

金属的
电子显微镜技术

北京冶金研究所

金属的电子显微镜技术

康振川、郑文龙、黄孝漠、吴伯群、丁树深编译

北京冶金研究所

毛主席语录

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

* * *

我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

* * *

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

序

建国以来,我国冶金工业得到了飞跃的发展,特别是经过伟大的无产阶级文化大革命,冶金战线上的广大工人、干部、技术人员和全国人民一道,在毛主席的革命路线的指引下,排除了刘少奇、林彪两个资产阶级司令部的干扰和破坏,克服了钢铁工业的十年徘徊,自力更生、奋发图强、鼓足干劲、力争上游,在冶金工业生产的深度和广度都获得了长足的进步。随着我国冶金工业的发展,理化检验领域中的电子显微镜技术的应用日益广泛,广大工人、干部、技术人员迫切希望了解和掌握这门技术,但是关于这方面的参考资料介绍不多,特别是通俗易懂的书籍更缺,远远不能满足当前生产发展的需要。为此,我们约请北京冶金研究所康振川同志、上海材料研究所郑文龙同志、北京钢铁研究院吴伯群、黄孝漠、丁树深等同志结合我国冶金工业发展的实际需要,参阅了国内外有关文献编译了这本小册子。

本书主要介绍了电子显微镜复型的衬度原理、金属的断口观察、电子衍射的分析方法以及衍射原理和应用,其中对暗场技术作了较为详细的介绍。

本书对从事金属材料生产、试制、研究和测试的工人和技术人员以及大专院校的教师和工农兵学员都有一定的参考价值。

由于篇幅限制,关于电子显微镜技术在某些领域中的应用未能详细地加以介绍,同时由于政治、业务水平的限制,书中存在着诸如叙述不够简练,解释不够透彻等缺点,我们热切希望读者批评指正。

《国外金属材料》编辑组

目 录

序	(2)
第一章 复型膜的衬度原理	(3)
第二章 金属的断口分析	(13)
第三章 电子衍射分析方法	(21)
第四章 衍射动力学原理	(39)
第五章 暗场象、立体显微术和迹线分析	(66)
第六章 双相材料的衍衬效应	(74)
第七章 周期结构和有序结构	(93)
参考文献	(封四)

第一章 复型膜的衬度原理

用电子显微镜观察金属断口和金相组织，一般都需用醋酸纤维素纸或火棉胶进行二级炭复型制成炭膜。为了更好地指导复型技术就必须对其成象原理了解。故我们首先介绍复型的成象原理。

§ 1.1 高斯(Gaussian)成象原理

假设(1)物镜无象差，(2)物是无定型非晶质，(3)单色平行的电子束入射到物上，(4)入射电子的波长为零即不考虑波性只把电子看作是一个带负电的粒子。那么当电子经过电磁透镜成象时入射电子在磁透镜中要受到洛伦兹力：

$$\vec{F} = -\frac{e}{c} \vec{V} \times \vec{H} \quad (1-1)$$

$\vec{V}$ 是电子的速度， $\vec{H}$ 是磁场强度， e 是电子的电荷。 c 是光速。

磁场作用于运动电子上的力是与其运动方向垂直的，所以只改变运动电子的方向而不改变其速度的大小，磁场对运动的带电粒子不作功。我们不讨论运动电子在磁场中的运动轨迹。但我们指出，在其运动方程中包含着一个夹角 β ， β 是运动电子的瞬时方向和重合于 z 轴的光轴间的夹角。所以其轨迹是以光轴为轴心的螺旋线，因而就产生了象相对于物的旋转，这一点在选区衍射和立体显微镜观察时必须考虑。

在透镜方程中倾斜角 β 是以 $\sin \beta$ 形式出现的，那么可以把其展开：

$$\sin \beta = \beta - \frac{\beta^3}{3!} + \frac{\beta^5}{5!} - \dots \quad (1-2)$$

当 β 足够小时三次项和更高次幂项可以被忽略。近似的就有：

$$\sin \beta \simeq \beta \quad (1-3)$$

这意味着电子束几乎与轴线完全平行，在这种近似下若物镜无缺陷，那象是非常真实的，物平面上的一个点在象平面上也成象为一个点，象十分清晰。平行轴光束产生的象是一种理想的象，或称为高斯(Gaussian)象。若由高斯象测出透镜的缺陷，则以角度 β 射入透镜的电子束就必须考虑(1-2)式中三次幂项。从而就产生了三种象差，最主要的是球差、色差和象散。我们先集中讨论高斯象。

若透镜前、后焦距长相等为 f ， L_0 ， L_i 是物距和象距，并 $L_i \gg L_0$ ，据光学中的关系：

$$\frac{1}{L_0} + \frac{1}{L_i} = \frac{1}{f} \quad (1-4a)$$

$$M = \frac{x_i^1}{x_0^1} = \frac{f}{L_0 - f} = \frac{L_i - f}{f} = \frac{L_i}{L_0} \quad (1-4b)$$

其中 M 是放大率， x_i^1 ， x_0^1 分别为象上和物上对应点距光轴的距离。一个较好的磁透镜的光轴周围可用的区域在1~2毫米(径向范围)，焦长可以为2.5~3毫米(DXA 4—10为3毫米)， L_0 可以为2.5到3毫米。

图 1.1 用做图方法给出了实际透镜成像光路图。一点如 P_1^0 使电子散射到一个很大角度的圆锥范围内，散射强度随角度 β 的增加而很快减弱。由 P_1^0 散射到物镜光阑角一半 β_{0b} 之外的电子就不能参加成像，所以产生了较暗的衬度。

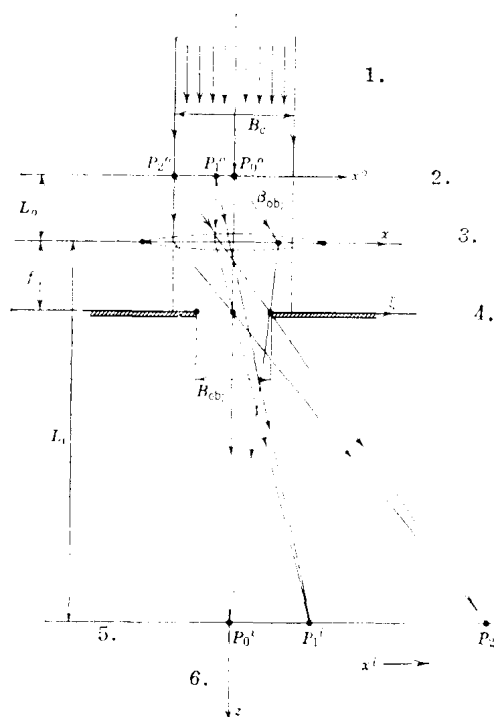


图 1.1 实际透镜成像光路图

(1) 入射平行电子束 (2) 物平面 (3) 透镜主平面 (4) 光阑(背焦面) (5) 高斯象平面 (6) 光轴

$f, 2.5 \sim 3 \text{ mm}, L_0 \sim 2.5 \text{ mm}, L_i \sim 4.5 \text{ cm}$, 物镜的放大率通常为 200 左右。

