备案号：44964–2014

WW

中华人民共和国文物保护行业标准

WW/T 0055—2014

古代陶瓷科技信息提取规范
形貌结构分析方法

Technical specification for analyzing ancient ceramic – Morphology and structure analysis

2014-04-24发布　　2014-06-01实施

中华人民共和国国家文物局　　发 布

中华人民共和国文物保护行业标准
古代陶瓷科技信息提取规范　形貌结构分析方法
Technical specification for analyzing ancient ceramic – Morphology and structure analysis
WW/T 0055—2014
*
中华人民共和国国家文物局主编
文物出版社出版发行
（北京市东城区东直门内北小街2号楼）
http://www.wenwu.com
E-mail:web@wenwu.com
北京鹏润伟业印刷有限公司印刷
新　华　书　店　经　销
*
开本：880毫米×1230毫米　1/16
印张：1.25
2014年6月第1版　　2014年6月第1次印刷
统一书号：115010·1826　定价：12.00元

目　　次

前言…… III
1　范围 ……1
2　规范性引用文件 ……1
3　形貌结构分析方法选取原则 ……1
4　形貌结构检测方法与依据 ……1
　4.1　宏观形貌结构检测方法 ……1
　4.2　微观形貌结构检测方法 ……1
附录A（规范性附录）光学显微镜分析方法 ……2
附录B（规范性附录）扫描电子显微镜分析方法 ……6
附录C（规范性附录）透射电子显微镜分析方法 ……9
参考文献…… 15

前　言

《古代陶瓷科技信息提取规范》是系列标准，其中包括：

——古代陶瓷科技信息提取规范　方法与原则

——古代陶瓷科技信息提取规范　化学组成分析方法

——古代陶瓷科技信息提取规范　形貌结构分析方法

本标准为该系列标准之一。

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由中华人民共和国国家文物局提出。

本标准由全国文物保护标准化技术委员会（SAC/TC 289）归口。

本标准起草单位：中国科学院上海硅酸盐研究所。

本标准主要起草人：虞玲、曾毅、吴伟、许钫钫、阮美玲。

古代陶瓷科技信息提取规范　形貌结构分析方法

1　范围

本标准规定了古代陶瓷形貌结构分析方法的技术内容和要求等。

本标准适用于对古代陶瓷宏观和微观形貌结构的观察。

2　规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 15074—2008 电子探针定量分析方法通则

ISO 10934—1:2002 光学和光学仪器——显微镜方法的词汇——第一部分：光学显微镜（Optics and optical instruments – vocabulary for microscopy – Part 1: light microscopy）

ISO 10934—2:2007 光学和光学仪器——显微镜方法的词汇——第二部分：光学显微镜方法中的先进技术(Optics and optical instruments – vocabulary for microscopy – Part 2: Advanced techniques in light microscopy）

ASTM E 1570 计算机断层摄影(CT）检查的标准实施规范(Standard practice for computed tomographic (CT） examination）

ASTM E 2228 纺织纤维的显微镜检查指南（Standard guide for microscopic examination of textile fibers）

BS M 34 X光射线照相技术的准备工作和使用方法（Method of preparation and use of radiographic techniques）

3　形貌结构分析方法选取原则

古代陶瓷形貌结构的主要分析方法有光学显微镜法、扫描电子显微镜法、透射电子显微镜法、计算机断层摄影以及X射线透射法等。光学显微镜法、扫描电子显微镜法和透射电子显微镜法可用于古代陶瓷胎釉微观结构的分析，而计算机断层摄影、X射线透射法可用于无损分析古代陶瓷的整体结构及内部探伤等。

