

金属热处理丛书

电子显微术在热处理 质量检验中的应用

中国机械工程学会热处理学会 主编

洪班德 崔约贤 编著

戚正风 审校

目 录

第一章 总论	1
一、显微分析技术与金属材料及热处理	1
二、入射电子与样品物质的交互作用	3
(一) 弹性散射与非弹性散射	4
(二) 高能电子与样品物质交互作用产生的信 息及其与金属组织结构和成分的关系	6
三、电子光学简介	20
(一) 显微镜的分辨率和有效放大倍率	21
(二) 电磁透镜	22
第二章 透射电镜成象原理及复型技术的应用	31
一、透射电镜结构及成象原理	31
(一) 透射电镜的结构	31
(二) 透射电镜成象原理及光路图	35
二、复型技术及其在金相分析中的应用	37
(一) 金相复型的制备方法	37
(二) 复型图象分析	39
(三) 复型在金相分析中的应用	40
三、断口形貌观察及萃取复型方法	44
(一) 典型断口的形貌观察	44
(二) 萃取复型方法及其应用	48
第三章 电子衍射方法及晶体位向关系的测定	55
一、电子衍射的基本公式和相机常数	56
(一) 电子衍射的基本公式	56

(二) 有效相机常数的测定	57
二、选区电子衍射的原理和操作	60
(一) 选区电子衍射原理	60
(二) 选区电子衍射的操作步骤	61
三、单晶电子衍射花样的标定	63
四、晶体位向关系的测定	69
(一) $\vec{B}$ 与 (uvw) 及花样指数标定的 180° 不唯一性	70
(二) 测定晶体取向关系的方法	71
第四章 电子衍射图象及金属精细结构分析	74
一、金属薄膜的制备及衍衬象	74
(一) 金属薄膜的制备	74
(二) 衍衬象	77
二、金属中缺陷的观察及分析	79
(一) 位错	79
(二) 层错	82
(三) 晶界	83
三、钢中典型组织的薄膜观察	83
(一) 珠光体	83
(二) 上贝氏体	84
(三) 下贝氏体	86
(四) 回火索氏体	87
四、薄膜衍衬技术在金属研究中的应用	87
(一) 钢中马氏体形态及其精细结构	87
(二) 合金时效过程研究	94
(三) 钢铁的碳氮化合物相界面沉淀	98
第五章 扫描电镜及金属断裂分析	100
一、扫描电镜的结构及性能	101

(一) 扫描电镜的结构及工作原理	101
(二) 扫描电镜的性能	109
二、金属断裂的扫描电镜研究	111
(一) 断口形貌分析	112
(二) 断裂过程的动态研究	123
三、扫描电镜的其它应用	126
(一) 高倍金相组织观察	126
(二) 原子序数衬度及其应用	128
第六章 电子探针 X 射线微区成分分析	133
一、波谱仪结构及工作原理	134
(一) 波长分散系统 (分光系统)	134
(二) 检测系统	139
二、能谱仪结构及工作原理	141
(一) 能谱仪结构	141
(二) Si (Li) 固体探头工作原理及构造	143
(三) 多道脉冲高度分析器 (MCA)	146
三、电子探针分析方法	148
(一) 定点分析	148
(二) 线分析	149
(三) 面分析	151
四、电子探针微区成分分析技术的应用	153
(一) 确定合金及矿石中组成相或夹杂物的成分	154
(二) 研究合金中元素分布情况和微观不均匀性	156
(三) 研究元素扩散现象及测定各种表面薄层厚度	158
五、电子探针波谱仪及能谱仪性能比较	159
第七章 表层成分分析	161
一、俄歇电子能谱分析	162