对 P_1^0 而言这种圆锥近于以光轴为轴对称分布。而 P_2^0 点偏离光轴较远，并在物镜光阑后边，其散射圆锥只有一部份能进入光阑，而且是非对称分布，散射到大角度的电子在 P_2^i 点找到它们，所以 P_2^i 点接收到比 P_1^i 散射角更大的电子，一般在 P_2^i 处产生的衬度要较弱，并不很峰锐。特别对厚样品更明显，实际上偏离光轴远的点使象平面上的象散增加。为此原因，若入射电子束的直径 B_c 比光阑孔的直径 B_{0b} 要小，那就会得到高质量的象，远离光轴的物点不被照射，它就不散射电子进入物镜光阑，所以象质量高。

这就要双聚光镜照明，把较高的人射强度限制到 $1 \sim 5 \mu$ 直径内，减低了光阑表面上的电子束强度，也减少了在光阑上形成污染的速度（污染速度增加会使象散增加）。物镜光阑半角 β_{0b} 一般为 5×10^{-3} 弧度左右，（ β_{0b} 由选区衍射花样来测） $L + f$ 在 5 毫米左右，那么物镜光阑孔直径约 50μ ，它比入射电子束（ $1 \sim 5 \mu$ ）大很多。

故物镜系统大约为： $B_c \sim 1 \sim 5 \mu, B_{0b} \sim 50 \mu,$

§ 1.2 电 子 散 射

散射电子在光阑面*上的分布完全确定了高斯象的强度分布特征。物上一点把入射电子散射到一个立体角范围内，其散射强度随散射角增加而降低。若散射过程是非相干的，那么强度与散射角的关系将是单调衰减函数。实际的物是非晶体无定形膜如炭膜，二氧化硅膜，火棉胶支持膜等，在任何一种情况下强度随散射角的分布都用微分散射截面（以下简称微分截面）来描述。其定义为单位立体角内在单位时间内由入射束散射来的电子数 dn ：

$$\frac{dn}{I_0} = D(\varOmega) d\varOmega \quad (1-5)$$

$D(\varOmega)$ 是微分截面，其单位为每单位立体角的面积。常写为：

$$D(\varOmega) = \left(\frac{d\sigma}{d\varOmega} \right)_{\text{原子}} \quad (1-6)$$

对于孤立的单个原子而言， σ 是每个原子的散射截面，表示入射电子散射到某最小角度外的总分数，若这个最小角为零，则 σ 是散射到所有角度的总散射截面，因为立体角和散射角有如下关系：

* 我们讨论中光阑面与背焦面相重合，实际显微镜中这一点是近似正确。

$$\Omega = 2\pi(1 - \cos \beta)$$

$$d\Omega = 2\pi \sin \beta d\beta$$

散射到 $\beta_{\min}$ 外的每个原子的总散射截面为:

$$\sigma_{\text{原}} = 2\pi \int_{\beta_{\min}}^{\pi} D(\beta) \sin \beta d\beta \quad (1-7)$$

总散射截面能被表示为散射原子的有效截面, 式 $\sigma_{\text{原}} = \pi R_{\text{原}}^2$, 此处 $R_{\text{原}}$ 是有效半径。(1-7) 式中 $\beta_{\min}$ 值对此特殊情况下是物镜光阑半角 B_{obj} 。利用 (1-7) 式计算象的强度时会遇到两种情况:
(1) 为了得到单个原子截面而求积分值。(2) 为了得到固体的截面而对单个原子截面求和。若单个原子的截面在组成固体而存在邻近原子时不发生改变, 那么包含有 N 原子/厘米³ 的物体的总截面显然就为:

$$Q = N\sigma_{\text{原}} \quad \text{cm}^2/\text{cm}^3 \quad (1-8)$$

若 ρ 是密度, M 是组成固体的分子之分子量, 则:

$$N = \frac{\rho}{M} N_0$$

$N_0 = 6.025 \times 10^{23}$ 是阿佛加德罗常数。散射到物镜光阑外的总散射截面为:

$$Q = \frac{N_0 \sigma_{\text{原}}}{M} \rho \quad (1-9)$$

对于厚为 t 的物体, Qt 乘积确定了散射过程。 ρt 是质量厚度。若物中的原子不是完全紊乱的, 而是产生一定规则排列的群即物是晶体。若这种群很小则是多晶体, 若晶体的大小超过显微镜象的分辨率, 那么式 (1-9) 就不适用了。即象强度变化的质量一厚度解释只有在晶体的大小比分辨率小*时才是适用的。晶体比

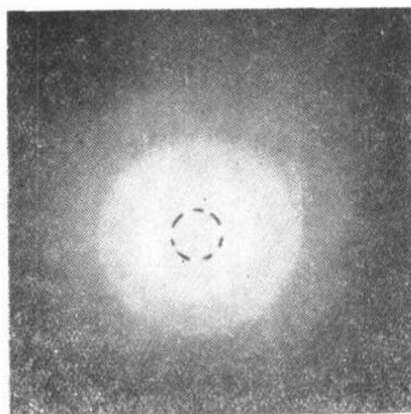
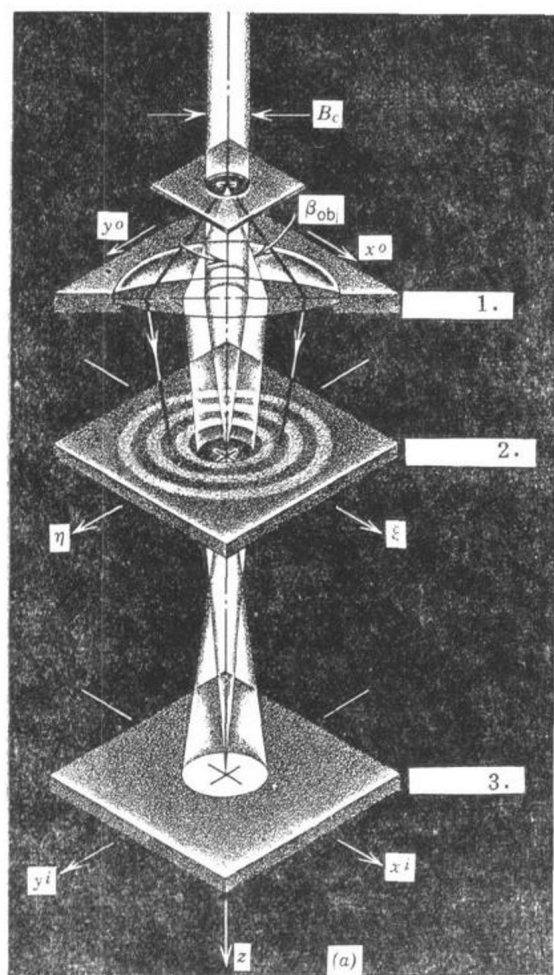