4　形貌结构检测方法与依据

4.1　宏观形貌结构检测方法

古代陶瓷宏观形貌结构检测方法包括：

a）计算机断层摄影，参见ASTM E 1570；

b）X射线透射法，参见BS M 34。

4.2　微观形貌结构检测方法

古代陶瓷微观形貌结构检测方法包括：

a）光学显微镜分析方法，见附录A；

b）扫描电子显微镜分析方法，见附录B；

c）透射电子显微镜分析方法，见附录C。

附　录　A
（规范性附录）
光学显微镜分析方法

A.1　范围

本方法提供了几种用可见光为照明源的光学显微镜，观察古代陶、瓷器显微结构的方法指导。通常适宜于观察1μm ~ 1mm大小的固体颗粒在显微镜下的结构状态，当选择其他照明与成像方式时，也可以观察几百纳米的颗粒。

A.2　方法提要

依据显微镜的成像理论与技术来确立观测方式的选择和步骤，依据晶体光学，光性矿物学，体视学等基础理论以及古代陶瓷显微结构分析研究的成果来确定定性观察和定量分析的基本内容。

方法观察的古代陶瓷来样必须制备成显微镜试片（光片，薄片，光薄片，超薄光薄片）。一般情况下，试片中的物相（含偶尔存在的颗粒）如能满足尺寸要求，都可以被观测到。

A.3　主要使用设备与附件

A.3.1　设备概述

使用的设备是几种光学显微镜。ISO 10934—1:2002 和ISO 10934—2:2007界定的术语适用于本部分。

A.3.2　透、反光偏光显微镜

透、反光偏光显微镜需有标准配置，可用于观察古代陶瓷显微结构中物相在偏振光束入射时显现的光性特征。

A.3.3　相衬显微镜

相衬显微镜在聚光镜前焦面上有环形光阑，在物镜后焦面上有相位板，可用于观察古代陶瓷瓷釉显微结构中物相折射率的变化。

A.3.4　暗场显微镜

暗场显微镜配置暗场聚光镜和暗场物镜，可用于观察古代陶瓷显微结构中那些在普通明场成像时看不见的散射（或衍射）微粒。

A.3.5　高温显微镜

高温显微镜必须配置小型加热炉体，高温样品台，温控装置，水冷却系统，长焦距物镜。使用温度一般不超过1500℃，可观测古代陶瓷瓷釉的受热行为特征。

A.3.6　万能显微镜

万能显微镜集成不同的显微镜照明技术，可对同一个观察视域中的同一个物相完成透光、反光、偏光、相衬、暗场条件下多项光性参数和形貌特征的观测。

A.4　样品和样品制备

A.4.1　采样

A.4.1.1　样品选取

用肉眼、放大镜或者实体显微镜观察古代陶瓷样品的全貌，确定宏观结构上有无差异。选择样品不同的部位，胎釉界面及宏观结构有差异的区域作为待观察样品，并使之进入显微镜试片的制备工序。

A.4.1.2 样品确定

样品尺寸和数量应具有代表性，能够满足分析测试要求。

A.4.2 样品制备

A.4.2.1 制备原则

按照显微镜观察的要求，待观察样品需经过切割、镶嵌、粗磨、细磨、抛光基本工序被制作成光片、光薄片和超薄光薄片。

A.4.2.2 光片

样品经过切割与粗磨后，外形尺寸规则。取观察面继续细磨和抛光，直至观察面如镜面那样光亮。若样品疏松或者尺寸过小，需首先采用镶嵌工序。光片仅适合在反光显微镜下观察。

A.4.2.3 光薄片

样品制成光片后，用树胶把样品抛光面固定在载玻片上（玻片厚度约1mm），继续磨、抛样品的另一面。通常，样品厚度约30μm，适合透光显微镜下观察。

A.4.2.4 超薄光薄片

样品制成光片后，用环氧树脂把样品抛光面固定在载玻片上，继续磨、抛样品的另一面。通常，样品厚度约7μm。超薄光薄片能有效避免高倍物镜因焦深浅而影响景深分辨的弱点，适合显微镜高倍下及透、反光照明下的观察。

