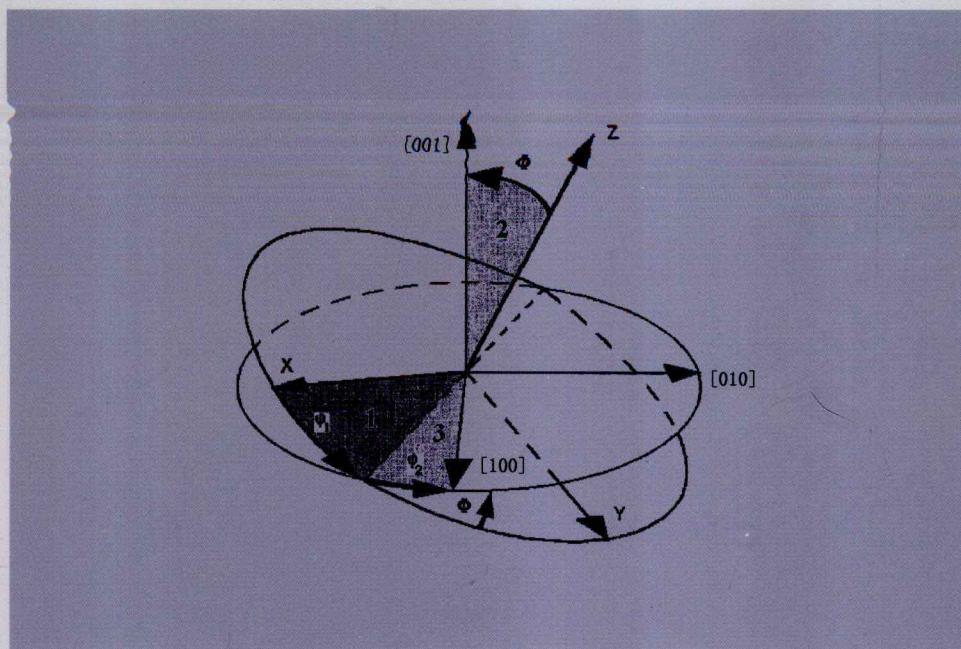


材料组织结构的表征

Microstructural Characterization of Materials



编著 戎咏华 姜传海

主审 陈世朴



上海交通大学出版社
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY PRESS

材料科学与工程学科系列教材

材料组织结构的表征

Microstructural Characterigation of Materials

编 著 戎咏华 姜传海
主 审 陈世朴

上海交通大学出版社

内 容 提 要

本书分为三篇,共 21 章。其中,第一篇为《金相显微术》,第二篇为《X 射线衍射分析》,第三篇为《电子显微分析》。

本书重点介绍三种实验技术的原理、仪器的结构、功能特点和应用,体现了分析技术的最新发展,在理论与原理上进行了深入浅出的阐述,以帮助学生和读者对三种分析方法有一个全面的了解和掌握。

本书既可以作为本科生和研究生教材,也可供从事相关工作的教师和技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

材料组织结构的表征/戎咏华,姜传海编著. —上海:
上海交通大学出版社,2012
材料科学与工程学科系列教材
ISBN 978 - 7 - 313 - 08199 - 5
I. ①材… II. ①戎… ②姜… III. ①金属材料—结
构性能—性能分析—高等学校—教材 IV. ①TG14
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 033336 号

材料组织结构的表征
戎咏华 姜传海 编著
上海交通大学出版社出版发行
(上海市番禺路 951 号 邮政编码 200030)
电话:64071208 出版人:韩建民
上海顥輝印刷厂印刷 全国新华书店经销
开本:787mm×1092mm 1/16 印张:27.25 字数:650 千字
2012 年 9 月第 1 版 2012 年 9 月第 1 次印刷
印数:1~2 030
ISBN 978 - 7 - 313 - 08199 - 5/TG 定价: 55.00 元

版权所有 侵权必究

告读者:如发现本书有印装质量问题请与印刷厂质量科联系
联系电话:021 - 57602918

编委会名单

顾问委员会

主任：徐祖耀 上海交通大学
委员：周尧和 上海交通大学
潘健生 上海交通大学
吴人洁 上海交通大学
涂善东 华东理工大学
张立德 中科院固体物理所
姜茂发 东北大学
李春峰 哈尔滨工业大学

