材料工业的深入发展，尤其是现代信息社会所赖以生存和发展的各类新材料的不断涌现，系统的工程材料结构知识越来越成为高新技术的关键性基础之一。因此，材料领域的工程技术人员和科研人员必须不断学习和更新相关知识。

作者以多年所从事的材料结构的教学和科研实践为基础，将原有《材料的晶体结构原理》一书（冶金工业出版社，2007年）作了较大幅度的调整、改造和充实，编写成本书。在改编过程中，特别注重知识的更新和相关科技随时代的进展，补充或增强了一些新的材料结构知识和相关新科技的内容；同时也进一步加强了知识的系统性及与本科初步材料结构知识的衔接。在结构概念的阐述上，注意从浅处入手，以获取深入的理解，尽力弱化结构概念的抽象特性，降低读者对相关知识理解的障碍，并注重读者对结构知识的整体把握。在编写内容上，特别注重工程实用性，介绍了多种材料结构衍射分析原理和新技术，在各章附录中补充了许多结构分析所需的技术参数，有助于读者理解结构知识并熟悉当前分析材料结构实践中的主要技术方法，同时也便于读者利用本书内容直接从事材料结构分析。

本书第3章和第4章由毛卫民负责编写，其余章节由两位作者共同编写。希望本书有助于材料专业研究生较好地掌握工程材料结构分析知识，或为材料领域从事研究和技术开发的人员提供有价值的参考。作者感谢北京科技大学研究生院2014年教材专项基金（编号：17）对本书的资助。由于作者认识水平十分有限，书中谬误在所难免，不妥之处恳请读者指正。

目 录

第 1 章 材料结构的晶体学基础	1
本章提要	1
1.1 晶体与晶体学	2
1.1.1 晶体的概念	2
1.1.2 晶体的基本特性	4
1.1.3 晶体结构理论的形成	6
1.2 晶体的基本对称性	7
1.2.1 对称操作	7
1.2.2 晶体可能的旋转对称性与 7 种晶系	10
1.2.3 晶体主要的点对称性特征及其点阵单胞的特点	12
1.2.4 晶体可能的平移对称性与 14 种布拉维点阵	16
1.3 晶体的各向异性及其对性能的影响	19
1.3.1 一些典型的各向异性例子	19
1.3.2 不同结构晶体对称性对性能的影响	20
1.3.3 不同对称性对性能影响的例子	22
1.4 X 射线晶体结构分析基础	22
1.4.1 布拉格方程	22
1.4.2 X 射线衍射强度	24
1.4.3 X 射线衍射的结构因子	24
1.4.4 点阵类型引起的系统消光	26
1.4.5 X 射线衍射的中心对称定律	27
1.4.6 X 射线衍射与晶体所属晶系的关系	27
1.5 凝聚态物质的其他结构形式	28
1.5.1 非晶	28
1.5.2 液晶	29
1.5.3 准晶	32
本章重点	34
思考题	35
参考文献	35

第 1 章附录	36
附录 1.1 部分元素温度因子 $\exp[-2M(\theta)]$ 的获取方法及相关参数	36
附录 1.2 部分元素吸收因子 $A(\theta)$ 的获取方法及相关参数	36
附录 1.3 部分元素原子散射因子 f 的获取方法及相关参数	44
第 2 章 点对称性与晶体学点群	51
本章提要	51
2.1 变换、晶体几何与张量	52
2.1.1 变换的重要性	52
2.1.2 晶体几何及变换	52
2.1.3 张量概念简述	61
2.1.4 极射赤面投影及应用	64
2.2 群与对称操作	71
2.2.1 群与子群的概念	71
2.2.2 点对称操作的集合与点群	71
2.2.3 平移群	72
2.3 7 种晶系与 32 种晶体学点群	72
2.3.1 晶体学点群概述	72
2.3.2 三斜晶系点群	73
2.3.3 单斜晶系点群	76
2.3.4 正交晶系点群	78
2.3.5 四方晶系点群	80
2.3.6 三方晶系点群	82
2.3.7 六方晶系点群	83
2.3.8 立方晶系点群	84
2.4 晶体学点群的特征	86
2.4.1 点群中的旋转群	86
2.4.2 点群的中心对称性	87
2.4.3 劳厄群	88
2.4.4 点群的 X 射线衍射多重性因子	89
本章重点	91
思考题	91
参考文献	91
第 2 章附录	93
附录 2.1 点对称操作的国际符号及申夫利斯符号	93