(一) 原理和仪器结构	162
(二) 俄歇能谱的测量和分析	171
(三) 俄歇电子能谱技术的应用	175
二、离子探针	182
(一) 原理和仪器结构	183
(二) 测量和分析技术	189
(三) 离子探针分析在金属材料研究中的应用	192
第八章 电子显微术的新进展及试验方法的选择	197
一、电子显微术的新进展	197
(一) 高分辨电子显微术	197
(二) 分析电子显微术	203
二、试验方法的选择	212
主要参考文献	215
附录	217
一、立方晶体的晶面(或晶向)夹角表	217
二、电子光学名词缩写词	227

第一章 总 论

一、显微分析技术与金属材料及热处理

材料科学是现代技术的基础，是具有全局性的重要科学技术领域之一。对国民经济具有重要影响的机械、化工、电子、以及航空和航天工业的发展，要求提供高强度、高韧性、耐高温、抗腐蚀及具有各种特殊物理性能的材料和新的加工工艺方法。但是，众所周知，无论是金属材料还是非金属材料，它们的力学、物理及化学性能无不与其显微组织有关，也就是与组成相的微观形貌、晶体结构、化学成分及分布密切相关。对于金属材料而言，这些组成相通常可分为纯金属（如纯铁、纯铜、纯铝等）、固溶体（如马氏体、奥氏体及含有各种合金元素的以铁、铝或铜等金属为基的固溶体）及化合物（又可分为碳化物、金属间化合物及非金属夹杂物等）三种类型。任何一种金属材料都是由这些相中的一种或几种，以不同的几何形态以及不同的比例组成的。由于这些组成相各自都有独特的微观形貌、晶体结构及化学成分，因此各自均具有自己的特定的性能，从而使不同的材料具有不同的力学、物理及化学性能。如有的材料耐高温，工作温度可以高达 1000°C 左右；有的耐腐蚀，可用于制作化工容器；有的强度和硬度很高，可用以制作刀具以切削其它金属；有的富于弹性，可制作弹簧以减少车轮的振动等等。

金属材料的显微组织不仅取决于材料的平均化学成分，还与材料的制备方法、加工工艺及工作条件等有关。同一化

学成分的材料，也会由于加工工艺等的不同而形成不同的显微组织，因而具有不同的性能。热处理实际上是通过特定的加热与冷却来改变显微组织或改变表面成分从而使金属材料的性能发生变化的一种加工工艺。金属材料及热处理工作者的任务就在于弄清材料成分、热处理工艺、显微组织、性能四者之间的关系，以便通过控制金属材料的成分以及冷热加工的工艺过程来获得预期的显微组织从而使材料具有一定的性能。因此，对材料的显微组织进行研究就显得十分重要。

长期以来，人们利用光学金相显微分析，X射线衍射分析及化学分析等方法对金属材料的显微组织进行了广泛的研究。与此同时，这些方法本身不断得到发展和完善。用这些分析方法所得的结果对金属材料及热处理的发展曾起过重要的作用，就是今后这些方法也仍然是研究金属材料显微组织的一些基本方法。但是，应该指出，就分辨率、检测灵敏度以及适应性等方面来看，这些方法在许多方面已经不能满足现代科学技术发展的需要。例如，光学金相方法的分辨率受可见光波长的限制，最小鉴别距离仅 $2000\text{Å}^{\ominus}$ 。显微组织中小于 2000Å 的细节均无法分辨；X射线衍射虽可相当精确地测定组成相的晶体结构和位向，但由于聚焦困难及衍射信息强度太弱，一般只能获得毫米数量级范围的平均结果，对小于毫米数量级的微细晶体就无能为力；常用的湿法或光谱化学分析方法也有类似的缺点，无法给出微观成分的不均匀性资料。除上述缺点外这些经典分析方法的另一个重要缺点是不能把形貌显示与成分、结构的分析有机地结合起来，每一种方法均只能孤立地完成一项任务。然而，在微观尺度的区域内同时取得形貌、成分和晶体结构各方面的资料，对于弄

