



“十三五”国家重点图书出版规划项目
材料科学研究与工程技术系列

材料科学研究方法

Research Methods of Materials Science

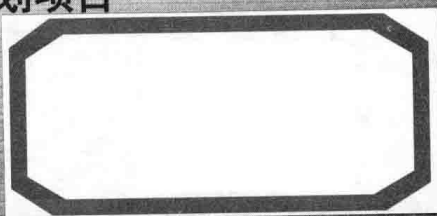
● 金祖权 张 苹 主编

哈尔滨工业大学出版社



“十三五”国家重点图书出版规划项目

材料科学研究与工程技术系列



材料科学研究方法

Research Methods of Materials Science

● 金祖权 张 苹 主 编

● 孙国文 张秀芝

孙 广 姜玉丹

马衍轩 卢桂霞

廖建国 张 鹏

副主编



哈尔滨工业大学出版社

内容简介

本书系统地介绍了材料研究常用的分析测试方法,包括 X 射线衍射分析、射线成像技术、光学显微分析、电子成像与微观表征分析、核磁共振波谱分析、热分析、光谱与能谱分析、孔结构分析、压痕硬度测试技术等,并给出了这些分析方法在材料研究中的一些应用实例;同时介绍了各种分析测试方法的基本原理、样品制备、主流的测试仪器构造,应用实例广泛吸纳了当前无机非金属材料测试的最新成果,并尽可能地展现最先进的分析测试方法及测试仪器,如中子成像技术、纳米压痕仪、扫描隧道显微镜、原子力显微镜等,力图阐明其最新的应用方向。

本书可作为材料科学与工程专业(尤其是无机非金属材料专业)研究生的专业课教材,同时也可作为材料科学与工程类及相关专业本科生和工程技术人员的参考用书。

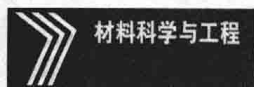
图书在版编目(CIP)数据

材料科学研究方法/金祖权,张莘主编. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2018.8

ISBN 978 - 7 - 5603 - 7381 - 2

I. ①材… II. ①金… ②张… III. ①材料科学 - 研究方法
IV. ①TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 095606 号



策划编辑 许雅莹 杨 桦 张秀华

责任编辑 庞 雪

封面设计 高永利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451 - 86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 黑龙江艺德印刷有限责任公司

开 本 787mm × 1092mm 1/16 印张 21.5 字数 490 千字

版 次 2018 年 8 月第 1 版 2018 年 8 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978 - 7 - 5603 - 7381 - 2

定 价 42.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

与人类要持之以恒地探索宇宙相似,人们也想探知肉眼看不见的世界,并了解这些微观世界的结构、性能与时变规律。材料测试方法,尤其是近代发展起来的先进测试方法,为探索未知世界提供了有力的工具,使得我们可以更方便地了解材料、研究材料和设计材料。编者在东南大学孙伟院士课题组学习以及在青岛理工大学海洋环境混凝土技术课题组等单位工作期间,为了研究与教学需要,学习并应用了部分先进的材料测试设备。在杨南如、王培铭等前辈编写的经典教材的基础上,编者结合自身的工作经历,广泛吸纳当前有关无机非金属材料先进测试的最新成果,编写了本书,希望能为广大研究人员和相关专业学生提供一些借鉴和参考。本书可满足材料科学与工程专业(尤其是无机非金属材料专业)研究生的教学要求,同时也可作为材料科学与工程类及相关专业本科生和工程技术人员的参考用书。

本书较为系统地介绍了材料(尤其是无机非金属材料)研究中常用的分析测试方法,包括X射线衍射分析、射线成像技术、光学显微分析、电子成像与微观表征分析、核磁共振波谱分析、热分析、光谱与能谱分析、孔结构分析及压痕硬度测试技术等;同时简要介绍上述各类测试方法的基本原理与相关设备构造,重点通过编者及研究人员所开展的相关研究工作来阐述具体的应用方法。

本书由青岛理工大学的金祖权、张革、姜玉丹、马衍轩、卢桂霞、张鹏,石家庄铁道大学的孙国文,济南大学的张秀芝,河南理工大学的孙广、廖建国等编写。在编写和出版过程中,本书得到青岛理工大学的大力支持,部分研究生参与排版和校对工作,在此表示衷心的感谢!

