

● 高等学校教学用书 ●

电子显微分析 实用方法

吴杏芳 柳得棣 编

G A O D E N G
X U E X I A O
J I A O X U E
Y O N G S H U

57.99

4

冶金工业出版社

高等学校教学用书

电子显微分析实用方法

北京科技大学 吴杏芳 柳得棹 编

江苏工业学院图书馆
藏书章

北京
冶金工业出版社
1998

图书在版编目(CIP)数据

电子显微分析实用方法/吴杏芳,柳得棹编. —北京:
冶金工业出版社, 1998.10
高等学校教学用书
ISBN 7-5024-2202-1

I. 电… II. ①吴… ②柳… III. 电子显微镜分析-高等
学校-教材 IV. 0657.99

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 14678 号

出版人 卿启云(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)
北京东茶坞印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销
1998 年 10 月第 1 版, 1998 年 10 月第 1 次印刷
787mm×1092mm 1/16; 8.5 印张; 195 千字; 128 页; 1-1200 册
12.00 元

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

自本世纪 30~40 年代透射电镜、扫描电镜和电子探针相继问世以来,被誉为“本世纪最重大的发明之一”的电子显微镜经过半个多世纪的发展,在世界上已获得十分广泛的应用,成为许多领域(如材料科学、固体物理、固体化学、地质、矿物、石油化工、考古、生命科学、医学、刑侦、失效分析等)不可缺少的科学研究和分析手段,至今仍在迅速发展中,是一个十分活跃的领域。现代统称为电子显微镜的这一领域通常包含透射电镜(TEM)、扫描电镜(SEM)、分析电镜(AEM)等互相相关而又有差别的几个分支。最早出现的是透射电镜,其分辨率目前已高达 0.17nm,主要用于观察分析薄试样的微观形貌、晶体缺陷、高分辨晶体点阵像和原子像,利用选区电子衍射技术还可以测定微米级试样区的晶体结构和取向关系,进行晶体学分析等。扫描电镜则利用入射电子从试样中激发的各种讯号成像,对大块试样表面进行形貌观察、X 射线微区化学分析和晶体学分析。80 年代发展起来的分析电子显微镜兼有二者的功能,可以对试样的纳米级微区进行晶体结构和化学成分分析并获得高放大倍数、高分辨的形貌照像或能量选择电子成像,也可以用试样发射的不同讯号成像。本书对上述三种电子显微镜最常用的基本实验技术作了简明、实用的介绍。另外一些十分重要的电子显微镜方法(如:高分辨原子像、图像处理、高分辨能量过滤像、晶体空间群的测定、原子成分的 X 射线能谱测定(ALCHEMI)、电子背散射衍射分析(EBSP)与取向成像(OIM)、环境扫描电镜等技术)因篇幅所限未能收入本书。

本书的作者们在电子显微学及其相关领域从事教学和科研工作三十多年,几乎倾注了毕生的精力,深感正确应用有关实验技术对解决科研中关键问题的重要性。目前已出版多本有关电子显微镜的书籍,但缺少实用的实验指导书。作者希望通过本书把多年学习研究的体会与积累奉献给有关专业的师生和研究人员。本书的编写力求理论与实践相结合,而把重点放在对各个实验方法的具体说明与指导下,以期对读者应用与掌握这些技术有所帮助。

由于电子显微镜技术涉及的知识面很宽,每个实验技术都建立在相当深厚的理论上,正确完成一个实验往往牵涉到诸多方面细致的考虑。尽管本书已数易其稿、经过反复修改,错误与不足仍然在所难免,诚挚地希望读者指出问题所在,提出宝贵意见。

本书由北京科技大学材料物理系吴杏芳(第 1 至 11 章)和柳得橹(第 12 至 19 章)编写,由北京大学物理系刘真泉教授和北京科技大学材料系袁逸教授审阅。材料物理系有关师生试用了本书部分章节并提出了宝贵意见,王蓉教授给予了热情帮助。整个编写工作得到了北京科技大学教材科的热情支持和资助。作者在此谨向所有关心、支持和帮助本书编写出版的同志表示衷心感谢。

作 者

1998 年 5 月

目 录

1. 透射电镜的基本结构和操作	1
2. 透射电镜的试样制备	6
3. 选区电子衍射及像转角的测定	14
4. 电子衍射谱衍射常数的测定	17
5. 单晶体电子衍射谱的拍摄与分析	18
6. 菊池花样的分析和应用	29
7. 晶体取向关系的测定	38
8. 特征平面的分析	39
9. 位错线方向及柏氏矢量 b 的测定	42
10. 层错性质的判断	46
11. 薄膜试样厚度的测定	50
12. 扫描电镜的基本原理与实验方法	55
13. 块状试样的 X 射线能谱分析(一)——定性分析	61
14. 块状试样的 X 射线能谱分析(二)——定量分析	68
15. 薄试样的 X 射线能谱分析	77
16. 电子能量损失谱分析(EELS)	92
17. 会聚束电子衍射(CBED)方法	103
18. 薄试样厚度和消光距离的 CBED 测定	112
19. 晶体点群的会聚束衍射测定	115
附 录	120
参考书目	128