$\ominus \quad 1\text{Å} = 0.1\text{nm}.$

清组织、结构与各种性能之间的关系是十分重要的。因此能够集形貌观察、结构及成分分析为一体的电子显微分析技术就十分有用了。

自本世纪30年代出现第一台透射电子显微镜以来,随着电子光学及真空技术的发展,一系列电子光学仪器相继出现,有力地推动了材料显微分析技术的发展。这些仪器包括透射电子显微镜(50年代初期进入实用阶段)、扫描电子显微镜(1965年出现第一台商品仪器)、电子探针、X射线波谱仪及能谱仪(分别在50年代中期及60年代末期进入实用阶段),以及俄歇电子能谱仪等表面分析仪器。它们的共同特点是:将聚焦到很细的电子束打到试样上待测的一个微小区域,由于电子与物质作用而产生各种不同信息,检测并处理这些信息即可获得材料微观形貌、结构和成分的资料。值得指出的是,这些仪器的性能指标(如分辨率及测量精度等)仍在不断提高,仪器功能还在不断扩大,并且正在向综合性和多样化的方向发展。尤其是近年来微处理机的广泛应用,更使得各种电子显微分析仪器的操作及控制十分简便,数据的分析处理更为迅速和准确,因此,这些仪器在金属材料研究及热处理质量检验中的应用也日益广泛。

二、入射电子与样品物质的交互作用

为了说明各种电子显微分析仪器的的工作原理及特点,首先要了解电子和物质的交互作用以及由此而产生的各种信息及其与金属显微组织特性之间的关系。为简化起见,本节只就与金属材料研究及热处理质量检验有关的一些问题,利用简单的物理模型定性地说明其概念,为理解电镜图象与样品形貌、结构、及成分特性间的关系提供必要的基本知识。

(一) 弹性散射与非弹性散射

当一束聚焦电子沿一定方向射到试样上时，在样品物质原子的库仑电场作用下，入射电子方向将发生改变，即引起散射。原子对电子的散射还可进一步分为弹性散射和非弹性散射。在弹性散射中，电子只改变运动方向，基本上无能量变化。在非弹性散射中，电子不但改变运动方向，能量也有不同程度的衰减，衰减部分转变为热、光、X射线、二次电子等。

1. 原子核对电子的弹性散射

当入射电子从距原子核 r_n 处经过时，由于原子核的正电荷 Z_e 的吸引作用（ Z 是原子序数， e 是电子的电荷），入射电子偏离入射方向（见图1-1a）。根据卢瑟福的经典散射模型，散射角 α_n 的大小取决于瞄准距离 r_n 、核电荷数 Z_e 和入射电子的能量 E_0 ，其关系如下：

$$\alpha_n = \frac{Z_e}{E_0 r_n} \text{ 或 } r_n = \frac{Z_e}{E_0 \alpha_n} \quad (1-1)$$

可见所有进入以原子核为中心， r_n 为半径的圆面积内的入射电子均将被散射到大于 α_n 的角度之外去。所以可用 πr_n^2 衡量一个孤立的原子核把入射电子散射到比 α_n 角大的角度外去的能力，称为弹性散射截面，用 σ_n 表示。

显然，上述处理是一个相当简化了的模型。实际上，除了考虑原子核对电子的散射作用外，还应考虑核外电子的负电荷屏蔽作用。这种弹性散射，在小角度范围内是复型样品质厚衬度成象（见本书第二章）及薄膜衍射（本书第三章）和衍衬成象（本书第四章）的基础；在大角度范围内（ $\alpha_n > 90^\circ$ 时）是扫描方式下背散射电子信息的主要来源（参见本书第五章）。