由于编者水平有限,书中疏漏之处在所难免,希望读者不吝赐教。

编 者

2018年6月

目 录

第1章 概述	1
1.1 引言	1
1.2 材料结构与测试方法的分类	2
1.3 发展趋势	8
思考题与习题	10
第2章 X射线衍射分析	11
2.1 X射线衍射原理	11
2.2 X射线衍射方向和强度	23
2.3 X射线衍射方法	32
2.4 X射线分析方法	44
2.5 X射线衍射技术应用实例	58
思考题与习题	66
第3章 射线成像技术	67
3.1 X-CT技术	67
3.2 中子成像技术	80
思考题与习题	88
第4章 光学显微分析	89
4.1 概述	89
4.2 晶体光学基础	90
4.3 光学显微分析方法	96
4.4 光学显微分析的应用实例	112
思考题与习题	122
第5章 电子成像与微观表征分析	123
5.1 电子与物质的相互作用	123
5.2 透射电子显微镜	128
5.3 扫描电子显微镜	144
5.4 能谱仪	154
5.5 原子力显微镜的构造及应用实例	170
5.6 扫描隧道显微镜的原理及应用实例	177
5.7 其他扫描探针显微镜	179
思考题与习题	182

第6章 核磁共振波谱分析	184
6.1 核磁共振基本原理	185
6.2 固体核磁共振	193
6.3 核磁共振分析应用实例	199
思考题与习题	204
第7章 热分析	205
7.1 概述	205
7.2 差热分析	207
7.3 差示扫描量热法	215
7.4 热重分析	219
7.5 热机械分析	225
7.6 热分析技术的发展趋势及联用技术	227
7.7 热分析技术的应用实例	228
思考题与习题	239
第8章 光谱与能谱分析	240
8.1 红外吸收光谱的特点	240
8.2 红外光谱的应用实例	251
8.3 激光拉曼散射光谱法	261
8.4 拉曼光谱的应用实例	266
8.5 X射线光电子能谱	270
思考题与习题	282
第9章 孔结构分析	284
9.1 固体材料中孔结构的特征	284
9.2 压汞法	285
9.3 气体吸附法	293
9.4 孔结构分析的应用实例	300
思考题与习题	308
第10章 压痕硬度测试技术	309
10.1 简介	309
10.2 传统硬度测试方法	310
10.3 纳米压痕测试技术	316
10.4 硬度测试的应用实例	321
思考题与习题	324
附录	325
附录1 常用X射线管K系辐射的波长、激发电压和工作电压、吸收与滤波片	325
附录2 质量吸收系数	325

附录 3	原子散射因子	327
附录 4	德拜特征温度	328
附录 5	$\varphi(x)$ 值	328
附录 6	e^{-M} 值	329
附录 7	常见无机物中阴离子在红外区中的吸收情况	330
附录 8	常用官能团的红外吸收频率	331
参考文献		333

第 1 章 概 述

1.1 引 言

人类社会历史的发展和进步与材料的发明、制造和使用息息相关,正是种类繁多的材料构成了丰富多彩的世间万物,人类的发明与创造丰富了材料世界,材料的更新与发展又推动了人类社会的进步与文明。人类用材料制成用于生活和生产的物品、器件、机器及其他产品,材料是人类赖以生存和发展的物质基础。

材料,尤其是新兴材料,会给工业带来革命性的改变。新材料是材料工业发展的先导,是重要的战略性新兴产业。进入 21 世纪后,高性能新材料的研究日新月异,新材料层出不穷,量子金属、超固体、第三代半导体乃至特种纤维等成为研究的新热点。

众所周知,材料的成分、组织结构、制备工艺与材料性能之间相互联系、相互影响,成为一个有机的整体(图 1.1)。优化或改进材料结构是获得材料性能及开发新材料的有效途径。因此,高性能新材料的问世总是和材料结构的突破联系在一起。材料结构的揭示与表征离不开现代分析测试技术,所以,先进的测试技术对新材料的开发研究、发展应用具有重要的作用。

材料的结构是指材料系统内各组成单元之间相互联系和相互作用的方式,材料的性能取决于材料的内部结构。材料的所有性能都是其组织结构在一定外界因素(荷载性质、应力状态、工作温度和环境介质)作用下的综合反映。材料结构与性能的表征包括了材料性能、微观结构和成分的检测与表征。描述或鉴定材料的结构涉及其化学成分、组成相的结构及其缺陷和组成相的形貌、大小和分布,以及各组成相之间的取向关系和界面状态等,所有这些特征都对材料性能有重要的影响。因此,材料结构与性能的表征在材料研究中占据了十分重要的地位,材料分析测试方法是材料科学研究的一个重要组成部分。

随着科学技术的进步,用于材料性能检测、微观结构和化学成分分析的实验方法和检测手段不断丰富,新型仪器设备不断出现,种类繁多,这些为材料的测试分析工作提供了强有力的基础平台,不同的实验方法和仪器可以获得不同的结构和成分信息。但是大多数分析方法或检测技术都针对特定的研究内容,并有一定的适用范围和局限性。因此,在材料的分析测试过程中必须根据具体研究问题的内容和研究目的来选择合适的方法和手段,必要时要采用多种手段进行综合分析,以确定影响材料性能的各种因素。