1 透射电镜的基本结构和操作

1.1 目的

了解透射电子显微镜的基本结构与操作原理,为获得一张高质量的电子显微像奠定基础。

1.2 透射电镜的基本原理

电子显微镜中,除了电子枪使用静电透镜原理外,均使用电磁透镜,也即利用通以电流的轴对称短线圈产生的磁场,使电子束改变运动方向而起到聚焦、放大的作用。描述电磁透镜性能的指标用焦距 f 表示, f 与该透镜的磁场的关系如下:

$$1/f = \frac{e}{8mV} \int_{-\infty}^{\infty} H_z^2 dz \quad (1-1)$$

其中 H_z 为磁场在透镜轴方向上的分量; V 为电子的加速电压; m 、 e 分别为电子的质量和电荷。对于半径为 R ,载有电流 I 的 N 匝线圈,轴上磁场 H_z 由下式决定:

$$H_z = \frac{2\pi R^2 NI}{(z^2 + R^2)^{3/2}} \quad (1-2)$$

因此磁透镜的焦距是通过改变透镜电流而进行调整的。而透镜的放大倍数是由焦距决定的,故电镜中的聚焦与放大都是通过改变透镜电流来达到。运动电子在磁透镜的磁场中运动,由于受罗仑茨力的作用,不仅受向轴靠拢力的作用,同时还受到绕轴旋转力的作用,加速电压为 V 的电子通过励磁强度为 H_z 的磁场后,旋转角度 θ 由下式决定:

$$\theta = \left(\frac{e}{8mV} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} H_z dz \quad (1-3)$$

在电子显微镜中,对于一般像的观察无须考虑像的旋转,但在分析物相的晶体学特征时,就要考虑这种相对旋转角的关系。

公式(1-1)和(1-3),均在轴对称磁场和傍轴成像前提下成立,若此条件被破坏,则焦距 f 和像转角 θ 将与 H_r 及 H_ϕ 有关,即放大倍数与像转角均为 r 与 Q 的函数,这必导致像与物的对应性破坏,产生了象差。为此,透射电镜的严格合轴(满足傍轴条件)以及附加一可调节的磁场(消像散器),确保磁场满足轴对称性是获得高质量像的必要条件。合轴调整见 1.6 节。

1.3 透射电镜的结构

透射电镜由真空系统、电器系统以及电子光学系统等三部分构成,其中电子光学系统为核心。图 1-1 为电子显微镜镜筒部分的简图。主要由照明部分、成像放大部分以及观察记录三部分构成。其中各部分功能如下:

照明系统包括电子枪和第一、二聚光镜。三极电子枪是发射电子的照明源,它采用自偏压系统确保电子束电流的稳定。由于偏压电阻负反馈的作用,电子枪的束电流在阴极温度

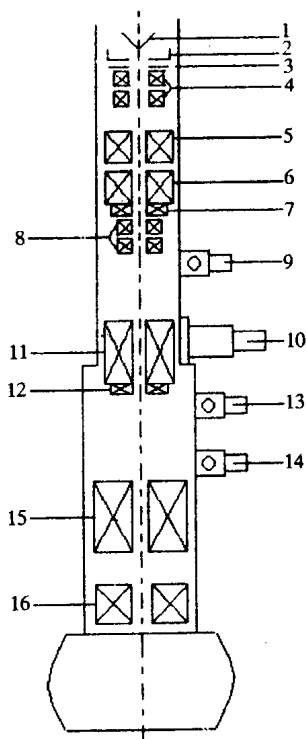


图 1-1 电子显微镜筒简图
 1—灯丝; 2—栅极帽; 3—阳极; 4—电子枪平移, 倾斜线圈; 5、6—第一、二聚光镜; 7—聚光镜消象散器; 8—照明系统平移, 倾斜线圈; 9—第二聚光镜光阑; 10—试样台; 11—物镜; 12—物镜消象散器; 13—物镜光阑; 14—选区光阑; 15—中间镜; 16—投影镜

(发射热电子的温度)达到某一数值后,束电流不再随阴极温度的增高而变化,此值称为束电流的饱和值。为此,偏压电阻和阴极温度的合理匹配可以使灯丝达到饱和时电子束的亮度较高,而且可以延长灯丝寿命。

第一聚光镜为短焦距的强透镜,其作用是将电子束最小交叉截面缩小(最小可达 $1\mu\text{m}$),并成像在第二聚光镜的共轭面(第二聚光镜的物平面)上,因此光斑的大小是由改变第一聚光镜焦距控制(即励磁电流)。第二聚光镜是在第一聚光镜确定的光斑条件下,进一步改变样品上的照明面积和照明孔径角。而照明部分的总功能是为成像系统提供一个亮度大、尺寸小的照明光斑。

成像放大部分由物镜、中间镜及投影镜构成。一般电镜的中间镜及投影镜均由数个透镜组成。物镜是衍射成像透镜,根据阿贝成像原理,平行电子束与物体交互作用后,除透射束外,还有各级衍射束,因而在物镜的后焦平面上得到物体的各级衍射斑点,各级衍射束通过干涉重新在象平面上形成反映物体特征的像(图 1-2)。中间镜,投影镜将物镜后侧的这两种信息逐一进行放大。利用可变倍率的中间镜控制电子显微镜的总放大倍数,中间镜的另一作用是把物镜形成的一次中间像或衍射谱投射到投影镜的物平面上,从而通过改变中间镜电流可以选择在荧光屏上得到

是衍射花样(图 1-2b)还是形貌像(图 1-2a)。而物像的聚焦是由物镜电流所控制。

电子显微镜有三个可移动的光阑。第二聚光镜光阑用于改变照明孔径角;位于物镜后焦平面上的物镜光阑可以挡去散射电子而提高物像衬度;选区光阑(或称视场光阑)置于物镜的像平面附近,通过选择一次放大的范围来限制试样成像或产生衍射的范围。