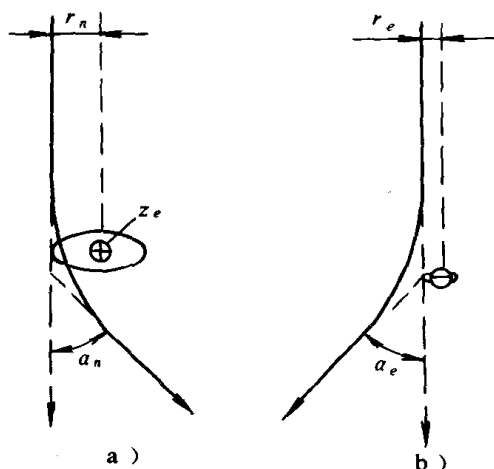


图 1-1 入射电子受到原子核弹性散射
a) 及核外电子非弹性散射b) 的示意图

2. 原子核对电子的非弹性散射

由于这种非弹性散射，入射电子不但改变方向，并有一定程度的能量损失，因此速度减慢。损失的能量 ΔE 转化为 X 射线，它们之间的关系是：

$$\Delta E = h\gamma = hc/\lambda \quad (1-2)$$

式中 h 是普朗克常数， c 是光速， γ 及 λ 分别是 X 射线的频率与波长。显然，能量损失越大，X 射线的波长愈短。由于这种散射产生连续的无特征波长值的 X 射线辐射，因而并不反映样品结构或成分的任何特征，反而会产生背景信号，影响成分分析的灵敏度和准确度。

3. 核外电子对入射电子的非弹性散射

当入射电子与核外电子作用发生散射时（图 1-1b），由于两者质量相等，散射过程不仅使入射电子改变运动方向，还发生能量变化。这种散射叫非弹性散射。散射角 α_e 可由下

式确定：

$$\alpha_e = \frac{e}{E_0 r_e} \text{ 或 } r_e = \frac{e}{E_0 \alpha_e} \quad (1-3)$$

式中， r_e 是入射电子对核外电子的瞄准距离， e 是电子电荷，式(1-3)与式(1-1)物理意义相似，即所有进入以该核外电子为中心、 r_e 为半径的圆面积内的入射电子均将被散射到大于 α_e 的角度之外去。因此，同样可用非弹性散射截面 $\sigma_e = \pi r_e^2$ 衡量某一核外电子把入射电子散射到比 α_e 大的角度之外的能力。如果用 σ_0 表示单个原子的散射截面，显然，它等于原子核弹性散射截面 σ_n 和所有核外电子非弹性散射截面 $Z\sigma_e$ 之和。由于 $(Z\sigma_e / \sigma_n) = 1/Z$ ，可见原子序数愈高，核外电子非弹性散射所占的比例就愈小。

核外电子对入射电子的非弹性散射在电子衍射及透射电镜成象中，由于引起色差而增加背景强度及降低图象衬度，是有害的。但是，在这种非弹性散射过程中产生的电离、阴极发光及电子云的集体振荡等物理效应，可从不同侧面反映样品的形貌、结构及成分特征，为一系列电子显微分析仪器提供了重要的信息来源。

(二) 高能电子与样品物质交互作用产生的信息及其与金属组织结构和成分的关系

具有一定能量的入射电子照射到样品表面，通过弹性散射和非弹性散射过程，将产生如图1-2所示的一系列电子信息和电磁波信息，现将这些物理信息产生机制及其特点分别加以说明。

1. 二次电子 (Secondary Electron, 简称SE)

当样品原子的核外电子受入射电子的激发(非弹性散射)而获得大于临界电离激发能的能量后，可离开原子变成自由

电子。如果这种散射过程发生在接近样品表层处，那些能量大于材料逸出功的自由电子可能从表面逸出，成为真空中的自由电子，即二次电子。由于价电子的结合能比内层电子结合能小得多，其电离几率也大得多，因而在样品表面上方检测到的二次电子绝大部分来自价电子。