附录 2.2	常用点群对称操作的操作矩阵	93
附录 2.3	点群的国际符号表示规则	94
附录 2.4	点群的国际符号及申夫利斯符号	95
附录 2.5	32 种点群的一般点和等效点分布以及对称元素分布的 极射赤面投影图	95
附录 2.6	具有 32 种点群对称性晶体及其点阵常数举例	98
第 3 章	晶体的三维对称性与空间群	101
本章提要		101
3.1	空间群及其对称操作	102
3.1.1	空间群的概念	102
3.1.2	点式空间群	104
3.1.3	螺旋操作	108
3.1.4	滑移操作	110
3.1.5	商群	112
3.2	空间群特征概要	114
3.2.1	三斜晶系	115
3.2.2	单斜晶系	116
3.2.3	正交晶系	121
3.2.4	四方晶系	126
3.2.5	三方晶系	129
3.2.6	六方晶系	132
3.2.7	立方晶系	132
3.3	国际表简介	135
3.3.1	国际表题头	135
3.3.2	基本对称性信息	137
3.3.3	空间群单胞内不同位置的特性	141
3.3.4	空间群的识别	143
本章重点		144
思考题		144
参考文献		144
第 3 章附录		146
附录 3.1	常用对称元素的图示符号	146
附录 3.2	230 种空间群的符号	147
第 4 章	无机晶体结构分析	151
本章提要		151

4.1 常见的无机晶体结构	153
4.1.1 单质晶体结构	153
4.1.2 AX 型化合物	155
4.1.3 AX_2 型化合物	157
4.1.4 AX_3 型化合物	157
4.1.5 结构转变与概率占位	159
4.1.6 拓扑密堆化合物	162
4.1.7 其他复杂结构化合物	163
4.2 晶体对称性与衍射分析	165
4.2.1 非点式对称性造成的 X 射线系统消光	165
4.2.2 反常散射破坏 X 射线中心对称定律	167
4.2.3 非中心对称性的物理效应判别	170
4.2.4 强度统计分布函数 $N(z)$ 检验法	172
4.2.5 中子衍射分析	173
4.3 电子密度函数	177
4.3.1 电子密度函数的推导	177
4.3.2 电子密度函数的性质和形式	179
4.3.3 原子占位分析	181
4.4 帕特森函数	182
4.4.1 帕特森函数的定义	182
4.4.2 帕特森函数的物理意义	183
4.4.3 帕特森函数的基本性质	184
4.4.4 帕特森函数的应用	186
4.5 无机晶体结构分析实践	188
4.5.1 晶体结构的函数分析法	188
4.5.2 未知材料晶体结构确认过程实例	190
4.5.3 已知材料的结构细节分析实例	192
本章重点	195
思考题	196
参考文献	196
第 4 章附录	198
附录 4.1 与 11 种劳厄群对应的 120 种衍射群所涉及的空间群及其 消光规律	198
第 5 章 晶体取向与多晶织构	205
本章提要	205

5.1 取向与织构	206
5.1.1 晶体取向	206
5.1.2 晶体学织构	208
5.1.3 多晶织构存在的普遍性及其应用	210
5.2 取向分布函数的数学原理	211
5.2.1 极密度分布函数	211
5.2.2 取向分布函数的数学式	212
5.2.3 取向分布函数的计算原理	213
5.2.4 多晶极图的 X 射线测定原理	214
5.2.5 背散射电子衍射原理及晶体取向检测	216
5.3 织构的表达与定量分析	222
5.3.1 立方晶系常用的取向空间	222
5.3.2 取向分布函数的表达方式	224
5.3.3 织构定量分析	228
5.3.4 织构与宏观性质的定量关系	229
5.4 金属塑性变形过程中取向的变化	230
5.4.1 位错滑移造成的塑性变形	230
5.4.2 滑移引起的取向变化	234
5.4.3 独立滑移系	238
5.4.4 孪生造成的塑性变形及取向变化	239
5.5 不同材料中织构含义的差异	242
本章重点	246
思考题	247
参考文献	247
第 6 章 晶体中的点缺陷	249
本章提要	249
6.1 点缺陷的热力学	250
6.1.1 点缺陷的基本热力学关系	250
6.1.2 平衡空位浓度的热力学分析	251
6.1.3 空位浓度的测量	253
6.1.4 自间隙原子的产生	255
6.2 晶体结构中点缺陷的组态	257
6.2.1 辐照条件下自间隙原子与空位的组态	257
6.2.2 被辐照结构在点缺陷的聚集和自组织	258
6.2.3 有序结构的点缺陷特征	261