一般电子显微镜均具有第二聚光镜与物镜的消像散器,有的电镜还备有中间镜消像散器,通过调整消像散器的方向与大小,使所对应透镜的磁场满足轴对称条件。

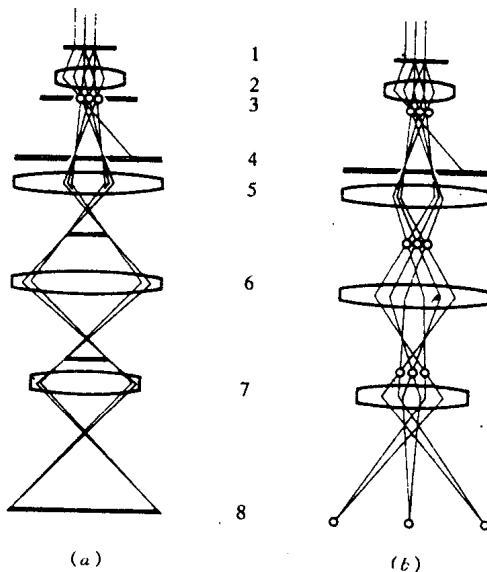


图 1-2 三级放大成像
 (a) 成像模式; (b) 衍射模式

1—试样; 2—物镜; 3—物镜光阑/物镜后焦平面;
 4—选区光阑/物镜像平面; 5、6—中间镜; 7—投影镜;
 8—荧光屏或底片

1.4 实验内容

(1)了解电子显微镜面板上各个钮的位置和作用。各钮介绍见1.5节。

(2)在电子显微镜正常运转下,加高压,逐渐升高灯丝加热电流,使之达到饱和点,在荧光屏上观察到均匀亮度。再逐渐降低灯丝加热电流,同时改变第二聚光镜电流,获得聚焦的灯丝像。

(3)改变第一、二聚光镜、物镜和中间聚的电流,观察其各透镜的作用。

(4)检查电子显微镜中不严格合轴所造成的影响,如移动聚光镜光阑,观察当改变第二聚光镜电流时,光的移动情况。

(5)在无试样时,检查聚光镜是否存在像散,并通过聚光镜消像散进行调整,使像散消失。如果改变第二聚光镜电流时,光斑呈同心收扩,则像散已消除。加入微栅试样用以观察物镜的像散情况。改变物镜电流,使处于过聚焦状态,在微栅试样的微洞内侧出现黑色条纹,即弗涅尔衍射环。当物镜磁场是均匀时,该弗涅尔衍射环是均匀的——环与微洞边缘成等距离分布,且环的粗细也是均匀的。若呈现非均匀性,通过调节物镜消像散器,使之均匀。为使物镜磁场尽可能轴对称,调节物镜电流使之逐渐接近正聚焦状态,此时磁场的微小不均匀性均可反映。

(6)将单晶 MoO_3 晶体(粉末试样)作为进行衍射与成像,以及观察像转角的对象。

1)改变中间镜电流,观察规则 MoO_3 晶体边缘在荧光屏上方向的改变。

2)将成像模式改为衍射模式(即减小中间镜电流,使中间镜的物平面由物镜的像平面上移到物镜的后焦平面),得到 MoO_3 的电子衍射花样。

1.5 电镜各功能键、钮

由于各种电子显微镜具体设计各异,各功能钮的位置也不相同,因此读者在使用仪器前首先要阅读所用仪器的说明书,特别是面板上各功能钮的介绍。现以 JEOL 100 CX 为例将主要功能钮作一介绍:

BEAM CURRENT 指示电子束电流强度,可以监示灯丝饱和点。

FILAMENT EMISSION 控制灯丝加热电流,应做到人离即退。

DARK FIELD 暗场照明及倾斜控制套钮:大钮(TRAN)移动光斑位置,小钮(TILT)倾斜电子束。

SPOT SIZE 光斑大小选择(控制第一聚光镜)。

DARK/BRIGHT 明、暗场选择钮。

IMAGE WOBLER ON 时可辅助聚焦或合轴对中时用。

CONDENSER 照明亮度控制(调节照明面积和孔径角)(第二聚光镜钮)。

ALIGNMENT 照明电子束对中套钮。大钮(TILT):电子束倾斜;小钮(TRANS):电子束平移。

FUNCTION 是一组多功能选择开关(均是改变中间镜电流),共有六个功能按键,分别为:LOW MAG(低倍),SCAN(固定倍数、合轴用),MAG(放大),SA MAG(选区成像),SA DIFF(选区衍射),HD(高分散衍射)。在上述每一功能下各对应一个(或一套)旋钮。

FOCUS 聚焦钮。有多个可变档次的钮(改变物镜电流)。

ACCELERATION VOLTAGE 加高压用按钮。

OBJ STIGMATOR 物镜消像散器。

CON STIGMATOR 聚光镜消像散器。

CON ALIGNMENT ON时,检查是否合轴(用 WOBBLER)

GUN ALIGNMENT 电子枪对中。

在了解上述功能钮的作用后,可以学习电子显微镜的合轴调整。

1.6 电子显微镜的合轴调整步骤

1.6.1 聚光镜系统合轴(又称 1-3 合轴)

(1)按下 FUNCTION 键中的 SCAN。

(2)将 SPOT SIZE(即第一聚光镜调节钮)置于 1。

(3)调节 GUN ALIGNMENT 的 TRANS(x,y)钮,使光斑位于荧光屏中心(即用电子枪的偏转线圈平移电子束)。

(4)将 SPOT SIZE 置于 3(束斑尺寸小于第二步)。

(5)调节 ALIGNMENT 的 TRANS(x,y)钮,使光斑位于屏心(即用置于第二聚光镜下的偏转线圈平移电子束)

(6)重复(2)~(5),直至改变 SPOT SIZE 时,光斑均位于荧光屏中心。

1.6.2 聚光镜光阑对中

(1)SPOT SIZE 置于 2(通常使用时的光斑尺寸)。

(2)加入聚光镜光阑。

(3)改变第二聚光镜电流(调节 CONDENSER 钮),检查光斑是否同心收扩;若否,则调节光阑位置(光阑上有 x、y 两方向的移动钮),使光斑随第二聚光镜的改变而同心收扩。

1.6.3 聚光镜消像散

(1)按下 FUNCTION 中的 SCAN 键。

(2)将 SPOT SIZE 置于所需档次。

(3)将 CON STIGMATOR 的开关置于 ON。

(4)调节 CONDENSER 钮,改变光斑大小,如光斑保持圆形,表明聚光镜无像散,步骤(5)可以略去。

(5)调节 COND STIGMATOR 的 x、y 钮,使光斑形状不随第二聚光镜电流的改变而变化。

1.6.4 照明系统合轴检查(SCAN 模式)