图 1.2 (a) 无定形物体在物镜背焦面上产生的散射花样的透视图, (b) 用在炭膜上蒸铅的样品在背焦面上的散射花样, 点线指出光阑孔的大小

图(a)中 1. 透镜平面 2. 光阑面 3. 象平面

* 若整个膜是由很多紊乱取向的小晶体组成, 则比分辨率大的晶体也可用此理论解释。

分辨率大，它们的强度必须用衍射效应来解释。在现代电子显微镜中质量—厚度解释主要限于无定形物体即复型膜。对于塑料膜和碳膜（甚至当用无定型金属层投影时）生物样品而言质量—厚度解释还是合适的。对这些材料而言主要问题是计算每个原子的微分散射截面 $D(\beta)$ 。

图 1.2 a 用投影方式给出了无定形物体散射到光阑面上产生的散射花样。 $\beta < \beta_{obj}$ 的散射才通过光阑孔成象，而 $\beta > \beta_{obj}$ 的那部份被光阑挡去了，它只对暗场象有贡献。图 1.2 b 是蒸发锗

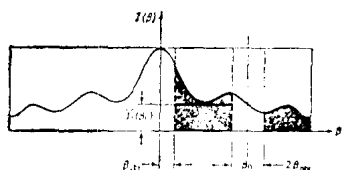


图 1.3 背焦面上的强度分布曲线、 β_{obj} 是物镜光阑孔径角， β_0 是暗场光阑孔径角

的膜产生的花样，它是光阑面（背焦面）处的强度分布。图中用黑点划线指出物镜光阑孔的大小，看到它只是花样的中心部份。图中漫散最大值的产生是因为电子具有波性而引起的。所以我们的假设需要修正。

图 1.2 b 中若划出强度与距花样中心距离 (R) 的关系，则如图 1.3。令 L 是由样品到观察

萤光屏平面的距离，并考虑半径 R 宽 dR 的环形面积，则此面积为：

$$dA = 2\pi R dR = 2\pi L^2 \tan \beta d\beta$$

考虑微分散射截面的定义，则在 R 处的强度对每个散射原子为：

$$I(\beta) = \frac{dn}{dA} = \frac{I_0 D(\beta) d\Omega}{2\pi L^2 \tan \beta d\beta} \approx \frac{I_0}{L^2} D(\beta) \quad (\beta \text{ 很小时}) \quad (1-10)$$

故图 1.3 的强度分布图是 $D(\beta)$ （微分散射截面）的坐标图，或者说散射花样的径向强度分布是中心对称的。在光阑处出现的花样被 $D(\beta)$ 确定。当然，这里假设了 N 个原子的散射强度是 $ND(\beta)$ 。总截面 Q 是图 1.3 中影线区表示的落入光阑外的积分强度。实际上 N 个原子的截面接近于 $ND(\beta)$ ，而散射花样中的强度分布不总是与物体的厚度成比例的。对于小的质量——厚度而言入射电子发生多次散射的几率是存在的，而大的质量——厚度的物体除了一次散射外可以发生二次，三次散射。双重和多重散射会引起散射强度分布改变。

现考虑一个厚为 t 的样品，使入射面位于 $z=0$ 则物中深为 z 处在 $z \rightarrow z + dz$ 薄片间散射到物镜光阑外的强度为：

$$dI = -I(z) Q dz$$

Q 是总散射截面，则从 $z=0$ 到 $z=t$ 积分便得到总强度分布：

$$I = I_0 e^{-Qt} \quad (1-11)$$

它指出， Q 的量纲是距离的倒数，故 Q 是单位间隔距离内的散射次数。 $\lambda = \frac{1}{Q}$ 是相邻两次碰撞之间的平均自由程。显然，厚度 $t = \lambda$ 则入射电子束的强度衰减到 $\frac{1}{e}$ ，Borries 定义了一个临界质量——厚度 $(\rho t)_c$ ，它要求 $Qt = 1$ ，若散射过程假定遵从 Poisson 分布则 b 次散射的几率为：

$$\omega(t) = \frac{1}{b!} \left(\frac{t}{\lambda} \right)^b e^{-\frac{t}{\lambda}} \quad (1-12)$$

若 $b=1$ ，（单次散射），那么在厚 t 物体中一次碰撞的最大几率应为：

$$\frac{d\omega(t)}{d\left(\frac{t}{\lambda}\right)} = e^{-\frac{t}{\lambda}} \left[1 - \frac{t}{\lambda} \right] = 0$$

或

$$\frac{t}{\lambda} = Qt = 1$$

故临界质量——厚度为：

$$(\rho t)_c = \frac{M}{N_0 \sigma_{\text{原}}} = \rho A \quad (1-13)$$

若物体包含很多种原子，则

$$Q = \sum_j N_j \sigma_j$$

N_j 是 j 类原子每立方厘米中的原子数。对于由分子量为 M 的特殊分子组成的固体，分子的总截面为：

$$\sigma_{\text{分}} = \sum_j Z_j \sigma_j, \quad Q = \frac{N_0 \sigma_{\text{分}}}{M} \rho$$

Z_j 是每个分子具有截面为 σ_j 的 j 类原子数，若物体是 j 类原子和原子量为 M_j 的不同成份 c_j (克/厘米³) 的固溶体，则

$$Q = N_0 \sum_j \frac{c_j}{M_j} \sigma_j$$

如果考虑双重和多重散射，会使公式变的很复杂。但是能够证明对于超过临界质量——厚度值的物体，在 (1-11) 式中能利用单次散射的截面，对炭而言 $Q \approx 8 \times 10^4$ 厘米⁻¹，单次散射的临界质量——厚度值约为 3×10^{-5} 克/厘米² (65 KV)，平均自由程 $A = Q^{-1}$ 就是临界厚度。Be 的 A 为 1900 埃，SiO₂ 为 1220 埃，Gr 为 195 埃，Pt 为 155 埃。