6.3 离子晶体中的点缺陷对光学性质的影响	263
6.3.1 离子晶体中的色心	263
6.3.2 点缺陷与宝石的颜色	265
6.4 辐照回复及损伤	267
6.4.1 辐照后的回复	267
6.4.2 辐照损伤	269
本章重点	270
思考题	270
参考文献	270
第7章 晶体中的线缺陷	271
本章提要	271
7.1 位错应力场	273
7.1.1 直螺位错的弹性场和能量	274
7.1.2 直刃位错的弹性场和能量	275
7.1.3 混合位错的弹性场和能量	276
7.1.4 各向异性介质中的位错	277
7.2 位错受力	279
7.2.1 位错在外应力场下的受力	279
7.2.2 位错的线张力	280
7.2.3 位错线承受的化学力	283
7.2.4 位错映像力	285
7.2.5 非自由表面附近位错的受力	287
7.2.6 薄膜覆盖物对平行于表面的螺位错的作用力	290
7.3 晶体中的位错结构	293
7.3.1 典型晶体结构中的位错	293
7.3.2 单质晶体结构中全位错的分解	295
7.3.3 非单质晶体中的位错	300
7.4 液晶中的向错	304
7.4.1 向错的定义及类型	304
7.4.2 向错的应力场及能量	306
7.4.3 向错指向矢与特征量 s	307
7.4.4 向错类型对液晶内织构的影响	308
本章重点	311
思考题	311
参考文献	312

第 8 章 晶体中的面缺陷	313
本章提要	313
8.1 晶体界面的取向特征	314
8.1.1 晶界的空间取向及自由度	314
8.1.2 晶界的取向差及其计算方法	315
8.1.3 多晶晶粒间的取向差分布	318
8.2 表面、晶界与相界的结构及特性	320
8.2.1 表面原子排列的 TLK 模型	320
8.2.2 界面能的各向异性	321
8.2.3 界面的位错模型	322
8.2.4 重合位置点阵(CSL)模型	325
8.2.5 晶体界面几何理论的普遍模型— O 点阵	328
8.2.6 界面的现代原子结构理论	331
8.3 界面的取向及取向关系测定	332
8.3.1 相界面法向取向的测定	332
8.3.2 常见的取向关系	335
8.3.3 取向关系的测定	339
本章重点	345
思考题	345
参考文献	345
中英文名词索引	347

第 1 章

材料结构的晶体学基础

本章提要

在引入晶体的概念、基本特性及晶体结构理论形成过程的基础上，阐述了晶体的基本点对称性和平移对称性原理，以及据此划分 7 种晶系和 14 种布拉维点阵的方法。论证了晶体主要点对称性与晶体单胞边、角约束条件的因果关系。介绍了晶体的各向异性及其与对称性的关系和对晶体性能的影响。简述了晶体结构分析所需 X 射线衍射的相关基础，并对非晶、液晶、准晶等物质的其他形态作了简要描述。

世界是由物质构成的，用以制造有用物件的物质称为材料。观察人类生存的物质环境可以发现，我们接触的物质世界与野外自然环境存在巨大差别。我们在衣、食、住、行过程中所接触的各种设施、器具、工具、用具都是用各种材料制造出来的。根据化学组分的差异，可以大体把不同物质构成的材料分为金属、无机非金属和有机高分子3大类。除了化学组分的差异，这3类材料在原子微观排列结构上也存在各自不同的特征。

随着社会的进步和现代科技的发展，人们对工程材料性能的要求日益提高，各种新型材料及相关材料技术不断涌现。新材料的发展不仅越来越趋于多样化、高技术化，而且其微观结构越来越复杂，甚至其存在的结构形态也突破了人们传统的认识范围。材料科学与技术的高速发展迫使人们不断地提高对材料及相应微观结构的认识水平。因此，在原有材料结构知识的基础上更深入、更全面地掌握材料结构方面的系统知识，可以为推动材料科技的发展提供更扎实的研究与探索的基础。