(1)将 COND ALIGNMENT 开关置于 ON。

(2)使 WOBBLER 开关置于“x”,若光斑分成二个,调节 CORRECTOR(x)及 COMPENSATOR(x),使光斑合一;将 WOBBLER 置于“y”,同上使光斑合一,最后将 WOBBLER 置于中间。

1.6.5 电子枪对中(SCAN 模式)

(1)调节 CONDENSOR 钮,使荧光屏上照明面积减小(但不要过小,以免烧毁荧光屏)。

(2)减小 FILAMENT EMISSION(即灯丝加热电流),得到欠饱和的灯丝像。

(3)调节 GUN ALIGNMENT 的 TILT(x,y)钮,使灯丝像对称。

(4)增加灯丝电流,使灯丝像消失,即回到灯丝饱和状态。

1.6.6 IMAGE WOBBLER 调整

(1)IMAGE WOBBLER 开关置于 ON,若光斑分成二个,调节 IMAGE WOBBLER 的 x,y 钮,使光斑合一。

(2)将 IMAGE WOBBLER 置于中间。

1.6.7 电流中心调整

(1)将灯丝电流降为零,插入电镜试样。

(2)按下 FUNCTION 的 MAG 键,使放大倍数为 20K×(调节 MAGNIFICATION 钮),加灯丝电流,在荧光屏上观察物体的像。

(3)调节 FOCUS 钮(即改变物镜电流),使像聚焦,并将某一特征物像点位于荧光屏中心(用移动试样的机械手完成)。


(4)将 FOCUS 的 MEDIUM 钮逆时针转六档,检查特征点移动情况。若特征点移动,调节 ALIGNMENT 的 TILT(x,y)钮,使其移到荧光屏中心。

(5)重复(3)、(4),直到改变物镜电流时,特征点不移动为止。

1.6.8 物镜消像散

(1)插入试样,在衍射模式(按下 FUNCTION 的 DIFF 键)加入物镜光阑,使光阑与透射束对中。

(2)按下 FUNCTION 的 MAG 键,在放大倍数高于 10K 下聚焦物像。

(3)按下  键,使小荧光屏斜立起来,并用双目望远镜(×10)观察物像。

(4)将试样上小孔或细小颗粒(或试样边缘)移到屏心,调节 FOCUS,使弗涅尔衍射环出现。过聚焦时,孔内有明显暗条纹。

(5)将 OBJ STIGMATOR 置于 ON,将 1/2 置于 1 或 2(选择二组消像器的任一组)

(6)调节物镜消像器的 COARSE(x,y)及 FINE(x,y)钮,使弗涅尔衍射环的各方向均匀。

(7)改变物镜电流使之向正聚焦方向逼近,再反复调消像散器直至像散全部消除。

2 透射电镜的试样制备

2.1 目的

了解透射电子显微镜各种试样的制备方法。掌握二级复型技术。

2.2 原理

由于电子同时受原子中核电荷及核外电子的散射,因此电子穿透试样的能力很弱,适用于透射电子显微镜观察的样品要求比较薄,一般为5~200nm。这种试样可以由块状样品直接制备成薄膜,即薄膜法;也可以将原始块状样品表面形态用有机物质(如AC纸)或碳膜复制而成,即复型法。

一般试样的电子显微像的衬度是由于试样不同部位对电子散射能力的差异使透过试样的电子束强度不同引起的。如果构成试样的单个原子对电子的有效散射截面为 σ_a ,它表征原子对电子的散射几率,与原子序数有关。若元素的原子量为 A ,试样的样品密度为 ρ ,则试样中相邻两部位(分别用角标1,2表示)由于厚度及构成试样原子类型不同所引起的衬度(称质厚衬度)可以由下式表示:

$$G = N_A \left(\frac{\sigma_{a2}}{A_2} \rho_2 t_2 - \frac{\sigma_{a1}}{A_1} \rho_1 t_1 \right) \quad (2-1)$$

式中, N_A 为阿佛加得罗常数; t 为试样厚度。

对于一般复型试样,由于 σ_a 、 ρ 以及 A 处处相同,故衬度只由试样各部位的厚度差异所引起。为提高衬度,可以用投影法,增加试样各部位厚度差,同时由于用重金属元素作投影材料,可增加各部位的 σ_a 、 ρ 及 A 的明显差异,达到改善衬度的目的。对于萃取复型试样,则其衬度由于存在 Δt 、 ΔA 、 $\Delta \sigma_a$ 及 $\Delta \rho$ 等,故其衬度明显优于一般的复型(有关试样的衍射衬度等不在此详述)。

2.3 仪器简介

2.3.1 真空喷涂仪

图2-1为真空喷涂仪的简图。由机械泵4与扩散泵5及真空阀 V_1 、 V_2 、 V_3 等构成的真空系统可以确保试样室内真空度低于 10^{-2} Pa,当点接触的两个碳棒6通以低电压高电流时,高电阻的触点由于高温灼热而蒸发出碳原子,为确保试样1上喷碳的均匀性,试样台可以旋转,并可以倾斜。一般真空喷涂仪中装有两对电极,一对作喷碳用,另一对就可以在投影时使用。