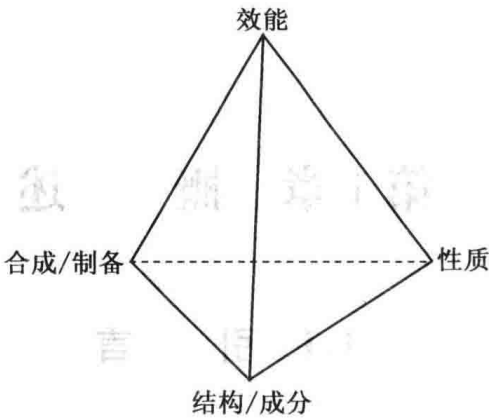


图 1.1 材料四要素的相互关系

1.2 材料结构与测试方法的分类

材料现代分析测试方法的原理主要是通过对表征材料的物理性质或物理化学性质参数及其变化(称为测量信号或者特征信号)的检测,使测量信号与材料成分、结构等存在特征关系,对应于各种不同的材料分析方法。尽管不同方法的分析原理(检测信号及其与材料的特征关系)不同,具体的检测操作过程和相应的检测分析仪器不同,但各种方法的分析、检测过程大体可分为信号发生、信号检测、信号处理及信号读出等步骤。相应的分析仪器则由信号发生器、检测器、信号处理器与读出装置等组成。信号发生器使样品产生原始分析信号,检测器则将原始分析信号转换为更易于测量的信号(如光电管将光信号转换为电信号)并加以检测,被检测信号经信号处理器放大、运算和比较后,由读出装置转变为可读出的信号被记录或显示出来,依据检测信号与材料的特征关系,分析、处理读出信号,即可实现材料分析的目的。

材料现代分析测试方法有多种,主要分类方法如下。

1.2.1 按照材料结构层次分类

长久以来,人们对于材料结构层次的划分意见不一,有三层次、四层次甚至更多层次的划分之说,但毋庸置疑的是,材料是由多尺度的各种结构组合而成的。每个层次的观察所要求的分辨率不同,相应所采用的方法和设备就不同。表 1.1 列出了四层次理论对材料结构层次的划分及研究方法。

宏观结构是人眼可分辨的结构,组成单元为颗粒、相等,包括肉眼可见的材料中的大孔、裂纹等,如混凝土中的纤维、骨料;显微结构是指在光学显微镜下可分辨出的结构,组成单元主要为相,包含相的大小、多少及相互之间的关系;亚显微结构是指在普通电子显微镜下所能分辨的结构,主要包括微晶粒、胶粒等;微观结构则是指高分辨电子显微镜所能分辨的结构,包括原子、分子、质子、离子团等。

表 1.1 四层次理论对材料结构层次的划分及研究方法

结构层次	物体尺寸/nm	研究对象	研究方法
宏观结构	> 10 ⁵	大晶粒、颗粒集团	肉眼、放大镜
显微结构	200 ~ 10 ⁵	多晶集团	显微镜
亚显微结构	10 ~ 200	微晶集团	扫描电子显微镜、透射电子显微镜等
微观结构	< 10	晶格点阵	扫描隧道显微镜、场离子显微镜等

材料的结构也可大致分为表面结构及内部组织结构,相应的测试方法也可分为表面测试分析和内部组织结构测试。观察表层宏观组织,优先选用光学显微镜,光学显微镜也可观察表层以下一定范围内的组织。扫描电子显微镜主要用来观察材料断口、粉体颗粒表面、晶界等。扫描探针显微镜或原子力显微镜可观察原子表面图形,横向分辨率可达 0.2 nm,纵向分辨率可达 0.01 nm。俄歇电子能谱在靠近表面 5 ~ 20 nm 范围内化学分析灵敏度高,空间分辨率可达 6 nm。X 射线光电子能谱的光电子来自表面 10 nm 以内,仅代表表面的化学信息。X 射线荧光分析可测定几个微米厚的金属薄膜的元素定性及定量信息,所以可以根据不同的样品及测试要求来选择合适的测试手段及设备。

此外,按照材料测试方法的发展进程,测试方法还可分为传统/常规的化学分析方法及现在先进的表征手段。从测试原理上,现代分析测试技术又可分为电化学技术、光分析技术、色谱技术、能谱技术、波谱技术、显微技术、热分析技术等。材料测试方法中的质谱、紫外 - 可见光谱、红外光谱、气液相色谱、核磁共振、X 射线荧光光谱、俄歇电子能谱与 X 射线光电子能谱、电子探针、原子探针(与场离子显微镜联用)、激光探针等已经成为逐渐普及的常规分析手段。例如,质谱能够提供该化合物的分子质量和元素组成的信息,已是鉴定未知有机化合物的基本手段之一;色谱,特别是裂解气相色谱(Pyroldysis Gas Chromatograph,PGC),能较好地显示出高分子类材料的组成特征,它和质谱、红外光谱、薄层色谱、凝胶色谱等的联用,可大大扩展其使用范围;红外光谱测试不仅方法简单,而且也积累了大量的已知化合物的红外谱图及各种集团的特征频率等数据资料,使其测试结果的解析更为方便,因而在高分子材料的表征上有特殊的重要地位。