编委会

主任：林栋樑 上海交通大学
副主任：吴毅雄 上海交通大学
蔡 珇 上海交通大学
王 敏 上海交通大学
冯吉才 哈尔滨工业大学
赵升吨 西安交通大学

委员(按姓氏笔画为序)：

王 磊 东北大学
孔向阳 上海交通大学
李 强 上海交通大学
李建国 上海交通大学
陈世朴 上海交通大学
戎咏华 上海交通大学
金学军 上海交通大学
金朝晖 上海交通大学
钱苗根 上海交通大学
黄永昌 上海交通大学
张建旗 内蒙古科技大学
顾剑锋 上海交通大学
赵 震 上海交通大学
唐新华 上海交通大学

总序

材料是当今社会物质文明进步的根本性支柱之一,是国民经济、国防及其他高新技术产业发展不可或缺的物质基础。材料科学与工程是关于材料成分、制备与加工、组织结构与性能,以及材料使用性能诸要素和他们之间相互关系的科学,是一门多学科交叉的综合性学科。材料科学的三大分支学科是材料物理与化学、材料学和材料加工工程。

材料科学与工程专业酝酿于 20 世纪 50 年代末,创建于 60 年代初,已历经半个世纪。半个世纪以来,材料的品种日益增多,不同效能的新材料不断涌现,原有材料的性能也更为改善与提高,力求满足多种使用要求。在材料科学发展过程中,为了改善材料的质量,提高其性能,扩大品种,研究开发新材料,必须加深对材料的认识,从理论上阐明其本质及规律,以物理、化学、力学、工程等领域学科为基础,应用现代材料科学理论和实验手段,从宏观现象到微观结构测试分析,从而使材料科学理论和实验手段迅速发展。

目前,我国从事材料科学研究的队伍规模占世界首位,论文数目居世界第一,专利数目居世界第一。虽然我国的材料科学发展迅速,但与发达国家相比,差距还较大:论文原创性成果不多,国际影响处于中等水平;对国家高技术和国民经济关键科学问题关注不够;对传统科学问题关注不够,对新的科学问题研究不深入等等。

在这一背景下,上海交通大学出版社组织召开了"材料科学及工程学科研讨暨教材编写大会",历时两年组建编写队伍和评审委员会,希冀以"材料科学及工程学科"系列教材的出版带动专业教育紧跟科学发展和技术进步的形势。为保证此次编写能够体现我国科学发展水平及发展趋势,丛书编写、审阅人员汇集了全国重点高校众多知名专家、学者,其中不乏德高望重的院士、长江学者等。丛书不仅涵盖传统的材料科学与工程基础、材料热力学等基础课程教材,也包括材料强化、材料设计、材料结构表征等专业方向的教材,还包括适应现代材料科学研究需要的材料动力学、合金设计的电子理论和计算材料学等。

在参与本套教材的编写的上海交通大学材料科学与工程学院教师和其他兄弟院校的共同努力下,本套教材的出版,必将促进材料专业的教学改革和教材建设事业发展,对中青年教师的成长有所助益。

林栋樑

前　　言

上海交通大学根据国家教育部 1998 年调整的最新专业目录和全国材料工程类专业教学指导委员会的精神,推出了上海交通大学“系列化优质课程与教材建设”项目,本教材就是在此背景下应运而生的。

本教材取名为《材料组织结构的表征》(Microstructural Characterization of Materials),分为三篇,第一篇为《金相显微术》,第二篇为《X 射线衍射分析》,第三篇为《电子显微分析》。尽管组织结构表征有诸多的物理方法,但鉴于组织结构表征技术发展的历史和上述三种分析方法的诸多共同的物理概念以及至今它们在材料研究中相辅相成,将它们结合在一本教材中有利于教学学时的精减和学生对知识的融会贯通,这已被上海交通大学材料科学与工程学院近几年的教学实践所证明。从 Sorby 在 1863 年用显微镜观察抛光腐刻的铁试样,到 1912 年 Laue 用 X 射线衍射证实了晶体中原子的对称性和周期性的规则排列,直至 20 世纪 30 年代初 Ruska 制造出第一台透射电子显微镜以及随后扫描电子显微镜和电子探针的相继问世,历史证明了材料科学的快速发展极大地得益于光学金相、X 射线衍射和电子显微分析方法的诞生和运用。