A.4.2.5 一般薄片

从来样的胎、釉上直接刮取碎屑或粉粒作为待观察样品时，需把它们放置在载玻片上，并滴入已知折射率值的浸油，再加盖玻片（玻片厚度约0.2mm），仅适合透光照明下的观察。

A.5 古代陶瓷显微结构的观察

A.5.1 古代陶瓷胎、釉结构中的物相普查

A.5.1.1 古代陶瓷胎、釉结构中的物相普查原则

观察每个样品的显微镜试片，在分辨能力允许的范围下，收集结构中存在的每一物相并以其光性，形态特征归类。

A.5.1.2 透、反光显微镜下的观察

把光薄片/超薄光薄片置于透光、反光两用显微镜/偏光显微镜下观察，对后者仅使用起偏镜。步骤如下：

a）粗颗粒相的晶形发育程度，归类为自形晶、半自形晶、它形晶。

b）粗颗粒相表面的解理，归类为极完全解理、完全解理、不完全解理。

c）粗颗粒间微细团粒、粗颗粒的植物或动物微体化石的形貌特征，归类为特有形态。

d）提升物镜或降低载物台，观察物相与相邻介质间贝克线的移动，鉴别物相的正、负突起：

1）观察正、负突起时，准焦面必须正确，并适当缩小试场光阑降低视域亮度，使细弱的贝克线变得更清晰。

2）用超薄光薄片观察时，物相与折射率约1.57的环氧树脂相邻。

e）物相表面细小的包裹物、夹杂物、微裂纹、气孔归类为不同表面特征。

f）胎釉界面或釉层内有无析晶相，液相分层，分相层内的孤粒小滴。

A.5.1.3　相衬显微镜下的观察

使聚光镜前焦面处环形光阑与物镜后焦面处相板上的相环完全吻合，形成微差干涉照明。把瓷釉层或胎釉界面层的光薄片/超薄光薄片置于相衬显微镜下，观察微细析晶区、分相区、孤粒小滴的折射率变化。以形态和折射率高低归类。选用相衬物镜时，仔细辨认物镜符号，P为正相衬物镜，N为负相衬物镜。

A.5.1.4　暗场显微镜下的观察

把光薄片/超薄光薄片置于暗场显微镜下，观察胎、釉、胎釉界面层中那些直径小于入射光波长的散射粒子。粒子的散射光强度与粒子的大小，散射波长，折射率有关，可比较归类。

A.5.2　物相组成的定性观测

A.5.2.1　单偏光镜下的观测

步骤如下：

a）通过贝克线的移动来观测物相的折射率，见A.5.1.2.d。若用油浸法测定碎屑折射率可依照ASTM E 2228标准中的相关条款。

b）观察物相随转动载物台有无多色性，鉴别其均质，非均质性；非均质一轴晶，非均质二轴晶。

A.5.2.2　正交偏光镜下的观测

步骤如下：

a）旋转载物台360°，观察物相的消光现象及类型，以全消光区分均质相、非均质相；以平行、对称、斜交消光的特征区分物相。

b）白光照明，用厚度约30μm光薄片，仅在与光轴平行的非均质物相晶面上测定干涉色级序并查得光程差，通过计算得到物相特征参数双折射率(Δn）。超薄光薄片的厚度小于普通光薄片，干涉色级序一般在一级之内。测定干涉色级序和光程差常用舍尔一列维色谱表，一般适合厚度30μm的光薄片。尽量寻找与光轴平行的晶面（见A.5.2.3c），有时也用倾角较小的晶面代替。