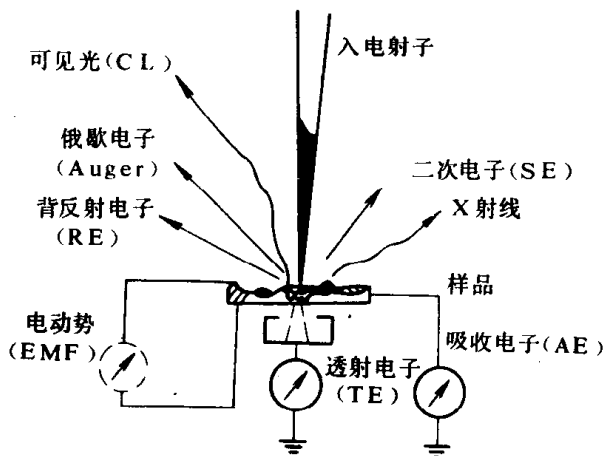


图 1-2 电子束与样品物质交互作用产生的各种物理信息

二次电子能量比较低，一般小于50eV，大部分在2~3 eV之间。它的特点主要有：

(1) 对样品表面形貌敏感 这是因为二次电子产额（或发射效率） δ_{SE} 与入射束相对于样品表面的入射角 θ 之间存在下列关系

$$\delta_{SE} \propto 1 / \cos\theta \quad (1-4)$$

式中， $\delta_{SE} = I_{SE} / I_P$ （ I_{SE} ——二次电子电流强度， I_P ——入射束电流强度）。

如图 1-3所示，在 I_P 不变的条件下，当样品表面不平时，扫描电子束（入射束）相对于样品表面的入射角 θ 发生变化，

使二次电子信息的强度 (I_{SE} 或 δ_{SE}) 相应改变, 如果用检测器收集样品上方的二次电子并使其形成反映样品上各照射点信息强度的图象, 则可将样品表面的形貌特征反映出来, 形成所谓“形貌衬度”图象。

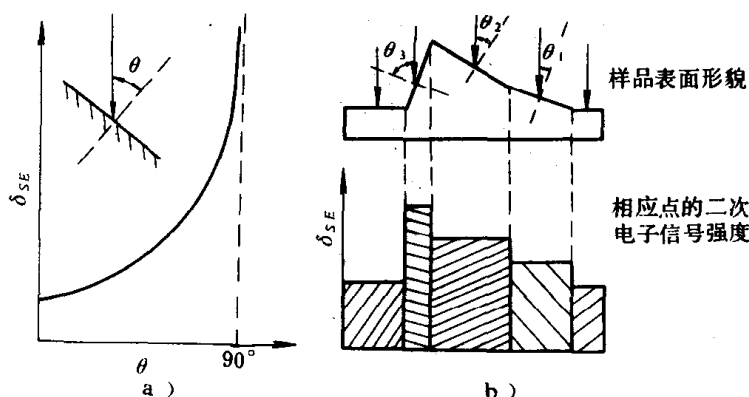


图 1-3 入射角 θ (a) 及样品表面形貌 (b) 对二次电子信号强度的影响示意图

(2) 空间分辨率高 通常入射电子束进入样品表面后, 由于受到原子核及核外电子的散射, 其作用范围有所扩展而形成类似图 1-4 所示的分布 (入射束在样品内沿纵向及侧向扩展的具体尺寸范围取决于入射电子的能量及样品物质的原子序数)。尽管在电子的有效作用深度内都可以产生二次电子, 但由于其能量很低, 只有在接近表面大约 10 nm 以内的二次电子才能逸出表面, 成为可以接收的信号。此时, 由于入射束尚无明显的侧向扩展, 因而这种信号反映的是一个与入射束直径相当的、很小体积范围内的形貌特征, 故具有较高的空间分辨率。目前在扫描电镜中二次电子象的分辨率一般在 3 ~ 6 nm 之间 (取决于电子枪类型及电子光学系统结构), 在透射扫描电镜中达到 2 ~ 3 nm。