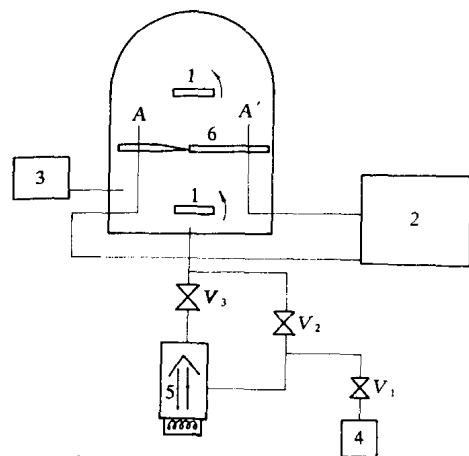


图2-1 真空喷涂仪简图

1—试样;2—电路控制;3—真空测量;4—机械泵;
5—扩散泵;6—电极(碳棒等); $V_1 \sim V_3$ —真空阀

一般真空喷涂仪中装有两对电极,一对作喷碳用,另一对就可以在投影时使用。

2.3.2 双喷电解抛光装置

双喷电解抛光装置如图 2-2 所示。电解液 3 由泵 4 控制，并循环反复使用，通过双喷嘴 2 直射试样 1。直径为 3mm 的试样置于一侧装有铂丝的试样架内(为阳极)，直径为 1mm 的喷嘴内置有铂阴极，在合适的电解液和抛光条件下试样被均匀抛光减薄直到穿孔时，由光敏电阻进行报警而自动断电。

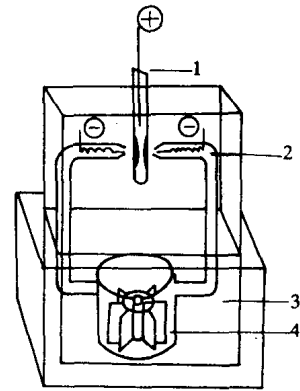


图 2-2 电解双喷装置示意图
1—试样；2—内有铂丝的喷嘴；3—电解液；4—泵

2.3.3 离子减薄仪

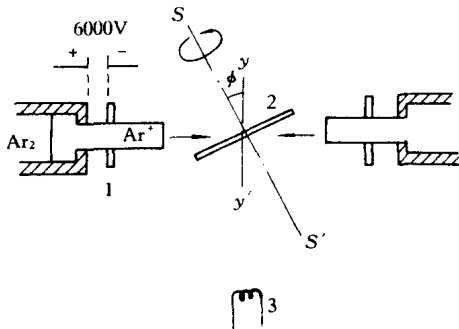


图 2-3 离子减薄仪
工作室示意图
1—离子枪；2—试样；
3—照明；SS'—旋转轴

对于脆性材料或非导电材料，可使用离子减薄的方法得到材料的薄试样，它是采用 3~6kV 的离子直接轰击试样，使样品中的原子或分子逸

出表面。这个过程需要在高真空中进行。故离子减薄装置由工作室、电器系统以及真空系统组成。真空系统与真空喷涂仪相似，是由机械泵、扩散泵以及真空阀 V_1 、 V_2 、 V_3 组成(见图 2-1)。图 2-3 仅画出试样薄化的工作室部分，它是由离子枪、显

微镜、微电机等组成。纯净 Ar_2 在 6000V 的电场中产生等离子体 Ar^+ ，在 3~6kV 加速电压下的 Ar^+ 轰击围绕 SS' 轴旋转的试样上，试样旋转轴 SS' 与仪器轴 yy' 的夹角 ϕ 是试样薄化中的一个重要控制参数， ϕ 角即为入射氩离子束与试样表面的夹角， ϕ 角影响氩离子的穿透深度以及薄化速率，其相应关系示于图 2-4。为了获得具有较大薄区的试样，应该选择较小的 ϕ 角，但太小的 ϕ 角将降低减薄速率，为此选择合适的 ϕ 角是满足试样制备过程既快又好的必要条件。