c）测定延长符号来鉴别物相择优生长的方向与光轴的长轴方向或短轴方向平行。

d）观察由两个或两个以上的单晶体呈一定角度连生的双晶现象，以鉴别胎中有此特征的物相。

A.5.2.3　锥光镜下的观测

在正交偏光镜下，选用高倍物镜，推入聚光镜和勃氏镜，形成锥光光路，观测物相的光轴干涉图，确定物相所属晶族和晶系。步骤如下：

a）寻找级序为一级黑或灰黑干涉色晶面，观察与光轴垂直或小角度斜交切面的干涉图变化，测定物相属于一或二轴晶，正或负光性。

b）寻找级序为一级灰白干涉色晶面，观察垂直两光轴夹角为锐角切面的二轴晶干涉图并测定正、负光性。

c）寻找级序为最高干涉色晶面，观察平行光轴切面干涉图的变化，鉴别晶面是否平行光轴。

A.5.3　物相组成分布和颗粒大小分布的观测

在万能显微镜下（有多种照明技术），观测物相组成分布和颗粒大小的分布。步骤如下：

a）观测前，把刻有1mm大小的显微直尺（10μm/小格）标准试片放置在载物台上，在不同倍数的物镜下，用目镜内网格标尺或者直尺测量放大倍数。

b）根据物相普查和定性的结果，确定需要做分布观测的物相种类，确定观测区域的大小及个数。

c）在每个视域内对每种物相做计数统计并测量颗粒大小，得出各种物相的平均体积百分数，每种

物相的计数随观测视域的分布；各种物相的平均颗粒尺寸，物相计数随颗粒尺寸的分布。

A.5.4 瓷釉高温受热行为特征观察

A.5.4.1 试样制备

A.5.4.1.1 瓷釉与胎的分离方法视釉层的厚度，可以通过切割、磨、抛去除胎的部分，也可以采用刮取的方法。

A.5.4.1.2 按MHO-2型高温显微镜使用要求，把分离后的瓷釉用设备提供的制样模具制成直径3mm，高度3mm的圆柱。仅测流动温度点时，也可用形状不规则的碎粒。

A.5.4.2 测定受热变化温度

A.5.4.2.1 把圆柱放在耐高温基片上，送入高温显微镜的加热炉体内，平均升温速度为5℃/min ~ 6℃/min, 也可根据需要设置。

A.5.4.2.2 在升温过程中，用有网格测量标尺的目镜观测圆柱正视平面图像的变化，图像两个顶角变圆为变形温度（TDP）点；图像高度等于宽度的二分之一为半球温度（THP）点；图像高度下降到大约两个网格的高度为流动温度（TFP）点。

A.5.4.2.3 物体在加热过程中的变形温度（TDP），半球温度（THP）和流动温度（TFP）可以被用来表征古瓷釉的高温受热行为特征。这些表征参数分别对应于烧制工艺中瓷釉的变形温度，熔融或烧成温度，流动温度。烧成温度范围为：$\Delta T = TFP - THP$。