1.1 晶体与晶体学

1.1.1 晶体的概念

利用现代高分辨电子显微镜可以直接观察许多固体物质内部原子的微观排列结构(图1.1)。观察发现，物质内部原子的排列通常存在着某种规律性，即

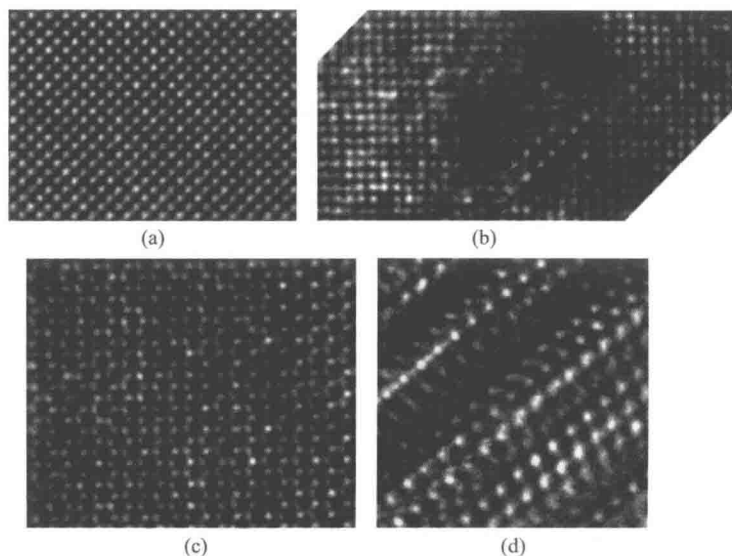


图 1.1 固体物质内部原子的规则排列现象。(a) Al; (b) Fe; (c) Si; (d) SiC

原子排列不是杂乱无章的，而是以一定规则呈现出周期性的排列。研究表明，世界上绝大多数固体物质内部的原子均呈周期性规则排列。

人们对晶体的认识开始于观察自然界中的不同矿物。最初人们无法了解晶体内部原子的排列结构，因此粗略地把晶体认作具有规则几何外形的天然矿物（图 1.2）。现在人们了解到，晶体规则的几何外形是晶体内部结构规律性的外在反映。同样一种物质可以以晶体的结构形式存在，也可以不以晶体的结构形式存在；非天然的矿物也可以成为晶体，而晶体的非平衡形成过程会造成晶体的非规则几何外形，甚至导致物质的结构不表现为晶体形式。因此，仅从规则几何外形定义晶体并不够严谨。

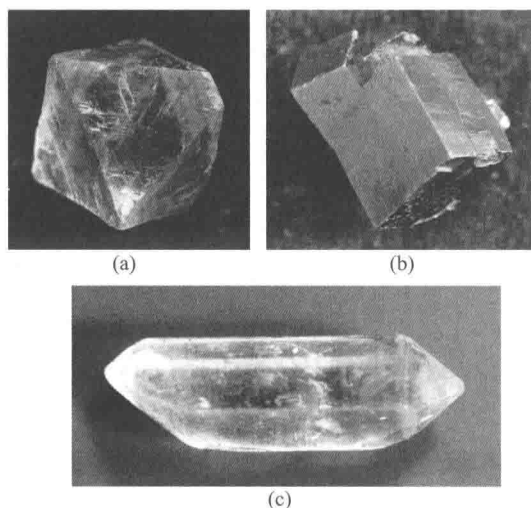


图 1.2 天然矿物的规则几何外形。(a) CaF_2 ；(b) FeS_2 ；(c) SiO_2

作为有规则几何外形的晶体物质，一个单晶体的几何外形一定是一个凸形多面体，以使其比表面积比较小。多面体往往是晶体面指数较低的晶面，即密度较大的晶面，以使其比表面能尽可能低。通常，天然晶体中密度最高的晶向的生长速度最快，所以针状或棒状晶体外形最长的方向往往就是这些晶向。

晶体可以有单形和聚形两种理想的规则外形。单形是由形状、大小、面指数相同的晶面构成的晶体外形，例如正六面体（ NaCl ）、正八面体（明矾）等[图 1.3(a)和图 1.3(b)]。研究表明，晶体总共可以呈现出 47 种单形。聚形是由两种或两种以上的晶面构成的晶体外形，例如方柱多面体[水合硫酸镁，如图 1.3(c)]。