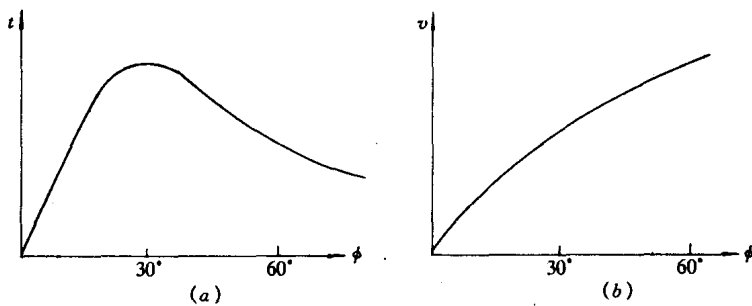


图 2-4 离子束与样品夹角 ϕ 对氩离子穿透深度 $t(a)$ 及薄化速率 $v(b)$ 的影响

2.4 实验内容

2.4.1 复型试样制备

2.4.1.1 二级复型法

(1)按一般金相法，抛光原始试样，选用合适的浸蚀剂腐蚀试样表面，以显示内部组织。

或者选用新鲜断口作为试样。

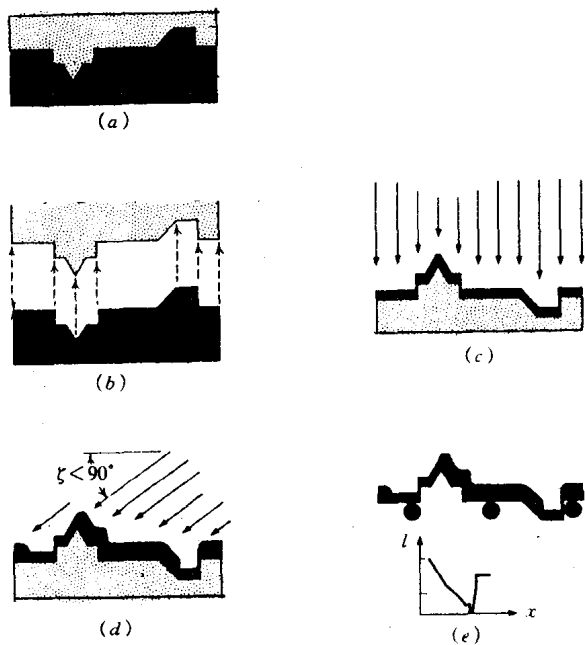


图 2-5 纸二级复型示意图

(a)覆盖 AC; (b)揭下 AC; (c)喷碳; (d)投影; (e)溶去 AC 纸后的碳膜

(2)在被复制试样表面滴一滴丙酮,再覆盖一张比试样稍大的 AC 纸^①,此时注意 AC 纸与试样间不得留有气泡和绉折(图 2-5a)。

(3)待 AC 纸干后,用镊子将留有试样表面信息的 AC 纸揭下,(图 2-5b),并用胶带纸固定于载玻片上,放入真空喷涂仪中进行喷碳(图 2-5c)。喷碳条件为真空度低于 $3 \times 10^{-3} \text{Pa}$, $I > 30 \text{A}$, $V \sim 220 \text{V}$, 时间一般为 40s 至 1min。当碳膜呈黄褐色时,膜厚约为 30~50nm。同时可放置一参照物,如瓷片,视其颜色估计膜厚。当膜边为淡黄、深黄、蓝色时,对应的膜厚度分别为 10nm、50nm、及 80nm。

(4)为提高衬度,使用真空喷涂仪中另一对电极,进行投影,投影材料为铬(或金),投影角约 30° (图 2-5d)。

(5)将喷好的复型膜剪成 $2.5 \text{mm} \times 2.5 \text{mm}$ 见方的小块,置于丙酮中,使 AC 纸充分溶解。并用干净丙酮反复清洗碳膜 2~3 次,最后用 $\phi 3 \text{mm}$ 的铜网直接捞取碳膜,用滤纸将丙酮吸干后,可供电子显微镜直接观察(图 2-5e)。

(6)如果在碳膜 AC 纸溶解过程中,碳膜发生打卷现象,则可将碳膜放入蒸馏水或蒸馏水-丙酮溶液,利用表面张力使膜展平。

2.4.1.2 一级萃取复型

一级复型比二级复型减少一个中间过程,因此试样分辨率较高,而且一级萃取复型目的是将试样中的第二相(包括析出相,夹杂物等)萃取于复型样上,既可以将第二相质点与基体形貌的关系显示出来,又可以对第二相进行结构和成分分析,从而将感兴趣对象的形貌、结构与成分进行综合研究。但其缺点是金相试样不可反复使用。图 2-6 为一级萃取复型示意图。其步骤如下:

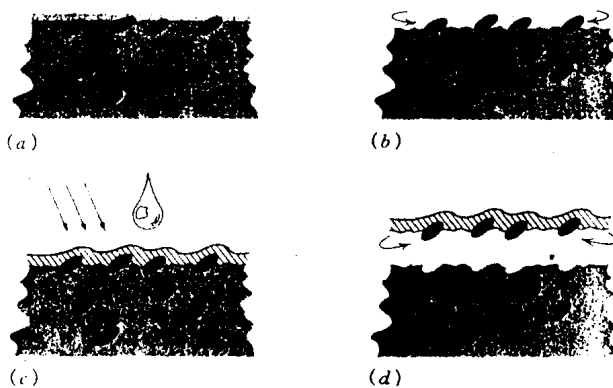


图 2-6 一级萃取复型示意图

(a)抛光后试样; (b)浸蚀后;
(c)喷碳; (d)萃取膜分离

① AC 纸是由 7% 的醋酸纤维素-丙酮溶液在光滑平坦的玻璃片上均匀展平经干燥后的制品。

(1)金相试样制备同二级复型,但浸蚀表面的深度视第二相质点的尺寸决定,最佳浸蚀深度为略大于第二相质点的一半,以便易于萃取在复型上,并用酒精冲洗腐蚀产物。

(2)金相试样置于真空喷涂仪中喷碳。

(3)将带有碳膜的试样用小刀轻轻划成 2.5mm 见方的小块。用电解法或化学法使碳膜分离。不同试样选用不同电解液(或腐蚀液)、电压和电流密度。待碳膜从试样表面全部分离并漂浮于液面时,用铜网捞起。

(4)在一定浓度的硝酸酒精或盐酸酒精溶液中清洗碳膜,再于酒精中反复清洗,用 $\phi 3\text{mm}$ 的铜网捞出置于滤纸上被吸干以后待观察。

表 2-1 列出几种常见材料的萃取复型规范。

表 2-1 萃取复型技术

材 料	方 法	条 件
含 Nb 的 Co-Ni-Cr 基合金	10%硫酸+90%水,电解分离碳膜	4V
Co-Ni-Cr-Ti 合金	10%硫酸+90%甲醇	4V(萃取 γ' 相)
不锈钢中的碳化物	10%草酸+90%水(电解萃取)	2V 0.1A/cm ²
钢中的硫化物 (断口表面)	喷碳试样在 5%溴+95%乙醇溶液中化学抛光,然后于 10%硝酸+90%酒精液中电解浸蚀	0.5~2min 1~1.5V 1s
Nb 钢中析出相	5%溴+95%甲醇(化学法)	
Fe-Ni-Nb 合金	10%盐酸+90%乙醇(电解萃取)	50V,5~10s
Maraging 钢	1%溴+99%甲醇(化学法)	
复杂奥氏体合金	10%HCl+90%水,电解浸蚀后喷碳,再于 10%溴+90%甲醇液中萃取(化学法)	
钢中渗碳体	50%硝酸+50%甲醇	
含 Ti, Ni 的奥氏体钢	化学法:①10%盐酸+90%甲醇 ②10%正磷酸+90%水 电解法:高氯酸+甲醇	萃取碳化物及金属化合物 萃取 γ' 相 10V
钢中 AlN 相	①8%高氯酸+92%醋酸电解浸蚀 ②30%硝酸 ③喷碳 ④5%溴+95%乙醇液化学萃取	55V 萃取样不能保存在乙醇中
Mo 合金中 TiN	电解萃取:10mL 盐酸+4mL 硫酸+110mL 甲醇	4~6V(冰浴)
Ni 基合金中的 γ' 相	①化学腐蚀液 25%HCl+25%HNO ₃ +50%丙三醇 ②喷碳 ③10%HCl+90%甲醇,电解萃取	
Ni 基合金中 σ 相	10%HCl+90%甲醇,化学萃取	
Nb-Zr-Ti 合金	5mL 氢氟酸+10mL 硫酸+10mL 双氧水+50mL 水	