本教材重点介绍三种实验技术的原理、仪器的结构、功能特点和应用,力求在内容上体现分析技术的最新发展,在理论与原理上阐述深入浅出,在分析方法上尽量结合实例,以期通过本课程学习使学生和读者对三种分析方法有一个较全面的了解,并能合适地选择和运用这些技术解决他们在研究中遇到的问题。本教材根据材料研究和技术的发展,摒弃和削减了现有教材中某些过时的内容,例如底片显影、定影和印相原理、手工制备金相样品详细步骤等,增添若干新技术的内容,主要有共聚焦激光扫描显微术、图像处理及定量分析、X 射线衍射谱线形分析、三维应力及薄膜应力测量、会聚束衍射及其在点阵常数精确测定中的应用、形貌衬度改善的电子减速技术、二次电子和背散射电子信号的混合技术、扫描透射电子显微术和电子背散射衍射技术等。

本书可作为 54 至 90 学时的教学用书,留有余地供授课教师选择,也可供相关技术人员参考。书后附有思考题与练习题、附录,供复习、演算之用。编写本书的主要参考书目也在书末列出。

本教材第一、三篇由戎咏华教授执笔,第二篇由姜传海研究员执笔。全书由戎咏华统稿和上海交通大学陈世朴教授审阅。在编著本教材过程中得到材料科学与工程学院主管教学副院长王敏教授的支持和帮助,得到戎咏华教授的博士生钟宁、廖新生、张科、王颖和郝庆国,硕士研究生郑会、安之南、许为宗、张美汉和王学智在资料收集和文图处理方面的帮助,尤其是戴嘉维工程师为第一篇的写作提供了丰富的素材,在此一并感谢。

尽管作者尽心写作,但才学疏浅,书中不当之处在所难免,敬请读者批评指正。

编　者

2012 年 3 月

上海交通大学闵行校区

目 录

绪论	1
----------	---

第 1 篇 金相显微术

第 1 章 金相显微镜的光学基础与构造	11
1.1 光学基础	11
1.1.1 反射和折射定律	11
1.1.2 光的性质和可视性	12
1.1.3 偏振光	14
1.1.4 光的衍射和干涉	21
1.1.5 几何光学	22
1.2 透镜的光学缺陷和设计	25
1.2.1 透镜光学缺陷	25
1.2.2 透镜的设计和特性	25
1.3 照明方式	28
1.3.1 科勒照明	28
1.3.2 明场照明	30
1.3.3 暗场照明	31
1.3.4 新型无限远光学系统	31
1.4 性能参数	32
1.4.1 衍射与分辨率	32
1.4.2 有效放大倍率	34
1.4.3 景深	35
1.4.4 工作距离和视域范围	35
1.5 图像记录和处理及分析	36
1.5.1 显微照相	36
1.5.2 视频显微术	37
1.5.3 数字 CCD 显微术	37
1.5.4 图像处理与定量分析	38
1.6 金相显微镜的操作	39
1.6.1 光源的调整	39
1.6.2 光阑的调整	39
第 2 章 金相试样的制备	40

2.1 金相试样的制备步骤	40
2.1.1 取样和镶嵌	40
2.1.2 研磨与抛光	40
2.1.3 浸蚀	42
2.1.4 现代金相样品制备技术概述	45
2.2 常用浸蚀剂显示金相组织举例	46
2.2.1 硝酸酒精浸蚀剂	46
2.2.2 苦味酸浸蚀剂	46
2.2.3 LB 染色浸蚀剂	46
2.2.4 Klemm 浸蚀剂	47
2.2.5 Beraha 浸蚀剂	48
2.2.6 Lepera 浸蚀剂	49
第3章 相位衬度显微镜	50
3.1 相位衬度显微术原理	50
3.2 相衬显微镜的光学设计	52
3.3 金相显微镜和生物显微镜光学布置的差异	54
第4章 偏振光显微镜	56
4.1 偏振光的反射特征	56
4.2 反射式偏振光显微镜的光学布置和使用	57
4.3 应用举例	58
4.3.1 各向异性组织的显示	58
4.3.2 非金属夹杂物的鉴别	58
4.3.3 复合夹杂物的定性鉴别	59
第5章 微分干涉衬度显微镜	60
5.1 DIC 光学系统	60
5.2 DIC 图像的形成	61
5.3 DIC 图像与其他成像方式图像的比较	63
第6章 共聚焦激光扫描显微镜	65
6.1 共聚焦成像的光学原理	65
6.2 影响共聚焦图像质量因素	66
6.3 共聚焦显微镜的功能和应用	67