1.2.2 按照测试内容分类

按照测试内容不同,材料的研究方法可分为组织形貌分析、相结构分析、成分与价键分析及分子结构分析等。

1. 组织形貌分析

材料的组织形貌是指不同层次材料的相分布、形状、大小、数量等各种晶粒的组合特征,可分为表面形貌和内部组织形貌两种。具体包括材料的外观形貌(如断口、裂纹等),晶粒的数量,尺寸大小与形态(等轴晶、柱状晶、枝晶等),界面(表面、相界、晶界)及分布特征等。组织分为单相组织和多相组织,对多相组织来说,组织是指材料中两相或者多相的体积分数、各相的尺寸、形状及分布特征等。材料的显微组织形貌受到材料的化学成分、晶体结构及工艺过程等因素的影响,它与材料的性能有密切的关系。从某种意义上

上说,材料的显微组织形貌特征对材料性能有着决定性的影响。材料的组织形貌分析借助各种显微技术探索材料的微观结构,主要包括光学显微技术、透射电子显微技术、扫描电子显微技术、扫描隧道显微技术、原子力显微技术、场离子显微技术等。

光学显微镜是在微米尺度上观察材料的普及方法,是最常用、最简单的观察材料显微组织的工具,它能直接反映材料样品的组织形态(如晶粒大小、珠光体还是马氏体、焊接热影响区的组织形态、铸造组织的晶粒形态等)。但由于其分辨率低(约 200 nm)和放大倍数低(约 1 000 倍),因此只能观察到 100 ~ 200 nm 尺寸级别的组织结构,而对于更小的组织形态与结构单元(如位错、原子排列等)则无能为力。同时由于光学显微镜只能观察表面形态而不能观察材料内部的组织结构,更不能对所观察的显微组织进行同位微区的成分分析;而目前材料研究中的显微组织结构分析已深入到原子的尺度,因此光学显微镜已远远满足不了当前材料研究的需要。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,不同类型显微镜适用的分辨率和放大倍数如图 1.2 所示。

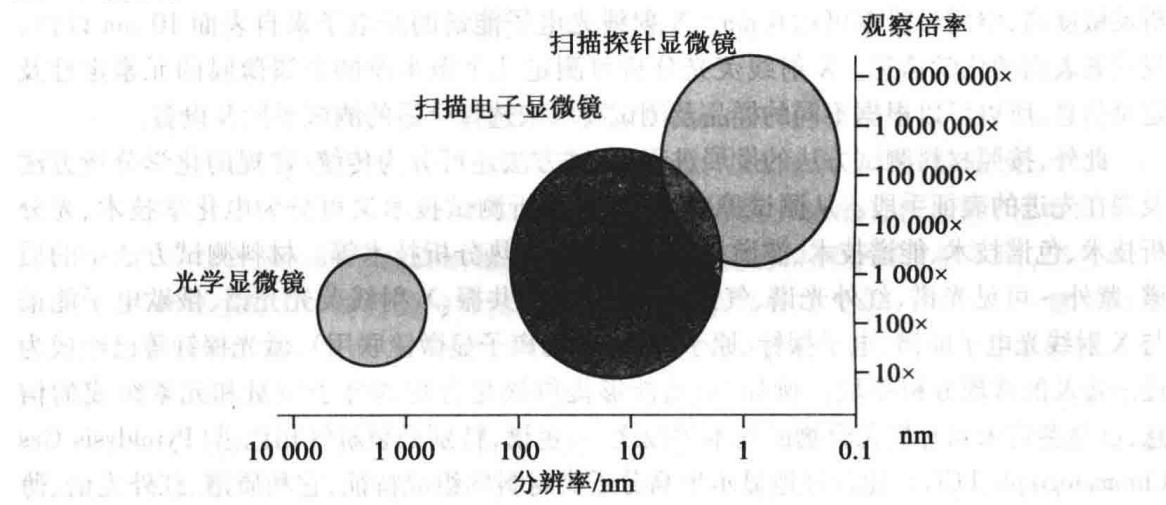


图 1.2 不同类型显微镜适用的分辨率和放大倍数

2. 相结构分析

材料的相结构是指各种相的结构(即晶体结构类型和晶体常数)、相组成、各种相的尺寸与形态及含量^①与分布(球、片、棒、沿晶界聚集或均匀分布等)、位向关系(新相与母相、孪生面、惯习面)、晶体缺陷(点缺陷、位错、层错)、夹杂物及内应力。在化学成分相同的情况下,晶体结构不同或局部点阵常数的改变同样会引起材料性能的变化。物相结构分析是指利用衍射的方法探测晶格类型和晶胞常数,确定物质的相结构。主要的晶体物相分析方法有 X 射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)、电子衍射(Electron Diffraction, ED)及中子衍射(Neutron Diffraction, ND),其共同的原理是利用电磁波或运动电子束、中子束等与材料内部规则排列的原子作用产生相干散射,获得材料内部原子排列的信息,从而重组出物质的结构,见表 1.2。