§ 1.3 无定形物体的象衬

前已看到，由物上一点进入物镜光阑孔中的强度取决于总散射截面 Q 和此点物的厚度 t 。物上每个原子对光阑面上径向强度分布的贡献由 (1-10) 式给出。若物有均匀的厚度 t ，则光阑面上强度分布为：

$$I(\beta) = \frac{I_0 N \bar{t}}{L^2} D(\beta)$$

物体各点的散射被 $Q \bar{t}$ 所确定。故这时无像衬。现在我们设想物膜上有一个厚 Δt ，面积为 ΔA 的凸起 (图 1.4 a)，凸起对散射花样强度的贡献为：

$$\Delta I = \frac{I_0 N}{L^2} (\Delta t \Delta A) D(\beta) \quad (1-14)$$

图 1.4 b 绘出了均匀厚度的膜和非均匀的有凸起的膜强度分布， $\Delta t \Delta A$ 体积的凸起的出现只略使强度增大但没有改变其分布。散射到物镜光阑 β_{0bj} 外的总强度，由于有附加的强度薄带而增大 (图 1.4 b)。散射截面 Q 没有变，但是凸起处散射到光阑外的附加散射被 $Q \Delta t$ 确定。凸起处以外的像点的强度为：

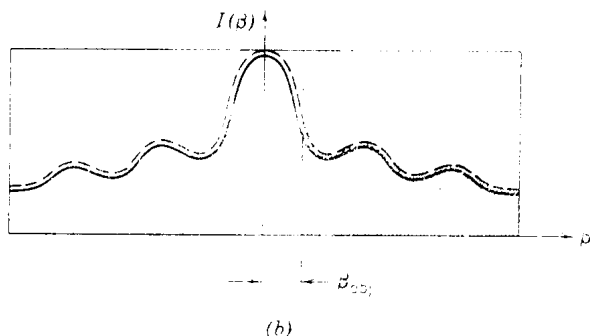
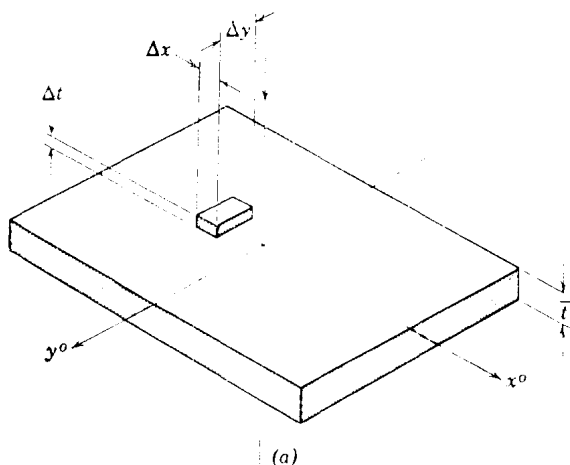


图 1.4 (a) 厚 t 的膜上体积为 $\Delta t \Delta A$ 的凸起 (b) 实线是厚 t 的膜的强度分布或微分散射截面，点线是由凸起产生的附加的散射截面。

$$\bar{I} = I_0 e^{-Q\bar{t}}$$

凸起处像点的强度为:

$$I_p = I_0 e^{-Q(\bar{t} + \Delta t)}$$

图 1.5 说明了沿通过凸起的一直线上强度分布, 在凸起处强度的变化为:

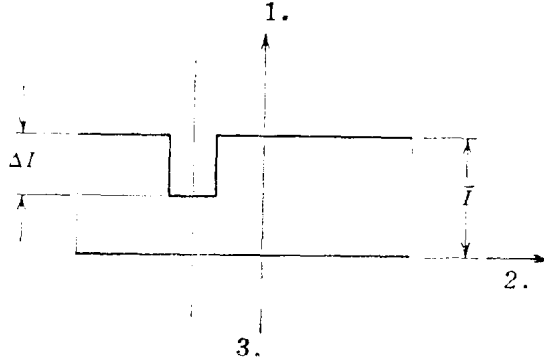


图 1.5 说明图 1.4 中带凸起的膜产生的象的强度分布。
图中 1. 象的强度, 2. 位置, 3. 凸起。

$$\Delta I = I_0 e^{-Q\bar{t}} (1 - e^{-Q\Delta t}) \quad (1-15 a)$$

故衬度的定义为 $\frac{\Delta I}{\bar{I}}$ 。或者说衬度是相对于背景的强度变化,

$$\text{衬度} \equiv \frac{\Delta I}{\bar{I}} = (1 - e^{-Q\Delta t}) \simeq Q\Delta t \quad Q\Delta t < 1 \quad (1-15 b)$$

在像上最小的可见衬度是不小于 5%。或许可小于 10%。那么, 像上能够观察到的厚度的最小变化 $(\Delta t)_{\min}$ 为

$$\begin{aligned} (\Delta t)_{\min} &= -\frac{1}{Q} \ln \left[1 - \left(\frac{\Delta I}{\bar{I}} \right)_{\min} \right] \\ &\simeq \frac{0.05}{Q} = \frac{0.05 M}{N_0 \sigma_{\text{原}} \rho} \quad \left(\text{当 } \frac{\Delta I}{\bar{I}} = 0.05 \text{ 时} \right) \end{aligned} \quad (1-15 c)$$

可见密度愈大, 总的原子散射截面愈大, 那么衬度对厚度变化的敏感性愈高。

若物膜上凸起被散射截面为 Q_p 的无定型粒子代替。则衬度为:

$$\frac{\Delta I}{\bar{I}} = (1 - e^{-Q_p \Delta t}) \simeq Q_p \Delta t \quad (1-15 d)$$

可观察到的粒子的最小厚度为:

$$(\Delta t)_{\min} \simeq \frac{0.05}{Q_p}$$

这种简单的单次散射近似指出, 支持膜上粒子产生的衬度与支持膜的厚度无关。但由于以下两个原因使这个结果不对了。即(1)厚的支持膜上双重或多重散射使粒子象上增加了一层电子雾, 而变的模糊(2)球差也导致类似的背景强度。它被减少但不能用减小物镜光阑的方法消除。所以前边讨论的衬度是适用于很薄的膜, 即仅有单次散射的情况。

图 1.6 a 说明近似于表面复型的情况。均匀厚度 $\bar{t}$ 的膜上有一个斜坡, 它与表面法线夹角为 γ 故斜坡的有效厚度为:

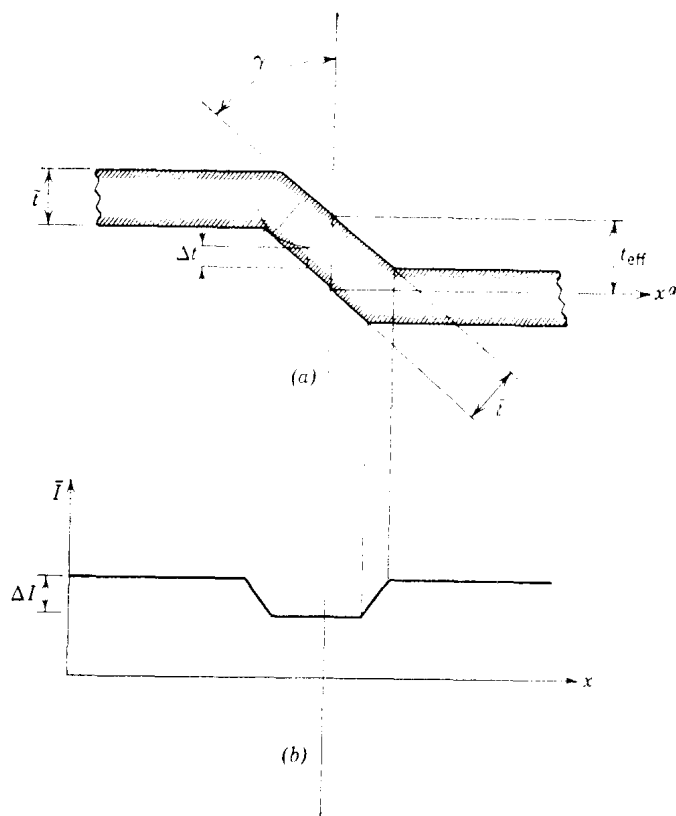


图 1.6 (a)具有与光轴成 γ 角的斜坡的膜的横断面(b)表明由于斜坡产生象的衬度的强度分布

$$t_{\text{有效}} = \frac{\bar{t}}{\cos \gamma}$$

故

$$\Delta t = \bar{t} \left(\frac{1}{\cos \gamma} - 1 \right)$$

衬度为:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta I}{\bar{I}} &= \left(1 - \exp \left[-Q\bar{t} \left(\frac{1}{\cos \gamma} - 1 \right) \right] \right) \\ &= \left(1 - e^{-\frac{Q\bar{t}}{\cos \gamma} \cdot eQ\bar{t}} \right) \end{aligned} \quad (1-15 e)$$

图 1.6 b 绘出了斜坡处的强度变化, 可发现的最小斜坡角 γ 为:

$$\cos \gamma|_{\min} \simeq \frac{N_0 \sigma \bar{t} \rho}{N_0 \sigma_{\text{原}} \bar{t} \rho + 0.05 M} \quad (1-15 f)$$

其中 M 是分子量, ρ 是密度。

上述的衬度考虑是限于入射电子束和光阑孔的中心都在光轴上, 只有散射花样中心部份被用来成像, 落在光阑孔外边的散射花样部份也包含着物体的信息。倘若物镜光阑移开光轴, 使中心以外的物体散射的电子成像, 这种方法产生的象叫暗场象, 把光阑移开光轴产生暗场象的方法不是好方法, 因为所用光束不再是平行轴光束, 故球差增加, 此外偏轴光束还引起象散增大。一般采用倾转照明系统使入射电子束被光束挡住, 所以进入光阑的光束更接近于对称于光轴, 图 1.7 绘出了暗物成像的物镜系统。

现在讨论暗物象衬度，假设散射花样的径向强度在光阑孔直径范围内是近于恒定的，并有平均值 $\overline{D(\beta_0)}$ ， β_0 是入射束的倾角，被物镜光阑所确定的立体角是：

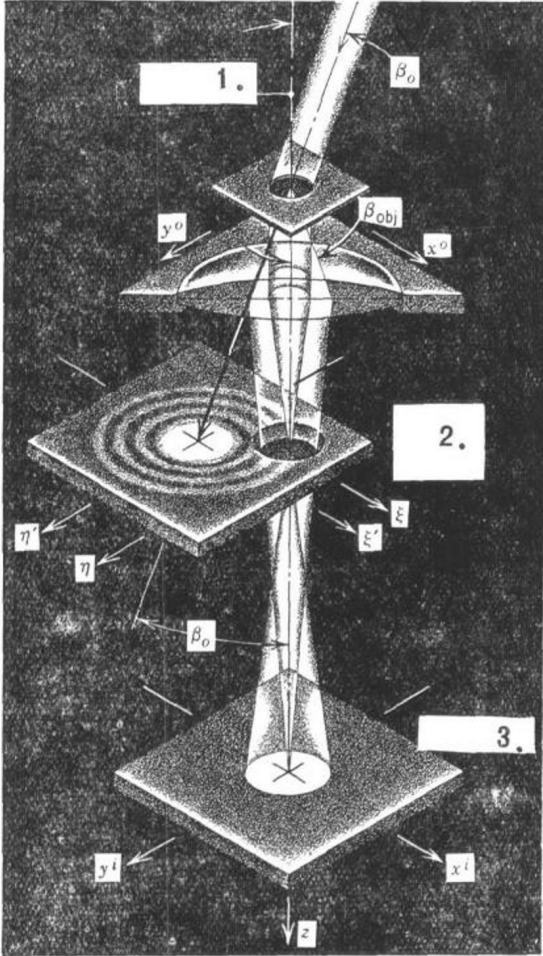


图 1.7 利用与物镜光轴成 β_0 角的倾斜照明形成暗场象的光路透视图。

图中 1. 光轴，2. 光阑面，3. 像平面。

$$\Omega_{\text{光阑}} \simeq \frac{\pi(\gamma_{\text{光阑}})^2}{L^2} = \pi\beta_{0bj}^2$$

$\gamma_{\text{光阑}}$ 是孔的半径， L 是物到光阑的距离。电子被物上原子散射到光阑中的电子分数为：

$$\frac{\Delta n}{I} \simeq \pi \overline{D(\beta_0)} \beta_{0bj}^2 \quad (1-16a)$$

在物上深 z 处入射到一个原子上的强度是 $I_0 e^{-Qz}$ ，所以被在深 z 处原子散射入光阑的电子分数为：

$$\frac{\Delta n}{I_0} \simeq \pi \overline{D(\beta_0)} \beta_{0bj}^2 e^{Qz} \quad (1-16b)$$

假设散射截面是可加的，那么在 z 和 $z+dz$ 间的薄片 Ndz 个原子的影响是使 $\Delta n N dz = dI$ 电子散射入光阑，故厚 t 的物散射的电子数是：

$$\begin{aligned} I &= \pi I_0 N \overline{D(\beta_0)} \beta_{0bj}^2 \int_0^t e^{Qz} dz \\ &= \pi I_0 N \left(\frac{\overline{D(\beta_0)}}{Q} \right) \beta_{0bj}^2 (e^{Qt} - 1) \\ &= \pi I_0 \left(\frac{\overline{D(\beta_0)}}{\sigma_{\text{原}}} \right) \beta_{0bj}^2 (e^{Qt} - 1) \quad (1-17) \end{aligned}$$

在此利用了 $Q = N\sigma_{\text{原}}$

对于总散射截面为 Q_p 和厚 δt 的粒子支持于散射截面为 $\bar{Q}$ 厚 $\bar{t}$ 的支持膜上时暗场衬度为：

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{\overline{D_p(\beta_0)} \bar{\sigma}}{\overline{D(\beta_0)} \bar{\sigma}_p} \left(\frac{e^{Q_p \delta t} - 1}{e^{\bar{Q} \bar{t}} - 1} \right) e^{-\bar{Q} \bar{t}} + e^{-Q_p \delta t} - 1$$