对于超细颗粒(例如含微合金化元素的低碳钢中,碳化物析出相细小且弥散,尺寸在数纳米或数十纳米),可采用非水解液恒电位电解腐蚀(SPEED 法)。其基本原理是通过钢中不同相与基体在电解液中的溶解电位不同,适当选择电位值,在恒电位下电解浸蚀,使基体溶解,而目的相(细小碳化物)不受浸蚀,得以保留,该实验通过恒电位仪确保整个过程中电位恒定,电解液成分为 1%四甲基氯化铵-10%乙酰丙酮-甲醇溶液(简称 10%AA 电解液),试样为阳极,铂片为阴极,实验中选择电位远离目的相的溶解电位。钢中不同相的电位-电流

曲线如图 2-7 所示。由图可见,为了萃取细小析出相,其电解腐蚀电位一般控制在+100~+700mV之间,电解时间为 30~90s,萃取颗粒越小,所需时间越短。

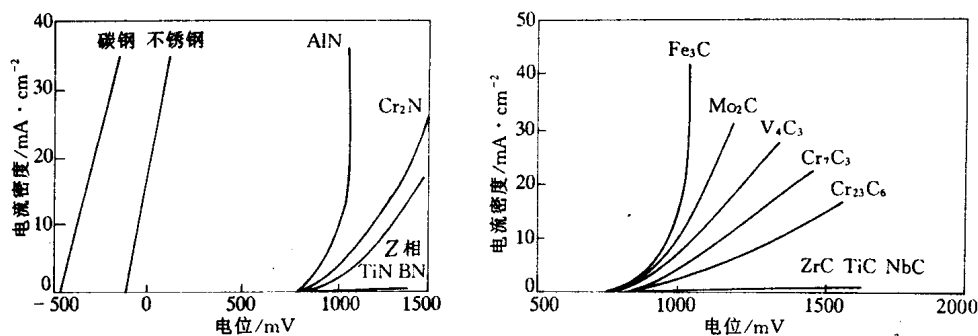


图 2-7 10%AA 溶液中钢和不同相的电位-电流曲线

2.4.1.3 氧化膜法(又名阳极氧化膜法)

某些合金在一定条件下能在表面生成较致密的氧化膜,由于不同相所产生的氧化膜厚度不同而产生衬度,例如在铝合金中,第二相的氧化速度远低于基体(如 Al-Cu 合金中, CuAl₂ 相氧化速度慢),这种厚度不均匀的氧化膜通过电解抛光或化学腐蚀法溶解掉基体,使氧化膜漂浮于溶液面上,经清洗多次,即可用铜网捞出。

实验步骤:

(1)试样为铝-铜合金,经金相砂纸磨光后,机械抛光。

(2)将试样作为阴极,铅板或不锈钢作阳极,选用合适的溶液及电流,电压及时间,使氧化膜厚度约 50~100nm。

(3)将氧化膜划成 2.5mm×2.5mm 的小块,把试样放入氯化汞溶液,氧化膜面向上,较小块氧化膜脱离试样并漂浮于液面,用铜网捞起,在乙醇中清洗 2~3 次,最后置于 φ3mm 铜网。

2.4.1.4 投影法

在电镜观察中上述试样若衬度不好时,可将其置于真空喷涂仪中,从一定的方向(一般 10°~45°)上喷涂一层原子序数较大的金属(Au、Cr 等),或者将试样台倾转 15°~30°,再喷一层碳(自投影)。

2.4.2 粉末试样的制备方法

2.4.2.1 分散粉末法

(1)将一滴 1%火棉胶醋酸异戊酯溶液滴于如图 2-8 所示的水面上,由于表面张力的作用而均匀扩展成极薄的膜,用虹吸法将水吸干,使火棉胶膜扩展在载有铜网的玻片上。将此玻片置于冰箱中 1 小时,使火棉胶膜上产生微孔,待干燥后置于真空喷涂仪中进行喷碳,即可制成粉末试样支持膜(微栅)。

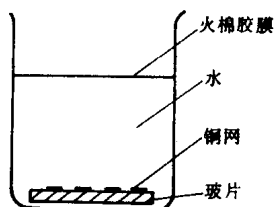


图 2-8 微栅试样的制备

(2)研磨后的粉末置于酒精或水,或丙酮等溶液中(注意两者不应起作用或溶解),并用超声波发生器使之成为分散均匀的悬浮液。

(3)用毛细滴管将少量粉末液滴于微栅上,待干燥后,置于真空喷涂仪中喷少量碳(碳膜为淡黄色即可)使粉末得以固定。

2.4.2.2 胶粉混合法

- (1)干净玻片上滴火棉胶溶液;
- (2)放少量粉末于玻片胶液上,并搅拌均匀;
- (3)用另一干净玻片盖上,两片相对研拉再突然抽开;
- (4)待玻片上膜干燥后,用刀划成 $2.5\text{mm} \times 2.5\text{mm}$ 的小方格;
- (5)将玻片斜插入水中,在水面上下抽、插,使膜片逐渐脱落;
- (6)用 $\phi 3\text{mm}$ 铜网将膜捞出,用滤纸吸干,待观察。

2.4.3 薄膜试样制备

薄膜试样制备方法大致可分为两种类型。一是直接制备法—如磁控溅射法等;二是由大块试样直接制备,其过程分为两阶段。首先是利用机械减薄法或化学减薄法作初步减薄,然后再利用电解抛光或离子减薄法制成薄膜。