A.6 结果记录

A.6.1 利用仪器随带的照相装置，用计算机记录和存储古代陶瓷显微结构的主要观察结果，提供拍摄条件。

A.6.2 书面分析报告应包括观察时间、实验条件、观测内容和结果。

附　录　B
（规范性附录）
扫描电子显微镜分析方法

B.1　范围

本方法适用于用扫描电镜（带X射线能谱仪附件）或者电子探针仪对古代陶瓷残片胎、釉的表面和断面形貌观察和微区组成的定性、定量分析。

B.2　仪器和设备

B.2.1　扫描电镜（带X射线能谱仪）或电子探针仪

B.2.2　真空镀膜仪

B.3　试样制备

B.3.1　古代陶瓷釉表面形貌观察

根据分析目的选取古代陶瓷残片釉表面存在明显特征的部位，切割成最大长度小于20mm的试样。

B.3.2　古代陶瓷胎、釉断面形貌观察和微区化学组成的定性、定量分析

选取具有代表性的残片，将残片新鲜断面朝上，用热镶或者冷镶的办法将古代陶瓷残片镶嵌在树脂中。然后进行抛磨和抛光，直至在300倍相显微镜下无明显划痕。

B.3.3　试样后处理及镀膜

步骤如下：

a）无论是残片表面或者抛光后断面进行分析时，所有试样均需采用无水酒精或丙酮进行超声清洗，去掉表面外来污染物；

b）进行形貌观察时，通常在试样表面喷镀一层厚度约为20nm～50nm的Au或者Pt膜，以增加样品表面导电性和电子发射率；

c）进行胎和釉化学组成的定性、定量分析时，通常需在抛光后的表面或断面蒸镀一层厚度约为20nm～50nm的碳膜，以增加样品表面导电性同时又不影响定量结果的准确性。

B.4　实验条件选择

B.4.1　仪器状态

仪器状态良好，束流稳定、电子束合轴良好。

B.4.2　元素定性、定量分析

B.4.2.1　分析方法和参数

根据待测古代陶瓷试样中所含元素和分析要求可以采用能谱或者波谱进行分析，分析时应进行标准样品、线系、分光晶体、加速电压、电子束束流、束斑直径和测量时间的选择。

B.4.2.2　选择标样

进行能谱或者波谱定量分析时，应该尽量选用标样进行定量分析。主要选用含K、Na、Mg、Al、Si等元素的硅酸盐矿物和玻璃作为标准样品；选用标样尽量避免有其他元素干扰被测元素谱线。

B.4.2.3　推荐采用的线系

分析步骤如下：

a）被分析元素原子序数<32时，采用K线系；

b）被分析元素原子序数32≤Z≤72时，采用L线系；

c）被分析元素原子序数>72时，采用M线系；

d）按照常规分析线系，如有谱线重叠时，可依次选用K_α，L_α，M_α，K_β，L_β，M_β等其他线系分析。

B.4.2.4　加速电压的选择

定量分析时，加速电压应选择试样中被检测主要元素分析线的临界激发电压的2～3倍，针对古代陶瓷的特点通常采用15kV～20kV；二次电子像和背散射电子像形貌观察时，通常也选用15kV～20kV的加速电压。

B.4.2.5　电子束束流的选择

采用波谱分析时，电子束束流通常选用1×10^{-8}A～1×10^{-7}A；采用能谱分析时，电子束束流通常选用0.5×10^{-9}A～2×10^{-9}A；二次电子像形貌观察时，电子束束流一般选择1×10^{-9}A；背散射电子像观察时，电子束束流一般选择5×10^{-9}A。

B.4.2.6　电子束直径的选择

对在电子束轰击下稳定的釉、胎试样，定性和定量分析时电子束直径通常选择20μm；形貌观察时尽量选择细的电子束直径（如1μm）。

B.4.2.7　波谱分析的参数选择

采用波谱进行定量分析时，按被检测元素的X射线线系选择相应的分光晶体。

B.5　分析步骤

B.5.1　仪器状态的检查

开机1h后，按照GB/T 15074—2008中6.1的要求核定仪器的稳定性。至少应保证在每个分析点的测量时间内电子束的束流值稳定不变。

B.5.2　装入试样

安装试样时应保证试样表面与入射电子束垂直；检查试样电流是否达到理想值，如偏小，表明试样的薄膜厚度太薄或者导电性不好。

B.5.3　形貌观察

通过聚焦和像散调节，获得清晰的二次电子像或背散射电子像。

B.5.4　定性分析

用波谱或能谱对待测试样进行定性分析，以确定待测试样中的元素组成。

B.5.5　定量分析

B.5.5.1　根据定性分析结果，依次测量标样和试样中的元素的特征X射线强度和背景强度，进行元素成分定量分析。

B.5.5.2　由于目前能谱和波谱的修正计算由计算机自动进行，许多修正，例如，X射线死时间修正、背景校正、干扰校正、基质效应等的修正均无需手工进行，但必须考虑这些因素的存在和可能的影响。