第2篇 X射线衍射分析

第7章 X射线物理学基础	71
7.1 X射线衍射分析发展简史	71
7.2 X射线本质及其波谱	73
7.2.1 X射线本质	73

7.2.2 X射线谱	74
7.3 X射线与物质相互作用	78
7.3.1 X射线散射	78
7.3.2 X射线真吸收	79
7.3.3 X射线衰减规律	80
7.3.4 X射线吸收效应的应用	82
7.4 X射线防护	83
第8章 X射线衍射方向	84
8.1 晶体几何学	84
8.1.1 晶体结构	84
8.1.2 晶体投影	87
8.1.3 倒易点阵	90
8.2 布拉格方程	92
8.2.1 布拉格方程	93
8.2.2 布拉格方程的讨论	94
8.2.3 倒易空间中的衍射条件	95
8.3 厄瓦尔德图解	96
8.3.1 厄瓦尔德图解	96
8.3.2 厄瓦尔德图解示例	97
第9章 X射线衍射强度	100
9.1 单个晶胞散射强度	100
9.1.1 单个电子散射强度	100
9.1.2 单个原子散射强度	100
9.1.3 单个晶胞散射强度	101
9.2 单个理想小晶体散射强度	104
9.2.1 干涉函数	104
9.2.2 衍射畴	105
9.3 实际多晶体衍射强度	106
9.3.1 实际小晶粒积分衍射强度	106
9.3.2 实际多晶体衍射强度	106
9.3.3 多晶体衍射强度计算方法	110
第10章 X射线衍射方法	112
10.1 相照法	112
10.1.1 德拜—谢乐法	112
10.1.2 聚焦法	114
10.1.3 针孔法	114
10.2 衍射仪法	115
10.2.1 测角仪	115

10.2.2 计数器	118
10.2.3 单色器	120
10.3 测量条件	122
10.3.1 试样要求	122
10.3.2 影响测量结果的因素	122
10.3.3 测量条件示例	125
第 11 章 多晶物相分析	126
11.1 标准卡片及其索引	126
11.1.1 卡片介绍	126
11.1.2 索引方法	128
11.2 定性物相分析	130
11.2.1 手工检索	130
11.2.2 计算机检索	131
11.2.3 其他问题	133
11.3 定量物相分析	134
11.3.1 基本原理	134
11.3.2 分析方法	135
11.3.3 其他问题	138
第 12 章 晶体结构与点阵参数分析	140
12.1 晶体结构识别	140
12.1.1 基本原理	140
12.1.2 立方晶系指标化	141
12.1.3 其他问题	143
12.2 点阵参数测定	144
12.2.1 德拜法误差来源	144
12.2.2 衍射仪法误差来源	145
12.2.3 消除系统误差方法	148
12.3 晶体结构模型分析	151
12.3.1 原理与方法	151
12.3.2 其他问题	151
第 13 章 应力测量与分析	152
13.1 测量原理	152
13.1.1 内应力分类	152
13.1.2 测量原理	154
13.2 测量方法	156
13.2.1 测量方式	156
13.2.2 试样要求	158
13.2.3 测量参数	159