① 本文中含量均指质量分数。

表 1.2 3 种衍射方法的比较

衍射分析方法	X 射线衍射	电子衍射 (在透射电子显微镜上)	中子衍射
信号源	X 射线 (λ 为 0.1 nm 数量级)	电子束 (λ 为 10^{-3} nm 数量级)	中子束(λ 在 γ 射线 范畴为 0.1 nm 数量级)
技术基础	X 射线被样品中各原子核外 电子弹性散射的相长干涉	电子束被样品中各原子 核弹性散射的相长干涉	中子束被样品中各原子 核弹性散射的相长干涉
样品	固相	薄膜,制样较困难	规整固相
辐射深度	几至几十微米	$<1\ \mu\text{m}$	几至几十毫米
辐射对样品 作用体积	$0.1\sim0.5\ \text{mm}^3$	$<1\ \mu\text{m}^3$	$10\sim30\ \text{mm}^3$
衍射角(2θ)	$0^\circ\sim180^\circ$	$0^\circ\sim3^\circ$	$0^\circ\sim180^\circ$
衍射方向的描述	布拉格方程	布拉格方程	布拉格方程
应用技术	晶体结构的检测结果逊于中子衍射 测试结果,点阵参数测定结果最优	微区测量(应变、取向等)	轻元素结构、同位素、 磁结构的检测

在材料的结构测试方法中,X 射线衍射分析仍是最主要的方法,这一技术包括德拜粉末照相分析,高温、常温和低温衍射仪,背散射和透射劳厄照相,测定单晶结构的四圆衍射仪,织构的极图测定等。在计算机及软件的帮助下,只要提供试样的尺寸及完整性满足一定的要求,现代的 X 射线衍射仪就可以打印出测定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集,所以要分析尺寸在微米量级的单晶晶体材料需要更强的 X 射线源,才能采集到可供分析的 X 射线衍射强度。由于电子与物质的相互作用比 X 射线强 4 个数量级,而且电子束又可以汇聚很小,所以电子衍射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和微区晶体结构相对应,而且能进行样品内组成相的位向关系及晶体缺陷分析。以能量为 $10\sim1\,000\ \text{eV}$ 的电子束照射样品表面的低能电子衍射,能给出样品表面 15 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、表面处理等表面工程领域。

中子受物质中原子核散射,所以轻、重原子对中子的散射能力差别比较小,中子衍射有利于测定轻原子的位置。近几年,一种安装在扫描电子显微镜上的 EPSP 自动分析系统,利用电子背散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 $0.1\ \mu\text{m}$ 。如果和能谱分析仪联用,可以在同一仪器中获得晶体样品的微区成分、晶体结构和形貌特征,并且避免了透射电子显微镜制样的困难,因此,越来越广泛地应用于金属材料、电子材料及矿物材料的研究领域中。

此外,还值得一提的是热分析技术。热分析技术虽然不属于衍射法的范畴,但它是研究材料结构(特别是材料组成与结构)的一种重要手段。目前热分析已经发展成为系统的分析方法,是材料研究中一种极为有用的工具,它不但获得材料结构方面的信息,而

且还能测定一些物理性能。

3. 成分与价键分析

材料的成分与价键主要包括宏观和微观化学成分(不同相的成分、基体与析出相的成分)、同种元素的不同价键类型和化学环境。化学成分是影响材料性能的最基本因素。材料性能不仅受主要化学成分的影响,而且在许多情况下还与少量杂质元素的种类、浓度和分布情况等有很大的关系。研究少量杂质元素在材料组成中的聚散特性、存在状态等,不仅涉及探讨杂质的作用机理,而且开拓了利用少量杂质元素改善材料性能的途径。在大多数情况下,不仅要检测材料中元素的种类和浓度,而且还要确定元素的存在状态和分布特征。

成分与价键分析主要应用X光谱和电子能谱。X光谱包括X射线荧光光谱(X-ray Fluorescence Spectrometry, XFS),电子探针X射线显微分析(Electro Probe Microanalysis, EPMA)等;电子能谱主要有俄歇电子能谱(Auger Electron Spectroscopy, AES)、X射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)、电子能量损失谱(Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS)等。大部分成分与价键(电子)结构的分析方法都是基于同一个原理,即核外电子的能级分布反映了原子的特征信息。利用不同的入射波激发核外电子使之发生层间跃迁,在此过程中产生元素的特征信息。

4. 分子结构分析

有机物的分子结构包括高分子链的局部结构(官能团、化学键)、构型序列分布、共聚物的组成等。分子结构分析的基本原理是利用电磁波与分子键、原子核的作用而产生的辐射的吸收、发射、散射等来获得分子结构信息。红外光谱(Infrared Radiation, IR)、拉曼光谱(Raman Scattering, RS)、荧光光谱(Photoluminescence, PL)等利用的是电磁波与分子键作用时的吸收或发射效应,而核磁共振(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)则是利用原子核与电磁波的作用来获得分子结构信息。