B.5.5.3　每一个给出定量值的元素，其定量值必须大于绝对误差（即2σ），小于绝对误差的定量值只能作为参考值。因为这些值实际上已小于当时测量条件下的探测极限。

B.6 结果记录

能谱或波谱定量分析结果的报告应至少包括以下信息：

a）分析报告的唯一编号；

b）分析报告的页码；

c）实验室名称与地址；

d）送样人姓名和地址；

e）分析报告的日期与名称；

f）样品的接收日期；

g）样品编号及特征描述；

h）分析所依据的标准方法；

i）表面和断面形貌观察；

j）分析测量结果和必要的误差说明；

k）分析仪器及其工作条件、所用的标样和修正方法。

附　录　C
（规范性附录）
透射电子显微镜分析方法

C.1　范围

本方法规定了古代陶瓷的透射电子显微镜分析方法，适用于古代陶瓷样品显微组织的观察以及相关晶体学信息的获取。

C.2　透射电子显微镜分析方法

C.2.1　方法提要

透射电子显微镜成像的决定因素是薄试样对入射电子的散射，包括弹性散射和非弹性散射两个过程。古代陶瓷薄试样（包括萃取复型、碎屑和超薄片样品）成像时，未经散射的电子构成背景，而像衬度则取决于薄试样各部分对电子的不同散射特性。采用不同的实验条件可以得到不同的衬度像，包括衍射衬度、质厚衬度和相位衬度。

透射电子显微镜不仅能显示样品显微组织的形貌，而且可以利用电子衍射同时获得样品晶体学信息。透射电子显微镜的基本实验方法包括成像方式、衍射方式，以及电子能量损失谱分析和X射线能谱分析。

C.2.2　成像方式

电子束通过薄试样进入物镜，在其像面形成第一电子像，中间镜将该像放大，成像在自己的像面上，投影镜再将中间镜的像放大，在荧光屏上形成最终图像，其放大倍率M为各成像透镜放大倍率的乘积。

C.2.3　衍射方式

如果薄试样是晶体（包括多晶），它的电子衍射花样呈现在物镜后焦面上，改变中间镜电流，使其在物镜后焦面成像，该面上的电子衍射花样经中间镜和投影镜放大，在荧光屏上获得电子衍射花样的放大像。

C.2.4　电子能量损失谱

电子束与薄试样发生非弹性碰撞，损失部分能量，用于原子内壳层电子的激发电离及带间电子跃迁等物理过程，损失了特征能量的电子经过电子能量损失谱仪(EELS）后，按其电子能量损失大小进行分散，获得电子能量损失谱。分析不同谱区，可获得与薄试样厚度、化学成分、电子结构、价态、化学键和配位情况等有关的信息。

C.2.5　X射线能谱

高能电子入射薄试样后使原子内壳层电子被激发电离，而后原子在回复基态的过程中产生特征X射线，其携带样品的化学成分信息。X射线能谱仪(EDS）收集来自薄试样的特征X射线，经放大送入多道分析器，按其不同的特征能量分散，并记录相应的强度，展示X射线能谱。根据谱峰的特征能量定性识别样品所含元素；利用峰强进行元素的半定量或定量计算。

C.3　透射电子显微镜分析的薄试样制备

C.3.1　薄试样制备基本要求

古代陶瓷样品比较复杂，包括釉和胎体等多个层次，针对不同部分的透射电子显微镜观察可采取不同的制样方法，常用的制样方法包括：萃取复型、碎屑法以及超薄片制样法三种。对于薄试样的基本要求应在真空中和高能电子束轰击下不挥发或变形，化学上和物理上稳定，无放射性和腐蚀性。制备好的薄试样应足够薄，其直径不大于3mm。