机械减薄法采用阴极线切割机或砂轮切片机切取 $0.5 \sim 2\text{mm}$ 片状试样,再用水磨金相砂纸逐级磨到小于 $50\mu\text{m}$ 。对于研究晶体缺陷等试样,试样厚度不应小于 $80\mu\text{m}$,否则会引入缺陷与变形,此类试样可利用化学薄化法。

化学减薄法利用化学抛光,使试样厚度薄化到 $20 \sim 50\mu\text{m}$ 。不同材料所适用的薄化剂见表 2-2。对于普通碳钢和合金钢一般可选用 $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 4.5 : 4.5$ 溶液。

电解抛光或离子减薄法对导电试样可采用双喷电解法获得厚度为 $100 \sim 200\text{nm}$ 薄膜。

(1)用试样制备专用冲具将厚度小于 $50\mu\text{m}$ (最佳厚度为 $20\mu\text{m}$)的薄试样冲成 $\phi 3\text{mm}$ 圆盘片。

(2)将试样放于双喷仪的试样夹中,使试样与铂圈对中(一定要防止试样未将铂圈覆盖,否则首先在边缘穿孔而得不到薄区)。

(3)将理想的电解液置于电解槽中(不同材料的电解抛光规范参阅表 2-2),按图 2-2 方式通电,逐渐升高电压,记录电流值,作出该溶液的电压-电流曲线(图 2-9),并选取 AB 段作为合适的抛光条件。在 $V_A \sim V_B$ 电压值下进行抛光。

(4)调节用于循环电解液的电机的速度,使从两个喷嘴中喷射出的电解液几乎相连。

(5)调节穿孔报警器的光敏电阻灵敏度。为了获得中心小孔的金属薄膜,可采用已有中心小孔的试样(或用厚黑纸用细针扎一中心小孔)来调整报警器的灵敏度并配合调节其照明灯泡的亮度。先将灵敏度置于 0,灯泡亮度置于中间位置,此时试样即使有大孔也不报警。随后在参照样品具有小孔时,调节灵敏度直到报警为止,并检查改变照明强度时其反应的快慢,就可找出合适的灵敏度与照明亮度的匹配。确定这两个旋钮的位置,进行正式试样的抛光。

(6)将正式试样置于试样夹中,并进行双抛。一旦发出警报,立即取出试样夹并于酒精中清洗(注意试样夹只能垂直上下清洗,不能左右来回用力清洗以免薄区被破坏)。将试样从夹中取出再于干净酒精中清洗两遍,用滤纸干燥后待用。若暂时不用,必须保存于真空或干燥器中。

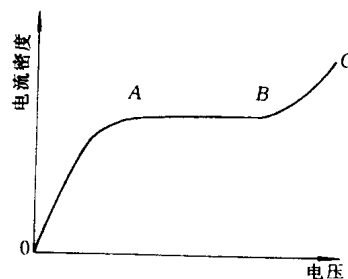


图 2-9 电解抛光
电压-电流曲线

对于非导电试样(如陶瓷,半导体材料等)可先用凹面机进行研磨,获得具有一定深度凹坑的试样,随后置于离子减薄仪中用 Ar 离子轰击,薄化。

操作时应注意以下两点:

(1)检查试样中心是否为两枪发射出来的离子束中心。

(2)根据图 2-4,选择合适的离子束与样品夹角 ϕ ,并据此调节好试样的倾斜位置。在薄化初期,选用高电压,大电流,大角度(20°)以便薄化速率高。但此时试样坡度太大,很难获得所需的薄区。待试样具有穿孔趋势时,逐渐减少试样倾转角 ϕ 并降低电压,最后以 7° 倾转角减薄即可获得较大面积,坡度较小的薄区。

表 2-2 试样薄化技术

材 料	方 法	条 件
Al 和 Al 合金	电解抛光 62%磷酸 +24%水 +14%硫酸 +160g/L 铬酸	9~12V 70℃
	化学抛光 40mL 氢氟酸 +60mL 水 +0.5g 氯化镍	30℃
	电解抛光 20%高氯酸 +80%乙醇	15~20V <30℃
Cr 合金	电解抛光 5%高氯酸+95%甲醇	-40~-50℃
Co 合金	电解抛光 2%高氯酸+8%柠檬酸 +10%丙酮 +80%乙醇+50g/L 硫氰酸钠	
	化学抛光 50%硝酸+25%醋酸 +25%磷酸	20℃
铜合金	电解抛光 20%硝酸+80%甲醇 33%硝酸+67%甲酸	5~9V, -30℃
Cu-Ni 合金	电解抛光 30mL 硝酸+50mL 醋酸+10mL 磷酸	2.9V, 20℃
Fe, 低合金 不锈钢	化学抛光 50%盐酸+10%硝酸 +5%磷酸+35%水 15%盐酸+30%硝酸 +10%氢氟酸+45%水	热 热
	电解抛光 133mL 醋酸+7mL H ₂ O +25g 铬酸	25~30V, <30℃
不锈钢	化学抛光 45%水+30%硝酸+10%氢氟酸 +15%盐酸	
	电解抛光 5%高氯酸+95%醋酸 60%磷酸+40%硫酸 10%高氯酸+90%乙醇	20V, <15℃ 25V 12V, 0℃
GaAs	化学喷射抛光 盐酸:过氧化氢:水=40:4:1	
Ge	化学抛光 氢氟酸:硝酸:丙酮:溴 =15:25:15:0.3	2min
Mg-Al 合金	化学抛光 80%正磷酸+20%乙醇	
	电解抛光 1%高氯酸+99%乙醇	30~50V, -55℃, 不锈钢阴极
Mo, Mo 合金	电解抛光 75%酒精+25%硫酸	-30℃