金刚石晶体外形可以如 NaCl 呈正六面体晶体形态[图 1.3(a)]，也可以如明矾呈正八面体晶体形态[图 1.3(b)]。然而在很多情况下，金刚石晶体的实

实际外形往往呈现由六面体晶体和八面体晶体以不同配合方式聚合而成的十四面聚形晶体[图 1.3(d)]。

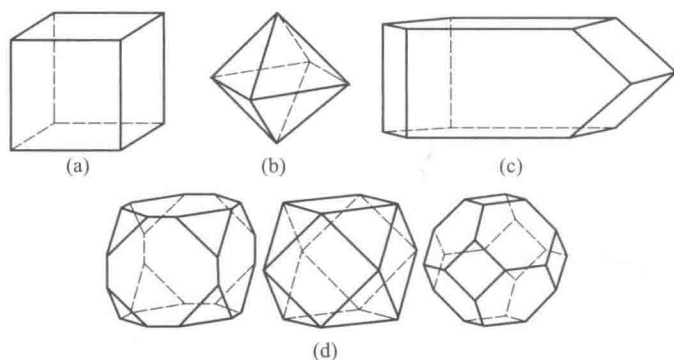


图 1.3 晶体外形的分类。(a) NaCl 单形；(b) 明矾单形；(c) 水合硫酸镁聚形；(d) 金刚石聚形

从化学组分的角度观察，组成物质最基本的单元为原子、离子、分子、原子团等，称为结构基元。X 射线衍射的结果表明，由结构基元进行三维长程有序排列而构成的一切固体物质都是晶体，因此，判定固体物质是否为晶体的主要依据在于其内部是否有三维长程有序的结构。晶体的物理性质、化学性质、几何形态等各种性质都与其内部长程的周期性结构紧密相关。

1.1.2 晶体的基本特性

实际晶体的结构基元不可能完全按照理想、完整的长程有序排列，其中总会出现一些排列错乱的现象，即存在结构基元排列的不完整性。晶体中总是或多或少地存在由不完整性造成的不同类型的结构缺陷，即长程有序排列中存在某些无序排列的成分。例如，晶体中通常有空位、自间隙原子、位错、晶界和亚晶界等缺陷。然而作为晶体，长程有序的排列还是其基本的特征，即晶体结构基元的长程有序排列中包含结构缺陷。晶体的这种不完整性会造成其在某些动态行为上明显地偏离理想晶体。

晶体被定义为其结构基元在三维空间内长程有序排列而成的固体物质。依此鉴别物质时可以发现，地球上大部分固体物质都属于晶体。而且，在宇宙空间的其他天体上也普遍存在着晶体物质，且不断进行着晶体形成和破坏的演变过程。分析飞落到地球上的陨石可以了解到，陨石基本上是由晶体组成的。晶体也普遍存在于有机乃至有生命的物质中。在无数有生命的物质中，蛋白质是形成动物组织的主要物质。早在 20 世纪 60 年代，中国的科学工作者就首次成

功地采用人工方法生长出世界上第一块纯净的蛋白质晶体，并测定了它的晶体结构；相关的研究工作被认为揭开了生命之谜。由此可见，晶体的存在具有普遍性。

物质原子的尺度相对于其宏观尺寸来说是非常小的，因此，人们在观察晶体原子排列规律时，往往把物质相对地看作无限大的物体。由此，晶体结构基元长程有序排列的共有特性(图 1.1)使得所有晶体都会呈现出一些共同的性质(图 1.4)。