1.2.3 按照信息形式分类

材料结构与性能表征一般需要借助于仪器设备的分析,仪器分析按信息形式可分为图像分析法和非图像分析法。按照工作原理,前者主要是显微术,后者主要是衍射法和成分谱分析(图1.3)。显微术和衍射法均基于电磁辐射及运动粒子束与物质之间的相互作用,其工作原理是利用入射电磁波或物质波(可见光、电子束、离子及X射线等)轰击样品,激发产生特征物理信息,产生携带样品信息的各种出射电磁波或物质波(X射线、电子束、可见光、红外光等),探测这些出射的信号,将其收集并加以分析处理从而获得材料的组织、结构、成分和价键信息。基于这种物理原理的具体仪器有光学显微镜、电子显微镜、场离子显微镜、X射线衍射仪、电子衍射仪等。而非图像分析法中的衍射法主要用来研究材料的结晶相及晶格常数,成分谱分析法则主要用来定性及定量地测定材料元素及物相组成。

1. 图像分析法

图像分析法是材料结构分析的重要研究手段,以显微术为主。显微术主要包括光学

显微术、透射电子显微术、扫描电子显微术、扫描隧道显微术、原子力显微术、场离子显微术等。光学显微术是在微米尺度观察材料结构的比较普及的方法,扫描电子显微术可达到亚微观结构的尺度,透射电子显微术把观察尺度推进到纳米甚至原子尺度。图像分析法既可根据图像的特点及有关的性质来分析和研究固体材料的物相组成,也可形象地展现其结构特征和测定各项结构参数,其中最有代表性的是形态学和体视学研究。形态学是研究材料组成相的几何形状及变化,从而进一步探究它们与生产工艺及材料性能的关系的科学。体视学是研究材料组成相的二维形貌特征,通过结构参数的测量确定各物相三维空间颗粒的形态和大小以及各相含量的科学。

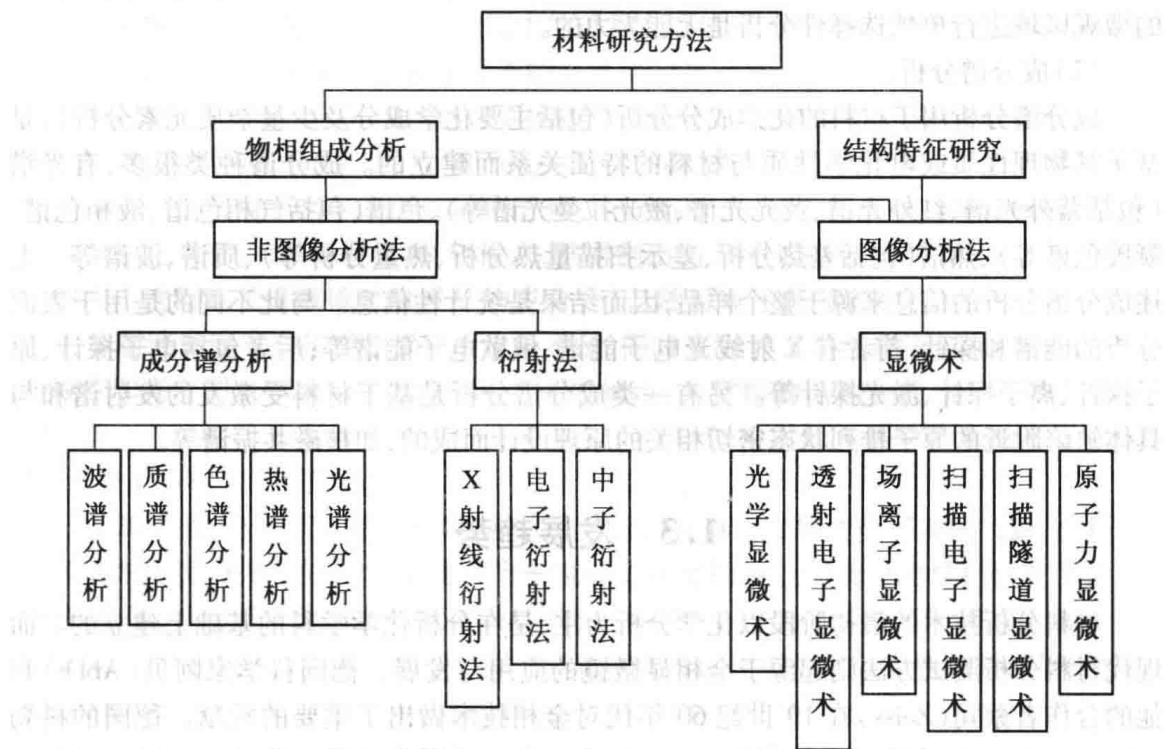


图 1.3 材料研究方法分类

2. 非图像分析法

(1) 衍射法。

衍射法是以材料结构分析为基本目的的现代分析方法。电磁辐射或者运动电子束、中子束等与材料相互作用产生相干散射,相干散射干涉加强产生衍射,这是材料衍射分析的技术基础。衍射法包括X射线衍射法、电子衍射法及中子衍射法等。