13.3 数据处理方法	160
13.3.1 衍射峰形处理	160
13.3.2 定峰方法	161
13.3.3 误差分析	164
13.4 三维应力及薄膜应力测量	164
13.4.1 三维应力测量	164
13.4.2 薄膜应力测量	165
第 14 章 衍射谱线形分析	167
14.1 谱线宽化效应及卷积关系	167
14.1.1 几何宽化效应	167
14.1.2 物理宽化效应	168
14.1.3 谱线卷积关系	170
14.2 谱线宽化效应分离	171
14.2.1 强度校正与 K_a 双线分离	171
14.2.2 几何宽化与物理宽化的分离	173
14.2.3 细晶宽化与显微畸变宽化的分离	174
14.3 非晶材料 X 射线分析	176
14.3.1 径向分布函数	176
14.3.2 结晶度计算	178
14.4 小角 X 射线散射分析	179
14.4.1 基本原理	179
14.4.2 吉尼叶公式及应用	180
第 15 章 多晶织构测量和单晶定向	182
15.1 多晶体织构测量	182
15.1.1 织构分类	182
15.1.2 极图及其测量	183
15.1.3 反极图及其测量	187
15.1.4 三维取向分布函数	188
15.2 单晶定向	190
15.2.1 单晶劳厄相的特点	190
15.2.2 单晶定向方法	192
第 3 篇 电子显微分析	
第 16 章 透射电子显微镜的原理和构造	197
16.1 入射电子在固体样品中所激发的信号及其体积	197
16.1.1 激发的信号	197
16.1.2 电子束激发体积	198
16.2 透射电子显微镜的构造	199

16.2.1 电子波长	200
16.2.2 电子透镜	201
16.3 成像方式和变倍原理	211
16.4 透射电子显微镜的理论分辨本领极限	212
第 17 章 透射电子显微镜的样品制备	215
17.1 表面复型技术概述	215
17.2 质厚衬度原理	216
17.2.1 单个原子对入射电子的散射	217
17.2.2 质厚衬度成像原理	217
17.3 一级复型与二级复型	219
17.3.1 塑料一级复型	219
17.3.2 碳一级复型	220
17.3.3 塑料—碳二级复型	222
17.4 抽取复型	223
17.5 粉末样品	224
17.6 薄膜样品的制备方法	225
17.6.1 直接制得薄膜样品	225
17.6.2 大块晶体样品制成薄膜的技术	225
17.6.3 聚焦离子束方法	229
第 18 章 电子衍射和衍衬成像	232
18.1 电子衍射与 X 射线衍射的比较	232
18.2 衍射产生的条件	233
18.3 电子衍射几何分析公式及相机常数	235
18.4 选区电子衍射的原理及操作	238
18.5 多晶电子衍射花样的标定及其应用	239
18.5.1 多晶衍射花样的产生及几何特征	239
18.5.2 多晶电子衍射花样的主要应用	240
18.6 单晶电子衍射花样的分析	242
18.6.1 单晶电子衍射花样的几何特征和强度	242
18.6.2 单晶电子衍射花样的标定方法	245
18.6.3 单晶电子衍射花样的应用	249
18.7 复杂电子衍射花样的特征和识别	252
18.7.1 高阶劳厄区斑点	252
18.7.2 超点阵斑点	253
18.7.3 孪晶衍射花样	253
18.7.4 二次衍射斑点	254
18.7.5 菊池衍射花样	256
18.8 衍射衬度成像原理及应用	259

18.8.1 透射电子像衬度的分类	259
18.8.2 衍衬成像的方法和原理	260
18.8.3 衍衬运动学理论	261
18.8.4 衍衬成像的应用举例	268
18.8.5 透射电子显微镜动态观察	271
第 19 章 分析电子显微镜	274
19.1 分析电子显微镜特点	274
19.2 高分辨电子显微术的基本原理	274
19.2.1 电子散射和傅里叶变换	274
19.2.2 高分辨像形成过程描述的两个重要函数	276
19.2.3 谢尔策欠焦	278
19.2.4 弱相位体高分辨像的直接解释	279
19.3 薄膜样品的 X 射线能谱分析	280
19.3.1 薄样品分析原理	281
19.3.2 薄样品厚度的判据	282
19.3.3 薄样品的空间分辨率	282
19.3.4 薄样品的检测灵敏度	282
19.4 微衍射花样与会聚束电子衍射	283
19.4.1 微衍射花样	284
19.4.2 会聚束电子衍射	285
19.4.3 电子能量损失谱	288
19.4.4 分析电子显微术应用举例	291
19.4.5 分析电子显微镜的进展及其分析新技术简介	294
第 20 章 扫描电子显微镜	300
20.1 扫描电子显微镜的工作原理和构造	300
20.1.1 工作原理	300
20.1.2 构造	302
20.2 扫描电子显微镜的像衬度原理及其应用	303
20.2.1 表面形貌衬度的原理	303
20.2.2 表面形貌衬度改善的电子减速技术	306
20.2.3 原子序数衬度原理	308
20.2.4 二次电子和背散射电子任意混合的 ExB 技术	310
20.2.5 扫描透射电子显微术	311
20.3 电子背散射衍射分析及其应用	312
20.3.1 背散射电子衍射工作原理和仪器结构	312
20.3.2 电子背散射花样晶体取向和组织分析原理	314
20.3.3 晶体取向的 EBSD 测定举例	326
第 21 章 电子探针 X 射线显微分析仪	329