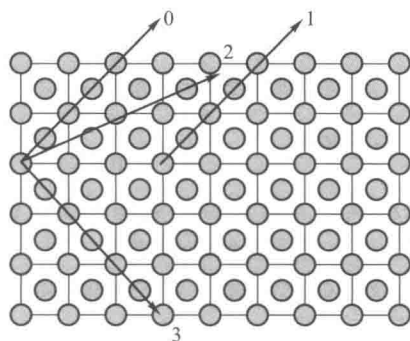


图 1.4 观察结构基元长程有序排列造成晶体基本共性的示意图

在晶体不同部位观察其宏观性质时可发现其性质相同，这反映了晶体的平移对称性，也称为均匀性。例如，当观察晶体某性质的方向从图 1.4 中的方向 0 平移到方向 1 时，该方向上原子排列的规则不变，例如排列密度不变，因而所观察的性能不变。然而，若改变观察宏观性质的方向，例如，从图 1.4 中的方向 0 偏转到方向 2 时，原子排列的规则发生改变，例如排列密度改变，因而所观察的各种性能也会改变，称为晶体的各向异性。另外，晶体具有自发地形成规则几何外形的特征，称为自限性。不同晶体学平面作为表面时，会因原子排列密度、键性质等的不同而造成不同的表面能；物质热力学自发过程会造成晶体尽可能以低表面能的晶面作为表面，进而形成了规则的几何外形。当观察晶体某性质的方向从图 1.4 中的方向 0 转换到方向 3 时，方向 3 上原子排列的规则与方向 1 相同，例如排列密度相同，因而所观察的物理、化学等性能不变或相同，称为旋转对称性。晶体三维长程有序排列的特性使得其结构中原子间的键合类型单一，或只存在有限的几种。当温度上升造成某类结合键不能维持而遭破坏时，晶体中这一类结合键会同时全部被破坏，使得晶体原子在特定温度点因可以实现互相流动而转变成液体。因此，所有晶体都有固定的熔点。

在一定的条件下，晶体内部的结构基元可以转化成非长程有序排列的状态，从而使其结构特征发生质的变化。例如，含有放射性元素的矿物晶体会受

到放射性蜕变时所发生的 α 射线的辐照作用,使晶体有序结构遭到破坏,称为玻璃化或非晶化。常规玻璃内的结构基元并不呈现长程有序排列,但在特定条件下,玻璃内部结构的结构基元也可以被调整成长程有序排列,称为退玻璃化或晶化。激冷凝固可造成金属固体无法获得长程有序结构,但在高温下长时间加热又可以使其结构基元转变成长程有序状态。当晶体内部的结构基元为长程有序排列时,其内能为最小。因此,对于同一物质的不同凝聚态来说,晶态是最稳定的。晶体的玻璃化过程必然与能量的输入或物质成分的变化相关联;而晶化过程却可以自发产生,从而转向更加稳定的晶态。由此可见,晶化是自发过程,而非晶化是非自发过程。与无序排列相比,结构基元的长程有序排列会明显减小所需的排列空间,因而使其密度增大。

1.1.3 晶体结构理论的形成

17世纪以前人们就积累了大量对自然界晶体物质的感性认识和观察。晶体外观很复杂,但其外观往往呈现出特定的规则。1669年,丹麦人斯泰诺(N. Steno)发现并总结出晶体面角守恒定律。分析发现,面角守恒定律反映了晶体结构内在的规律性。1801年,法国人赫羽依(R. J. Haüy)发现了描述晶体几何特征的有理指数定律,反映了晶体外形与内部结构存在着联系,同时也推动了晶体结构理论的形成与发展。1809年,沃拉斯通(W. H. Wollaston)设计出反射测角仪,使测量精度得到提高。借此人们得以大规模测量晶体外形,并积累了大量晶体测角资料,为进一步推断晶体内部结构奠定了基础。1805—1809年,德国人韦斯(C. S. Weiss)研究了晶体外形的对称性并总结出晶体对称定律。他将晶体分为六大晶系,从而开始对晶体进行科学分类;同时,他还推导出了晶带定律。1818—1839年,韦斯和英国人米勒(W. H. Miller)确定了表达不同晶面的符号。1830年,德国人黑萨尔(J. F. C. Hessel)推导出了描述晶体外形对称性的32种点群。同时,人们按晶体对称元素的特征将晶体合理地划分为7种晶系。1855年,法国人布拉维(A. Bravais)用数学方法证明了空间共有且只能有14种点阵。1885—1890年,俄国人费道罗夫(E. S. Fedorov)以及德国人申夫利斯(A. M. Schöflies)先后推导出了描述晶体结构对称性的230种空间群。到了19世纪末期,晶体结构的几何晶体学理论已基本成熟,为后来的晶体结构分析奠定了理论基础;这些理论至今仍然成立。以上的晶体结构理论均是在人们尚未观察到晶体内部结构基元真实排列方式的前提下,依靠大量积累的实际观察和繁杂的抽象推演获得的晶体结构理论,称为经典晶体学。

1895年,德国物理学家伦琴(W. K. Röntgen)发现了X射线。1912年,德国人劳厄(M. von Laue)用X射线作光源、用晶体作光栅进行了照射实验,进而发现了X射线在晶体中的衍射现象。这是一个具有划时代意义的实验。首