无机非金属材料的结构测定仍以X射线衍射法为主,包括德拜照相机法、劳埃法、衍射仪法等。X射线衍射分析物相较简便、快捷,适用于多相体系的综合分析,也能对尺寸在微米量级的单颗晶体材料进行结构分析。由于电子与物质的相互作用远强于X射线,而且电子束又可以在电磁场作用下汇聚得很细,所以微细晶体或材料的亚微米尺度结构测定特别适合用电子衍射来完成。与X射线、电子受原子散射的作用机理不同,中子受物质中原子核的散射,所以轻原子和重原子对中子的散射能力差别比较小,中子衍射有利

于测定材料中轻原子的分布。总之,这三种衍射方法各有特点,应视分析材料的具体情况而做出选择。

X 射线衍射(XRD)是利用 X 射线在晶体中的衍射现象来分析材料的晶体结构、晶格参数、晶体缺陷(位错等)、不同结构相的含量及内应力的方法,这种方法是建立在一定晶体结构模型基础上的间接方法。根据与晶体样品产生衍射后的 X 射线信号的特征去分析计算出样品的晶体结构与晶格参数,可以达到很高的精度。然而,由于它不是像显微镜那样直观可见的观察,因此也无法把形貌观察与晶体结构微观分析同位地结合起来。由于 X 射线聚焦的困难,所能分析样品的最小区域在毫米数量级,因此对微米及纳米级的微观区域进行单独选择性分析是无能为力的。

(2) 成分谱分析。

成分谱分析用于材料的化学成分分析(包括主要化学成分及少量杂质元素分析),是基于其物理性质或电化学性质与材料的特征关系而建立的。成分谱种类很多,有光谱(包括紫外光谱、红外光谱、荧光光谱、激光拉曼光谱等)、色谱(包括气相色谱、液相色谱、凝胶色谱等)、热谱(包括差热分析、差示扫描量热分析、热重分析等)、质谱、波谱等。上述成分谱分析的信息来源于整个样品,因而结果是统计性信息。与此不同的是用于表面分析的能谱和探针,前者有 X 射线光电子能谱、俄歇电子能谱等;后者包括电子探针、原子探针、离子探针、激光探针等。另有一类成分谱分析是基于材料受激发的发射谱和与具体缺陷附近的原子排列状态密切相关的原理设计而成的,如核磁共振谱等。

1.3 发展趋势

材料分析技术的最初阶段以化学分析为主,是在分析化学学科的基础上建立的。而现代材料分析测试方法则起源于金相显微镜的应用与发展。德国科学家阿贝(Abbe)和他的合作者蔡司(Zeiss)在 19 世纪 60 年代对金相技术做出了重要的贡献。德国的科勒(Köhler)在 1893 年引入新的照明方法,极大地改善了图像质量。荷兰物理学家泽尔尼克(Zernike)在 20 世纪 30 年代发展了相位衬度光学理论。随后电视技术引入到光学显微镜中,CCD(Charge-coupled Device)照相机使显微镜获得优于视频照相机和胶片照相机数十乃至数百倍光强空间的分辨率。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。

随着基础理论的重大进展,分析方法也开始了快速发展的阶段,德国物理学家伦琴(Röntgen)于 1895 年发现了 X 射线,随后发展出了 X 射线的照相法和衍射仪法。X 射线分析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。

德布罗意(de Broglie)于 1924 年提出了电子与光一样具有波动性的假说,布什(Bush)于 1926 年发现了旋转对称、不均匀的磁场可作为用于聚焦电子束的透镜,为电子显微镜的问世奠定了理论基础。1938 年,冯·阿登(von Ardenne)把扫描线圈装入透射

电子显微镜中,试制出第一台扫描透射电子显微镜。1939年,德国西门子公司在卢斯卡(Ruska)的指导下生产了第一批作为商品的透射电子显微镜。透射电子显微镜在20世纪50年代后期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,材料的显微组织和亚结构的研究有了决定性的突破。场发射电子枪的商业化使电子显微镜获得了相干性好、照明亮度高和能量发散小的电子源。1956年,蒙特(Monte)用双束电子成像的方法,开创了高分辨电子显微术。1965年,斯图尔特(Steuart)和其合作者在剑桥科学仪器公司制造出世界上第一批扫描电子显微镜商品。20世纪70年代末,日本大阪大学应用物理系教授桥本(Hashimoto)应用透射电子显微镜直接观察到单个重金属原子(金原子)及原子集团中的近程有序排列,并用快速摄影记录下原子跳动的踪迹,终于实现了人类直接观察原子的夙愿。