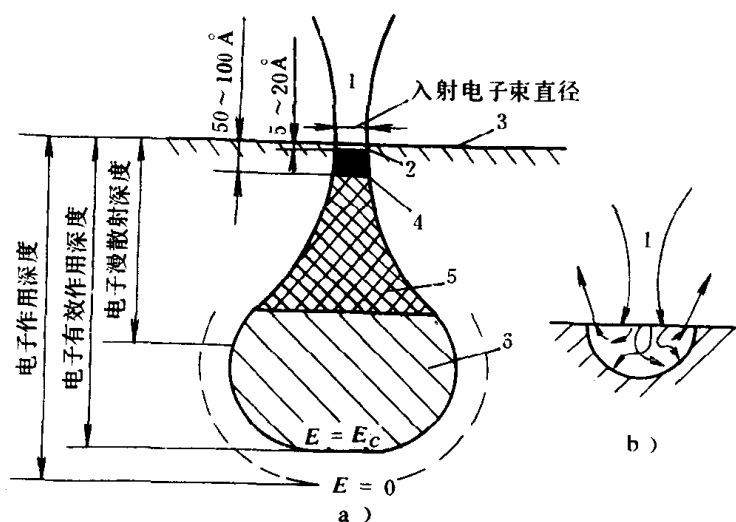


图 1-4 入射电子产生的各种信息的深度和广度范围

- a) 电子束散射区域形状 (梨形作用体积) b) 重元素样品的电子束散射区域形状 (半球形作用体积)
- 1—入射电子束 2—俄歇电子激发体积 3—样品表面 4—二次电子激发体积 5—背散射电子激发体积 6—初级X射线激发体积

(3) 信号收集效率高 在入射电子束作用下, 样品上被照射区产生的二次电子信号 (以及后面即将谈到的其它几种信号) 都是以照射点为中心向四面八方发射的 (相当于点光源), 其中在样品表面以上的半个球体内的信号是可能被收集的。但是, 由于仪器结构设计及其它原因, 信号检测器的探测部分通常只占信号分布面积中很小的一部分。为了提高信噪比, 必须尽量提高信号的收集效率。二次电子由于本身能量很低, 容易受电场的作用, 只要在检测器前面加一个 $5 \sim 10 \text{ kV}$ 的正电压, 就可使样品上方的绝大部分二次电子都进入检测器, 从而使样品表面上无论是凹坑还是突起物的

背向检测器的部分都能显示出来。

二次电子信息的上述特点使其成为扫描电子显微镜成像的主要手段。

2. 背散射电子 (Backscattered Electron 或 Reflected Electron, 简称RE)

入射电子在样品内遭到散射, 改变前进方向, 在非弹性散射情况下, 还会损失一部分能量。在这种弹性和非弹性散射过程中, 有些入射电子累计的散射角超过 90° , 这些电子将重新从样品表面逸出, 称为背散射电子。

若在样品上方安放一个接收电子的检测器, 将测量得到的电子数目按能量分布绘制成电子能谱曲线, 则如图 1-5 所示, 除了在 E_0 (入射电子能量) 处有明锐的弹性散射峰外, 在 $<50\text{eV}$ 的低能端还有一个较宽的二次电子峰。在这两个峰之间是非弹性散射电子构成的背景, 如用高灵敏度的检测装置, 则可发现其中还有一些微弱的电子峰, 这就是后面将要谈到的俄歇电子峰及特征能量损失峰。

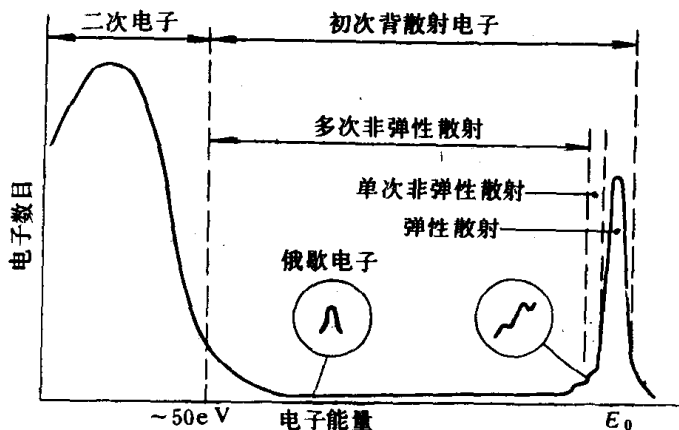


图 1-5 在样品表面上方接收到的电子谱

在电子显微分析仪器中利用的背散射电子信号通常是指那些能量较高的电子，其中主要是能量等于或接近于 E_0 的电子，其特点如下：

(1) 对样品物质的原子序数敏感 这是因为，背散射电子产额 δ_{RE} 随原子序数 Z 增大而增加，如图1-6所示。因此，背散射电子象的衬度与样品上各微区的成分（平均原子序数）密切相关，从而可以显示出金属中各种相的分布情况。