21.1 电子探针的分析原理和构造	329
21.1.1 分析原理	329
21.1.2 构造	329
21.2 电子探针的分析方法和应用	335
21.2.1 分析方法	336
21.2.2 定量分析基本原理简介	338
21.2.3 应用	339
思考题与练习题	340
附录	350
参考文献	416

绪 论

金相学的英文是“Metallography”，它在 1721 年首次出现在牛津“新英语字典”上。金相学经历了启蒙、创建和发展三个阶段。林曼(Rinman)采用化学试剂腐刻金属显示其内部组织相关的文章发表于 1774 年的瑞典皇家科学院院报上。由于尚未采用制片和抛光技术，该方法仅限于观察钢铁产品的表面组织。在 1808 年魏德曼斯特(Widmanstatten)首先将铁陨石(铁镍合金)切成试片，经抛光再用硝酸水溶液腐刻，用肉眼就能观察到在奥氏体{111}面上四种取向的粗大铁素体片，这就是以后以他姓氏命名的魏氏组织。魏德曼斯特试验在科学上不仅开创了组织的宏观或低倍的观察，而且引发了显微组织的取向关系的研究。魏德曼斯特的著名试验为金相学的创建奠定了基础，它是金相学启蒙阶段的标志。

19 世纪中叶，转炉(1856)和平炉(1864)炼钢新方法相继问世，钢铁的大量使用促进了对钢铁的研究。1863 年英国的索比(Sorby)首次用显微镜观察经抛光并腐刻的钢铁试片，从而揭开了金相学的序幕。他在锻铁中观察到类似魏氏在铁陨石中的组织，并称之为魏氏组织。索比出生于英国钢城 Sheffield 中的一个钢铁世家，尽管他最先用显微镜研究岩石，并被推崇为“显微岩相学之父”，但对钢铁也产生兴趣。为了观察不透明的钢铁试片，索比采用反射式的垂直照明。这是金相显微镜的重大发展。值得指出的是，索比于 1886 年利用贝克(Beck)为他制作的垂直照明系统在 650 高倍率下观察到钢中的珠光体。具有垂直照明系统和利用反射光成像的显微镜完全从生物显微镜脱胎而出，这种显微镜称为金相显微镜(Metallurgical Microscope)。索比为钢铁的研究作出了重要贡献：他发现了铁素体、渗碳体和珠光体等。因此，索比被公认为是金相学创建的奠基人。

在金相学发展阶段中，德国的马腾斯(Martens)和法国的奥斯蒙德(Osmond)都作出了重要的贡献。他们分别在 1878 和 1885 年独立地使用显微镜观察钢铁组织。马腾斯一方面对钢铁金相进行了大量系统的研究，如发现低碳钢的时效变脆现象。另一方面，他在改进和推广金相技术方面起了很大作用。在他的影响下，20 世纪初不少钢厂都有了金相检验室。为了纪念马腾斯在改进和传播金相技术方面的功绩，奥斯蒙德在 1895 年建议用他的姓氏命名淬火组织——Martensite，即马氏体。奥斯蒙德是金属学(物理冶金)方面的一位伟大科学家。首先，他在实验方面将金相观察和热分析、膨胀、热电动势、电导等物理性能测试方法结合起来。这种伟大的创举把金相技术扩大到更广泛的范畴里去，这些方法后来成为金属学传统的研究方法。例如，他采用当时新发展出来的 Pt—Rd 热电偶测量冷却曲线；在绘制曲线时，他不用温度随时间的变化，而用温度对时间导数的变化，突出了转变点，这就是今天铁的三个转变点： $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变(910°C)；铁磁转变(768°C)，共析转变(723°C)。在理论方面，他把金相学与化学成分、温度和性能结合在一起，注意研究它们之间的因果关系。可以说，他把金相学从单纯的显微镜观察扩大、提高成一门新学科。