C.3.2 萃取复型

萃取复型是利用一种薄膜，把经过深侵蚀的古陶瓷样品表面一些第二相粒子粘附下来。这样由于这些粒子是从复型薄膜与样品表面分离时抽取下来的，它们在复型薄膜上的分布仍保持不变，因此可以利用萃取复型来观察分析古代陶瓷样品中第二相粒子的形状、大小、分布和它们的物相。具体制样方法如下：

a）用体积百分数约4%的HF溶液浸蚀表面约5min，使第二相粒子凸出试样表面。然后在表面滴上一滴丙酮（或醋酸甲酯），再贴上一小块醋酸纤维薄膜（简称A・C纸，厚度约30μm～80μm），静置片刻后，在工作台灯灯泡下烘烤15min左右使之干燥；

b）小心揭下该塑料复型薄膜，剪去周围多余的部分，将复制面朝上平整地贴在衬有纸片的胶纸上。然后将其放在真空镀膜仪中，蒸发沉积一层较厚的碳膜（20nm以上）；

c）将复合复型薄膜剪成略小于透射电子显微镜用标准铜网的小方块，另外在一个小玻璃片上均匀平整地涂上一层石蜡，将小方块蒸碳一面贴在烘热的石蜡表面，待玻璃片冷却、石蜡凝固后，放置在丙酮或醋酸甲酯溶液内，水浴加热至高于石蜡的熔点（约42℃）、低于丙酮（或醋酸甲酯）的沸点温度，保温15min～20min。此时，第一级塑料复型薄膜和石蜡溶解，第二级碳复型薄膜将漂浮在溶液中；

d）用网布在溶液中捞取碳复型薄膜，先后在丙酮和蒸馏水中漂洗，此时依靠水的表面张力使碳复型薄膜平展并漂浮在水表面，再用透射电子显微镜使用的标准铜网把碳复型薄膜从溶液中捞起，干燥后即可供电镜观察。

C.3.3 碎屑法

用不锈钢研钵将所要观察的样品磨成碎屑，碎屑的尺寸要小于电子束能穿透的厚度，一般不大于200 nm。将样品碎屑超声分散并放置在透射电子显微镜样品台专用铜网（上面覆盖支持膜或微筛膜）上静置干燥，即可供透射电子显微镜观察。这种方法简单方便，主要用于古代陶瓷样品中分相的观察。

C.3.4 超薄片制样

此方法为陶瓷样品的常规制样方法，包括对块体样品的切割、研磨和抛光，制成直径为3mm、厚度约几十微米的圆片，然后用离子减薄技术对样品进行氩离子束轰击减薄直至圆片中心穿孔，此时穿孔附近区域非常薄，约200nm以下。因古代陶瓷样品通常为绝缘体，故还需在减薄了的样品上蒸镀一层很薄的碳膜或金属薄层。此制样方法保留了样品原始的组成和结构，但因薄区面积有限，只适合局域的微结构分析。

C.4 仪器

C.4.1 仪器结构

C.4.1.1 照明系统

由电子枪和聚光镜组成。电子枪提供小尺寸的稳定电子源，发射高亮度电子束，包括钨灯丝、LaB_6灯丝或场发射灯丝。聚光镜将电子束会聚，照射到样品上。

C.4.1.2　样品室和成像系统

照明系统下面是样品室，样品位置在物镜的物焦面附近。待分析的薄试样放在样品座上并固定，可在规定范围内移动和倾转。成像系统由物镜、中间镜和投影镜组成，形成样品的像或电子衍射花样，并逐级放大呈现在荧光屏上。