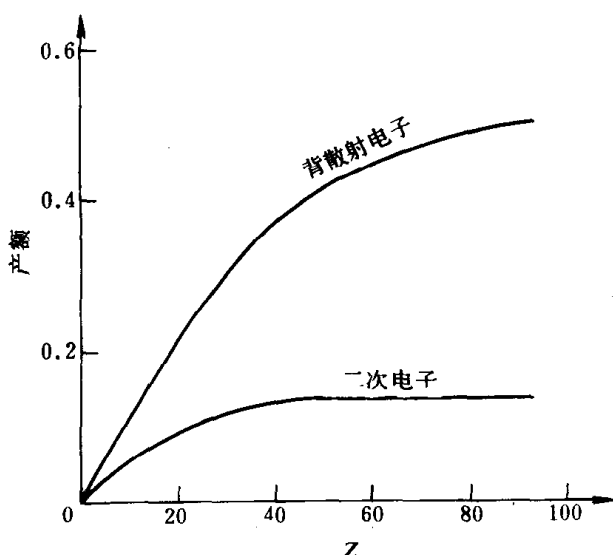


图1-6 背散射电子和二次电子产额随原子序数 Z 的变化（加速电压为30 kV）

(2) 分辨率及信号收集效率较低 由于背散射电子能量与入射电子相当，因而从样品上方收集到的背散射电子可能来自样品内较大的体积范围内（图1-4），使这种信息成象的空间分辨率降低；同时，由于背散射电子能量高，运动方向不易偏转，检测器只能接受按一定方向出射及较小立体角范围内的电子，因而信号的收集效率较低。由于上述两种

因素的影响,使背散射电子象的空间分辨率通常只能达到100 nm(相应仪器中的二次电子象分辨率可达3~6 nm)。近年来在某些新型仪器上采用了半导体环形检测器,由于电子收集率提高,使分辨率提高到6 nm左右。

3. 吸收电子 (Absorbed Electron, 简称AE)

当样品较厚(例如达到微米数量级)时,入射电子中的一部分在样品内经过多次非弹性散射后,能量耗尽,既无力穿透样品,也不能逸出表面,称为吸收电子。如果通过一个高灵敏度的电流表(例如,毫微安表)使样品接地(如图1-2所示),就能检测出样品对地电流的大小,称为吸收电流信号。由于样品中背散射电子(包括二次电子)与吸收电子分数的和等于一,两者在数量上存在互补关系。由图1-6可知,随原子序数增大,背射电子增多,则吸收电子减少。因此,若用吸收电流成象,同样可以得到原子序数不同的元素在样品上各微区定性的分布情况,只不过图象的衬度正好与背散射电子图象相反。

4. 透射电子 (Transmitted Electron, 简称TE)

如果样品是薄膜,例如厚度为几十至几百nm,比入射电子的有效穿透深度要小得多,就会有相当数量的入射电子穿透样品(如图1-2所示)被装在样品下方的检测器所接收,叫做透射电子。若受入射电子束照射之微区在厚度、晶体结构或成分上存在差别,则在透射电子的强度、运动方向及能量分布上将有所反映。

(1) 质厚衬度效应 如本书第二章中所述,为了保证透射电子显微镜具有较高的分辨率,应采用小孔径角成象。为此,在物镜背焦面上沿径向插入一个小孔径的物镜光阑,把散射角大于 α 的电子挡掉,只允许散射角小于 α 的电子通