对金相技术作出重要贡献的还有诸多科学家，这里，仅就其中三位科学家的贡献给予介绍。德国科学家阿贝(Abbe)和他的合作者蔡司在 19 世纪 60 年代作出了杰出的成就：显微

镜的原理论述和物镜的设计、显微镜成像理论和标准化透镜制造工艺。其他的发明有:Abbe消色彩聚光镜,去除残留色差的补偿目镜等。阿贝最著名的贡献是他的显微镜成像原理理论和在1873和1877年发表的衍射理论。阿贝的衍射理论指出了显微镜成像是一种衍射现象的干涉效应,他同时引入了数值孔径($n\sin\theta$)的概念并演示出环形孔径对空间分辨率的重要作用。阿贝花了50年创立的理论已被普遍接受,至今仍是显微镜光学理论的基础。德国的科勒(Koehler)在1893年引入新的照明方法,极大地改善了图像质量,该方法是光学显微镜革命性的设计。荷兰物理学家泽尔尼克(Zernike)在20世纪30年代发明了一种光学设计,它能将相位差转换为振幅差。这种相位衬度光学的发展是理论光学基本研究的辉煌例子。由于他的发明和成像理论,泽尔尼克获得1953年度诺贝尔物理学奖。

20世纪60年代末引入变焦光学系统,使不同放大倍率的观察和摄影操作变得简单。随后采用通用的垂直照明系统和物镜使明场模式很容易转换到暗场、偏光、微分干涉衬度照明模式。电视技术引入到光学显微镜中,在监视器里可显示出显微组织图像,尤其是随后的CCD(Charge-Coupled Device)照相机使它优于视频照相机和胶片照相机数十至数百倍光强空间分辨率。CCD照相机可立刻获得光学图像照片,而不需要暗房的显影、定影和印相。CCD照相机获得的数字化照片可方便处理,并可直接用于文档和会议报告的电子文件中,由此推动了电子图像的处理和分析功能。目前,计算机数字图像处理和图像分析技术成为当代显微镜的主流配置。20世纪80年代末共聚焦激光扫描显微镜的问世解决了光学显微镜景深不够的缺点,极大地拓展了显微镜的应用领域。可以说,金相显微镜至今仍是材料微观组织表征的重要技术之一。

德国物理学家伦琴(Rontgen)于1895年发现了X射线,为此他获得1901年度物理诺贝尔奖。由于X射线有很强的穿透能力,首先在医学和工程探伤上得到应用,且至今不衰。1912年劳厄(Laue)等首先发现了X射线衍射现象,证实了X射线的电磁波本质及晶体原子的周期排列,并导出衍射方程,开创了X射线衍射分析的新领域。布拉格(Bragg)随后对劳厄衍射花样进行了深入研究,认为衍射花样中每个斑点是由晶体不同晶面反射所造成的,并和他父亲一起利用所发明的电离色谱仪,探测入射X射线束经过晶体解理面的反射方向和强度,证明上述设想是正确的,导出了著名的布拉格定律(方程)。布拉格方程较劳厄方程更为简明。布拉格父子测定了NaCl、KCl及金刚石等晶体结构,发展了X射线晶体学,为此他们获得1915年度诺贝尔物理学奖。由于劳厄方程和布拉格方程不考虑X射线在晶体中多重衍射与衍射束之间及衍射束与入射束之间的干涉作用,称为X射线运动学衍射理论。爱瓦尔德(Ewald)于1913年提出了倒易点阵的概念,同时建立了X射线衍射的反射球构造方法。目前,倒易点阵已广泛应用于X射线衍射理论中,对解释各种衍射现象极为简明。

与布拉格父子同时,达尔文(Darwin)也在1913年从事晶体反射X射线强度的研究,发现实际晶体的反射强度远远高于理想完整晶体应有的反射强度。他根据多重衍射原理以及透射束与衍射束之间能量传递等动力学关系,提出了完整晶体的初级消光理论,推导出完整晶体反射的摆动曲线和消光距离,开创了X射线衍射动力学理论。1941年,博尔曼(Borrmann)发现了完整晶体中的异常透射现象,20世纪60年代卡托(Kato)提出了球面波衍射理论,塔卡基(Takagi)给出了畸变晶体动力学衍射的普适方程。这些均成为动力学衍射理论的重要发展。1939年纪尼叶(Guinier)和豪斯曼(Hosemann)分别发展了X射线小角度散射理论。小角度散射是一种仅反映置换无序而不反映位移无序的漫反射效应。1959年,卡