当 $Q_p \delta t$ 和 $\bar{Q} \bar{t}$ 比一小很多时，此式可简化为：

$$\frac{\Delta I}{I} \simeq \frac{\delta t}{\bar{t}} \frac{\overline{D_p(\beta_0)}}{\overline{D(\beta_0)}} \frac{N_p}{N} \quad (1-18)$$

N_p , N 分别是粒子和支持膜每立方厘米中的原子数。 $\overline{D_p(\beta_0)}$ 是粒子在整个光阑的平均微分截面， $\overline{D(\beta_0)}$ 是支持膜在整个光阑内的平均微分截面。假设 $\frac{\Delta I}{I} \sim 0.05$ ，那么暗场象能看到的最小厚度是：

$$\delta t_{\min} \simeq 0.05 \bar{t} \frac{\overline{D(\beta_0)}}{\overline{D_p(\beta_0)}} \frac{N}{N_p} \quad (1-19a)$$

与明场象相比

$$\delta t_{\min} \simeq \frac{0.05}{Q_p} = 0.05 \cdot I_p \quad (1-19b)$$

对于厚为 $100 \text{ \AA}$ 的炭支持膜上炭突起，当加速电压为 100 kV 时用明场象能发现的最小厚度约

为 $70\text{\AA}$ ，而用暗场象则为 $5\text{\AA}$ 。

§ 1.4 关于电子显微镜的焦深、景深

我们知道，当波长为 λ 时物体内相距 r 的两点引起的散射角 $\beta \approx \frac{\lambda}{r}$ 。由于物镜的球差和只有被光阑半角 β_{obj} 所限定的部份才能成象，故通过光阑并产生相位衬度的最短距离为：

$$r_{\min} \approx \frac{\lambda}{\beta_{obj}} \quad (1-20)$$

当 $\beta_{obj} \approx 3 \times 10^{-3}$ 弧度，电压为 100 kV 时 $\lambda \approx 0.037\text{\AA}$ ，故 $r_{\min} \approx 12\text{\AA}$ 。

电子显微镜的重要优点在于焦深和场深大。实际上样品有一定的厚度故在样品上只有一个平面与共轭焦平面相吻合，在此面上或下边的部份都略离开了焦平面，距共轭焦平面 D_f 处的物上的一点，当用无缺陷透镜成象时在象平面上成为一个圆盘（图 1.8）。由物上 P_0^o 的光线产生了聚焦在象上的 P_0^i 点。距共轭焦平面 D_f 的一点的的光线被聚焦到共轭象平面上的某一距离，与共轭象平面相交于 x^i 由几何关系得知：

$$D_f \approx \frac{x^i}{M \tan \beta} = \frac{x^o}{\tan \beta} \quad (1-21)$$

β 的最大值为 β_{obj} ，若 $x^o \approx \delta$ ， δ 是透镜的分辨率。则：

$$D_f \approx \frac{\delta}{\beta_{obj}} \quad (1-22)$$

当 $\delta \approx 10\text{\AA}$ ， $\beta_{obj} \approx 3 \times 10^{-3}$ 弧度，则场深为 $D_f \approx 3 \times 10^3\text{\AA}$ ，这与高分辨率光学显微镜的场深 0.8δ （与其分辨率近于相等）相比，电子显微镜要大 300 倍，这种相当大的场深使电子显微镜有立体感并使投影镜的最终象上有大的焦深。这是一个很重要的事情，因为它允许投影镜的放大率变化时很少影响到最终象的聚焦。所以最终的象在透镜和象平面之间很宽范围内变化距离时都可聚焦。这就使得象能聚焦在能倾动的荧光屏上并且能在距荧光屏几厘米的底片上得到清晰的象。

§ 1.5 投影后复型的衬度

用金属（如 Cr, Au, Ge）等投影为什么能够提高衬度呢？这可由图 1.9 说明，这只是一个斜坡投影的情况，其衬度可用式（1-15e）表示，其中 $\eta = 90^\circ - \gamma$ 由图上的几何关系可得知斜坡和平台间的衬度为：

$$\frac{\Delta I}{I} = 1 - \exp \left[-Q_s t_0 \frac{\sin(\eta + \eta_s)}{\sin \eta} \right] \cdot \exp Q_s t_0 \cos \eta_s \quad (1-23)$$

其中 Q_s 是投影材料散射到光阑外的总截面， t_0 是垂直于蒸发流方向的平面上沉积的厚度。它一般为 $\eta_s \sim 75^\circ$ 或 3:1 左右的投影角，投影金属层在平面上的投影长度为：

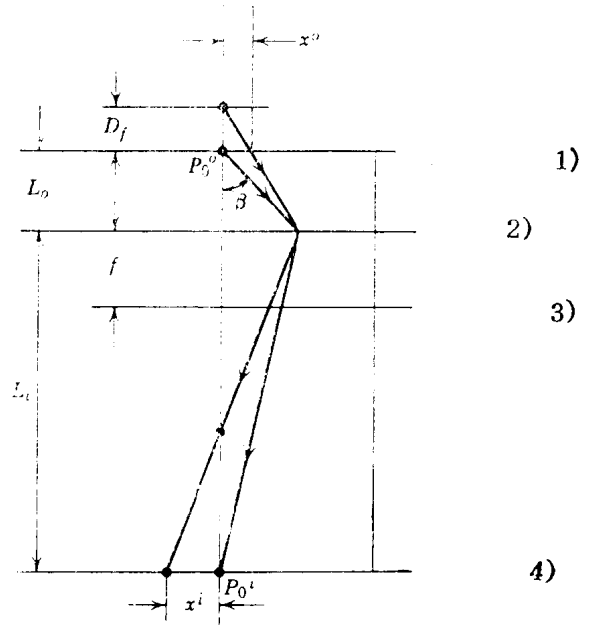


图 1.8 说明场深的几何关系的光路图

图中 1) 物的共轭焦平面 2) 透镜 3) 背焦面 4) 象的共轭焦平面

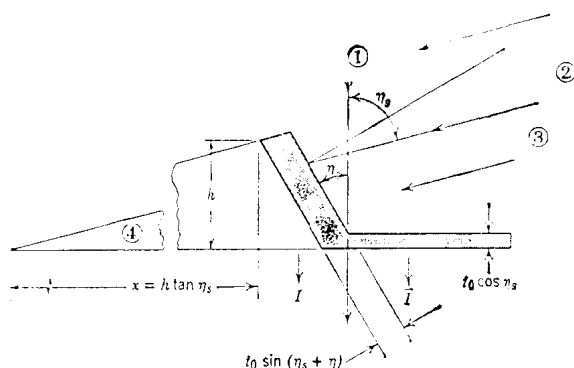


图 1.9 估计投影的衬度的几何关系, t_0 是垂直于蒸发流方向的平面上沉积层的厚度。

从入射电子束方向看斜坡的有效厚度为: $\frac{t_0 \sin (\eta_s + \eta)}{\sin \eta}$

图中① 光轴② 法线③ 蒸发入射原子流方向

$$x = \frac{h}{\cot \eta_s}$$

所以由测得象上的 x 和知道 η_s , 则 h 距离很容易测定。倘若投影层中的任何金属是很少的时, 那么其强度由炭复型的厚度来测定。投影层和相邻的水平部份之间的衬度由 (1-15 d) 式给出, 并简化为:

$$\frac{\Delta I}{\bar{I}} = Q_s t_0 \cos \eta_s \quad (1-24)$$

一些数据能说明投影的有效性, 用钽以 $\eta_s = 75^\circ$ 投影到炭复型膜上, 若当 $t_0 = 38$ 埃时 $t_0 \cos \eta_s$ 在水平部份为 10 埃, 当用 65 KV 加速电子, Q_s 值为 54×10^{-4} 埃⁻¹对炭而言 $Q \approx 8 \times 10^{-4}$ 厘米⁻¹, 投影边缘处由 (1-24) 式给出的衬度为 $\frac{\Delta I}{\bar{I}} \approx 0.54$ 或可能刚好可见, 若厚度增加一倍则这个衬度可以清楚地看到投影部份。利用 (1-23) 式和 (1-15 e) 式计算了 150 埃厚的炭复型未投影和投影的衬度。衬度是倾斜角 η 的函数。投影效应是很大的。例如, 未投影的可以看见的最小倾斜角是 48° , 而投影者为 86° 。用重金属投影能大大增高象的衬度。投影沉积层厚度加倍大约也使衬度加倍。因为散射截面随加速电压的增加而减少。所以衬度随电子能量的增加而减少。

很多样品在 40~60 KV 下观察衬度变化是最好的。因为非弹性散射的截面不导致有害的影响, 若是这样, 那么加速电压的增加应当相应地增加投影沉积层的厚度, 加速电压由 65 KV 增到 100 KV, 则散射截面应被 $\left(\frac{0.037}{0.046}\right)^2$ 乘或乘 0.65 左右, 那么对钽而言在 100 KV 下 $Q \approx 35 \times 10^{-4}$, 衬度大约减少约 65%。若加速电压由 65 KV 增至 100 KV, 则投影层厚度必须增加 65%。

投影材料的晶体大小或颗粒度是一个限制衬度的素因, 若颗粒度为 50 埃, 则可看到 100 埃的微小台阶。若透镜分辨率 ~ 50 埃, 则能够辨认出的最小面积约为 185 埃。

第二章 金属断口的观察

利用电子显微镜对金属断口的观察通常是在二种情况下进行的：一是金属构件在低于其材料的强度极限的应力下发生断裂，为了寻找断裂原因，避免类似现象发生，对断裂的表面和发生断裂的各种情况进行综合的研究；二是在正常金属研究中为了研究组织与材料性能的关系，特别是相与力学性能的关系，可以对断口表面上的析出相的分布、大小等进行观察。在上述的研究中电子显微镜是作为必要的工具之一。随着科学技术的发展，电子显微镜对金属断口的研究无论从广度或深度都有很大的进展，它已逐渐地构成一个专门的学科——电子断口学。

随着电子光学的发展，也给对金属断口的研究提供了有力的工具。特别应当指出的是扫描电子显微镜。应用扫描电子显微镜，可以对断口直接进行观察和分析，而毋需复型。它的分辨率目前一般可达到 $100 \text{ \AA}$ 左右，应用背反射和二次电子象可以看到断口的形貌和成分的差异，再加上分光仪可进行成分分析。所以，扫描电子显微镜是目前研究金属断口最完善的手段之一。然而，扫描电子显微镜毕竟还不是一种普及的仪器。同时，若应用二次复型，并采取适当的措施，一般可以得到清晰度较扫描电子显微镜高的金属断口照片。所以，目前利用透射式电子显微镜来研究断口还是主要的途径。

本章扼要地概述了利用透射式电子显微镜来观察金属断口的形貌。介绍一般金属断口样品的制备，金属断裂主要的形式和概念及其形貌特征。

§ 2.1 金属断口的清理和保护

当得到断口以后，应马上进行观察。但实际上往往由于时间和地点上的限制，不能马上给予观察，还由于断裂环境的污染使断口失去了新鲜，若没有及时地给予清理和保护，将给以后断口的观察带来不利的影响。因此，断口的清理和保护是相当重要的。

对于不同情况下的断口应进行不同方法的处理现分述如下：

1. 在大气中的新鲜断口，应立即放入干燥器内，或真空干燥器内而不必清洗，在许可的情况下给予抽真空。

2. 对于带有油污的断口，可首先用汽油洗去油泥，然后用丙酮、三氯甲烷、石油醚及苯等有机溶剂溶去含油的油污，最后用酒精清洗吹干。当浸没处理还不能去除油污时，可使用蒸汽及超声波。

3. 在腐蚀环境下发生断裂的断口，通常在断口上复有一层腐蚀产物，这层产物对于分析断裂原因是有用的，但对断口形貌的观察常常带来很大的麻烦。在这种情况下，需从综合分析的方法来考虑，一般是先把带有腐蚀产物的断口送到X光、电子探针或电子扫描去分析腐蚀产物，然后再把腐蚀产物去掉，进行电子显微镜的形貌观察。

去除腐蚀产物有时可采用电化学法或化学法。电化学方法去除腐蚀产物如表1所示。

利用化学方法清除腐蚀产物如表2所示。

经过上述处理的试样应马上放入稀的 Na_2CO_3 或 NaHCO_3 溶液中清洗，然后再用蒸馏水、酒精清洗吹干保存。

应当指出，上述的断口表面处理应在十分小心谨慎的情况下进行，因为它常常会使断口的表

表 2-1 清除腐蚀产物的电化学方法

电解液	H ₂ SO ₄ , 50% (重量)	缓蚀剂	有机缓蚀剂 (如若丁) 2 克/升
阳 极	碳 (石墨) 或铅	温 度	75°C
阴 极	试样 (断口)	时 间	3 分钟
阴极电流密度	20 安培/分米 ²		