Bloch F. 和 Purcell E. M. 建立了核磁共振测定方法,获得了1952年诺贝尔物理奖;20世纪40年代,Martin A. J. P. 和 Synge R. L. M. 建立了气相色谱分析法,有后人认为他们是因此而获得了当年的诺贝尔化学奖;Heyrovsky J. 建立的极谱分析法获得了1959年诺贝尔化学奖。在20世纪60年代末,被研制出的X射线能谱仪在20世纪70年代中期被用于透射电子显微镜对薄样品的成分分析,随后电子能量损失谱仪的问世,不仅弥补了X射线能谱仪在超轻元素分析中的不足,同时克服了X射线能谱仪在微分析与高分辨成像和高空间分辨率微区成分分析方面的缺点,为材料的结构和成分表征提供了有力的工具。电子探针X射线显微分析仪是在电子光学和X射线光谱学的基础上发展起来的,习惯上简称为“电子探针”。

从20世纪90年代开始,计算机技术使得分析仪器的发展产生了质的飞跃,分析测试技术更加高效、灵敏,在实时、智能等方面也有了长足的发展。新型的材料研究手段日益精密、全面,并向综合化和大型化发展,同时,单一的分析方法已经不能满足人们对于材料分析的要求,在一个完整的研究工作中,常常需要综合利用组织形貌分析、晶体物相分析、成分和价键(电子)结构分析才能获得丰富而全面的信息。

材料现代分析测试技术的发展使得材料分析不仅包括材料的成分与结构分析,也包括材料表面与界面分析、微区分析、形貌分析等诸多内容。材料现代分析测试方法也不再是以材料成分、结构等分析、测试为唯一目的,而是成为材料科学的重要研究手段,广泛应用于研究与解决材料理论和工程实际问题。近二三十年,材料测试方法呈现出如下的发展趋势。

1. 多种手段联合使用

随着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材料的内部结构,能够同时对材料的组元、成分、结构特征以及组织形貌或缺陷等进行观察和分析。当前的材料科学研究强调综合分析,希望分析仪器能够同机进行形貌观察、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。而且每种测试方法都有局限性,因此在研究材料时不能单靠一种仪器或一种方法,而要将多种手段联合应用。例如,能谱仪(Energy - Dispersive Spectrometer, EDS)经常作为扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)的附件出现,而利用特征能量损失电子进行元素分析的电子能量损失谱仪(Electron Energy Loss Spectrometer, EELS)也经常作为透射电子

显微镜的附件出现,且能量分辨率远高于能谱仪,特别适合轻元素的分析,从而具备了全面的分析功能。此外,还有色谱-质谱联用技术、色谱-核磁共振波谱联用技术、色谱-红外吸收光谱联用技术、差热-热重联用技术等。其次,现代的材料研究不仅向纵向及横向多尺度方向发展,多因素作用下材料损伤及破坏机理的研究也对新材料的合成制备及应用至关重要。根据预期目的,选用合适的测量技术,才能带来研究领域的重大进展。

2. 制样手段个性化

对于材料微观性能分析来说,样品的制备方法和分析手段同样重要。例如,透射电子显微镜的制样方法就有支持膜法、超薄切片法、一级复型、二级复型等多种方法,其制备过程难简各异、图像优劣不等。再如压汞法制备混凝土试样,为获得准确度更高、更能反映试样特征的孔结构特征参数,具体制样方法针对不同的净浆、砂浆及混凝土也有细微的差异。与砂浆和净浆相比,混凝土样品由于粗骨料的存在会使测试结果存在较大的偏差,所以钻芯后尽量去除粗骨料,且使用大容量的膨胀计(15 cm^3)进行实验,必要时多次实验结果取平均值。

3. 从静态研究材料结构性能向动态研究材料形成过程发展

我们不仅需要对各种材料的力学性能、光学性能、声学性能等有透彻的了解,更重要的是要弄清楚不同的材料形成过程会衍生出不同的材料性能,这样才有可能精准控制材料的制备过程,通过控制中间产物的化学组成和矿物组成最终得到希望获得的组成及结构。所以,动态研究材料形成过程成为材料研究的发展趋势和热点,其中,使用环境扫描电子显微镜是一个典型代表。

4. 测试设备大型化、精密化和高科技化

当今材料测试设备发展的一大趋势就是大型化、精密化和高科技化。例如,用于成分谱分析等多种功能的中子衍射仪在全世界仅有100余台,该装置占地面积大且造价高昂。

思考题与习题

1. 材料是如何分类的? 材料的结构层次有哪些?
2. 材料研究的主要任务和对象是什么? 有哪些相应的研究方法?
3. 材料研究方法是如何分类的? 如何理解现代研究方法的重要性?