托和让(Lang)发现了X射线的干涉现象,发展了X射线波在完整晶体中的干涉理论,可精确测定X射线波长、折射率、结构因数、消光距离及晶体点阵参数。

X射线的分析方法主要是照相法和衍射仪法。劳厄等人在1912年创立的劳厄照相法,利用固定的单晶试样和准直的多色X射线束进行实验;布罗意(Broglie)于1913年首先应用周转晶体法,利用旋转或回摆单晶试样和准直单色X射线束进行实验;德拜(Debye)、谢乐(Scherrer)和霍欧(Hull)在1916年首先使用粉末法,利用粉末多晶试样及准直单色X射线进行实验。1928年盖革(Geiger)与米勒(Miiller)首先应用盖革计数器制成衍射仪,但效率均较低。40年代中期,福兰德曼(Friedma)设计制成的衍射仪为现代衍射仪奠定了基础。当今,用计算机控制的全自动X射线衍射仪以及各类附件的出现极大地提高了X射线衍射分析的速度、精度,以及扩大了其研究的领域。X射线分析的特点为:它反映的是大量原子散射行为的统计结果,因此与材料的宏观性能有良好的对应关系。X射线衍射技术的应用范围非常广泛,现已渗透到物理学、化学、地质学、生命科学、材料科学以及各种工程技术科学中,成为一种重要的实验手段和分析方法。

自从1924年德布罗意(de Broglie)提出了电子与光一样,具有波动性的假说和1926年布什(Busch)发现了旋转对称、不均匀的磁场可作为一个用于聚焦电子束的透镜,为而后的电子显微镜的问世奠定了理论基础。柏林技术大学的卢斯卡(Ruska)和克诺尔(Knoll)于1933年制造出世界上第一台电子显微镜。但是,电子显微镜的想法首先由罗登伯格(Rudenberg)在1930年提出并申请了专利。他们的先驱工作引起了人们的极大注意。1939年德国西门子公司在卢斯卡的指导下生产了第一批作为商品的透射电子显微镜。50年代以来,电子显微镜开始了批量生产,并着重于改善仪器的分辨本领和生产更高加速电压的电子显微镜。至今,电子显微镜的点分辨率已优于0.2nm。透射电子显微镜在50年代后,开始配备选区电子衍射装置,这样不仅可获得形貌图像,而且可以进行微区的结构分析。另外,在样品室备有加热、冷却、拉伸的样品台等附件,使电子显微镜可进行原位动态观察。随着科学的研究的需要和科学技术的发展,透射电子显微镜还具有扫描透射功能,并配置了X射线谱仪、电子能量损失谱仪等,由此发展为更具综合分析能力的分析电子显微镜,这样的高空间高分辨的分析电子显微镜可对样品的组织、结构和成分进行原位一一对应的综合性分析。这些高性能的分析电子显微镜凸现出诸多技术的发展。场发射电子枪的商业化使电子显微镜获得相干性好,照明显度高和能量发散小的电子源。在原双聚光镜的基础上加入小聚光镜和物镜前置磁场作为会聚透镜的利用,可获得平行或大角度会聚的纳米尺度电子束以满足不同成像和衍射的需要。能量过滤器的问世极大地改善了电子的单色性,从而显著地提高了电子显微像和电子衍射花样的质量。物镜的球差系数通过特殊的技术可以被校正为零或负值,这一突破性的技术发展使透射电子显微镜的分辨率进一步提高。慢扫描CCD和电子成像板实现了电子显微像和电子衍射花样的数字化,因此可以离线、在线分析和处理图像数据。仪器的计算机控制使透镜系统获得最佳条件变得很容易,并可自动进行消像散和聚焦。

电子显微镜的诞生,首先应用在医学生物上,随后用于金属材料的研究。在早期的研究中,由于金属样品的制备问题,只能采用间接的复型技术。1949年,海登莱栩(Heidenreich)第一个用透射电子显微镜观察了用电解减薄的铝试样,他的工作说明了即使对电子具有强烈散射的金属,它的微观组织也是能够在电子显微镜中被观察到的。50年代后期,材料的