表 2-2 清除腐蚀产物的化学方法

材 料	溶 液	时 间	温 度	备 注
铝和铝合金	70% HNO ₃	2~3 分	室 温	随后轻轻清洗 (毛笔)
	2% CrO ₃ , 5% H ₃ PO ₄ 溶液	10 分	79~85°C	随后轻轻清洗 (毛笔)
铜和铜合金	15~20% HCl	2~3 分	室 温	随后轻轻清洗 (毛笔)
	5~10% H ₂ SO ₄	2~3 分	室 温	随后轻轻清洗 (毛笔)
铅和铅合金	1% 醋酸	10 分	沸 腾	随后轻轻清洗 (毛笔)
	5% 醋酸铵	5 分	热	随后轻轻清洗 (毛笔)
	80 克/升 NaOH, 50 克/升 甘露糖醇, 0.62 克/升 硫酸肼	30 分, 或至清除为止	沸 腾	
铁 和 钢	20% NaOH, 200 克/升 锌粉	5 分	沸 腾	
	浓 HCl, 50 克/升 SnCl ₂ + 20 克/升 SbCl ₃	25 分	冷	溶液应搅拌
	含有 0.15% (体积) 有机缓蚀剂的 15% (体积) 的浓 H ₃ PO ₄	到清除为止	室 温	可去除氧化条件下钢表面形成的氧化皮
镁和镁合金	15% CrO ₃ , 1% AgCrO ₄ 溶液	15 分	沸 腾	
镍和镍合金	15~20% HCl	到清除为止	室 温	
	10% H ₂ SO ₄			
锡和锡和金	15% Na ₃ PO ₄	10 分	沸 腾	随后轻轻擦洗
锌	10% NH ₄ Cl	5 分	室 温	随后轻轻擦洗
	5% CrO ₃ , 1% AgNO ₃ 溶液	20 秒	沸 腾	
	饱和醋酸铵	到清除为止	室 温	
	100 克/升 NaCN	15 分	室 温	

面一些细节受到影响。在一般腐蚀情况不严重时则可采用干剥法——这同复型技术一样, 可以逐渐地把表面污物去掉。

§ 2.2 断口的电子显微镜样品制备

应用扫描电子显微镜或反射式电子显微镜观察断口时毋需制备样品, 只要取合适大小的断口试样直接放入观察就可, 因为这些都是利用快速电子或气体离子轰击断口使其产生次级电子成象的, 但对于透射式电子显微镜来说, 在通常 100 KV 情况下电子束只能透过大约 2000 Å 厚的试样。所以, 一般都要采用复型的方法来制备试样。常用的复型有一级复型和二级复型, 其制备方法的情况如下: (试样制备的一些细节可参阅一般电子显微镜复型试样制备资料)

2.2.1 一级复型:

一级复型是直接把断口试样需进行观察的部分 (无需观察的其余部分可覆盖掉) 直接置于真空

室中，在上面喷上一层无结构的薄膜，然后把膜与断口基体分离，对膜进行观察。这是一种负复型，这种复型具有较高的分辨率，它对确定断口上第二相质点特别有效(即萃取)。

碳是最常用的复型材料，碳经过真空蒸发后在断口上形成一层薄膜，这层薄膜除无结构外，而且在电子束的轰击下，也具有较高的稳定性。当合理地进行复型时可以获得较高的衬度和分辨率。一般利用碳复型可得到 $50 \text{ \AA}$ 的分辨率。但断口经过一次复型剥离后受到破坏而不能再使用。

喷后的断口试样利用小针把喷上的膜分成小格，然后进行电解分离或化学分离。在萃取时应该注意选择合适的溶液，以致于对第二相质点不腐蚀或相对基体材料有较少的腐蚀性。对于钢来说常用的是盐酸、硫酸、高氯酸之类的酒精溶液。当碳复型浮起后将其置于蒸馏水中进行漂洗；如果出现卷曲，可置入酒精中然后再一次置于蒸馏水中，即可展开。

在一级复型中也应用一氧化硅作为复型材料，它所能得到的分辨率为 $200 \text{ \AA}$ 左右。其蒸发沉积的方法与碳相似。

2.2.2. 二级复型

二级复型一般是先在断口上以压力制成表面的塑料复型，然后将此复型置于真空中进行碳沉积，再将塑料去除，把碳复型进行观察。二级复型也称正复型。其优点是不破坏断口，可利用一些蒸发金属来提高观察断口时的衬度。但它制备麻烦一些，同时分辨率相对一级复型来得低，一般在 $150 \text{ \AA}$ 左右。

在制备二级复型时第一次的塑料复型一般是应用醋酸纤维纸(即 AG 纸)。在应用这种膜时应尽可能选用最薄的膜，因为膜的厚薄直接影响到分辨率。但同时断口样品的制备中有一特殊的问题，即表面粗糙，使膜的厚度增加来提供足够的机械强度。这是一对矛盾，主要还是根据断口的粗糙度来选取适当厚度的膜。一般采用膜的厚度是 $0.025 \sim 0.125 \text{ mm}$ ($25 \sim 125 \mu$)。

另外，在制备断口样品时与通常电子显微镜制备的样品不同，应施加压力，用姆指施以压力一分钟，以使复膜与试样充分粘合。然后静置 $10 \sim 20$ 分钟待完全干燥，若膜与断口贴合的不好则膜与断口表面凹处的气泡赶不掉，同时还会带进种种假象。

把一级塑料复型置于真空中喷镀沉积时，应注意投影的角度。首先应把试样按断口的流线方向排列，然后再确定投影角度。一般投影角度在 $30 \sim 45^\circ$ ，具体角度要视断口的粗糙度而定，粗糙度大的角度要大一些。

除一级复型和二级复型外，在断口电子显微镜试样制备中还有应用断口表面自然的氧化膜来进行观察。这一方法只限于能形成基本上无结构的、并紧密地粘附着的氧化膜的金属和合金。如不锈钢以及诸如铬和钛等金属可用这一方法获得满意结果。从金属基体上取下氧化膜的方法与一级碳复型相同。若原来氧化膜太薄，则可借显出回火色的适当热处理加厚至 $250 \text{ \AA}$ 左右。

§ 2.3 断口样品的观察

断口样品的观察与一般样品有些不同。断口样品的观察最后应能对整个断裂过程有所了解。所以，为了做到这一点应强调指出样品的观察顺序是应按断裂过程的顺序排列的。这除了按投影方向观察外，显然宏观的排列也起着相当重要的作用。这对研究金属材料零件发生断裂的起始、发展是十分有用的。

在观察中另一个问题是放大倍数。每种复型方法都有其固有的分辨极限，因而有用放大率取决于人眼区分显微镜照片中两个物点的能力。超过这一点的额外放大可能使观察工作稍容易些，但却不会提供进一步的情报。由于正常人眼能区分间距为 0.2 毫米的两物，所以 100% 的分辨率可指出有用放大率为 $20,000$ 倍。由于断口粗糙度的影响，往往使试样的分辨能力下降。所以，