C.4.1.3　观察和记录系统

投影镜下面是观察室，通过窗口可观察到荧光屏上的图像及衍射花样，荧光屏下方放置照相底片或CCD相机，荧光屏竖起即可曝光记录图像及衍射花样。

C.4.1.4　其他系统和附件

包括真空系统、电源系统、安全保护系统和水冷系统。有的还备有扫描附件、微衍射或会聚衍射装置、电子能量损失谱仪和X射线能谱仪等。

C.4.2　技术指标

透射电子显微镜仪器的指标见表C.1。

表C.1　透射电子显微镜仪器指标

加速电压kV	≥200	≥100
分辨率（nm）线分辨率 点分辨率	优于0.204 优于0.23	优于0.25 优于0.3
放大倍率误差 %	≤ ± 10	≤ ± 10
图像畸变量 %	≤ ± 5	≤ ± 5
真空度Pa	优于1×10^{-4}	优于7×10^{-4}
样品污染率nm/min	≤0.03	≤0.03
样品漂移率nm/min	≤6.0	≤6.0
X射线漏剂量μGy/h	≤2.5	≤2.5

C.4.3　环境条件

C.4.3.1　环境温度：20℃ ± 5℃。

C.4.3.2　相对湿度不超过70%。

C.4.3.3　供电电源：220V ± 10V、50Hz ± 0.5Hz。

C.4.3.4　具有独立地线，接地电阻不超过4Ω。

C.4.3.5　周围杂散磁场不超过5×10^{-7}T。

C.4.3.6　地基振动不超过5μm（频率为5Hz ~ 20Hz时）。

C.4.3.7　冷却水压力不低于5×10^{4}Pa，流量适当，水温低于25℃。

C.5　分析步骤

C.5.1　开机

依次开稳压电源、冷却水系统和主机电源开关，待真空度达到要求后，进入以下步骤。

C.5.2　检测前准备

C.5.2.1　合轴调整

加高压（非场发射透射电子显微镜还需加灯丝电流），当荧光屏上出现光斑后，对照明系统和成像系统合轴，调节电流中心或电压中心。

C.5.2.2　像散校正

采用已知试样，例如：微筛，在高放大倍率下观察孔洞，交替调节物镜聚集和消像散器，当物镜欠、过焦时在孔的边缘获得均匀、清晰的菲涅耳(Fresnel）条纹图像。更细致的像散校正采用高倍率（约400K）下对薄试样非晶区域成像并进行实时傅立叶变换，调节消像散器，使傅立叶变换的图案由椭圆形变成圆形。

C.5.2.3　放大倍率校正

在5万倍以下的放大倍率使用条纹间距50nm的光栅复型（2000条/mm）校正；更高的放大倍率用已知晶面间距的薄晶体样品（如金多晶薄膜或单晶硅薄样等）进行校正。拍摄不同放大倍率的照片，通过计算得到校正曲线。

C.5.2.4　相机常数校正

相机常数为衍射仪相机长度L与入射电子束波长λ之积。由于透射电子显微镜相机长度不确定性，需要利用金多晶薄膜进行校正。

C.5.2.5　磁转角校正

在选区衍射方式向成像方式转换时，中间镜激磁条件的变化，使图像和衍射花样相对薄试样晶体实际取向发生不同的角度转动。若图像磁转角为Φ_i，衍射花样磁转角为Φ_d，则图像相对衍射花样的磁转角为$\Phi=\Phi_i-\Phi_d$。通常利用外形特征直接反映其晶体取向的MoO_3薄晶校正磁转角。这样只需将衍射花样所表示的晶体取向校正Φ值，即可表示晶体的实际取向。

C.5.2.6　样品高度调整

在做放大倍率校正和选区衍射或成像分析时，为减少误差，需用侧插样品台的“Z高度”旋钮调节薄试样或标样高度，使在物镜电流处于电镜设定的最佳值的情况下试样聚焦清晰，这样做也可使样品膜面与侧插样品台的X倾转轴重合，以实现等高倾转。

C.5.3　工作条件的选择

C.5.3.1　加速电压

对于萃取复型薄试样或含玻璃相较多的薄试样，为了增加图像衬度，可选用低于200kV的加速电压；其它样品，为了达到高的空间分辨率，应选用尽量高的加速电压。

C.5.3.2　薄试样安装

薄试样安装在专用样品杯或样品杆上，可根据观察和测定的项目不同，选用单倾、普通双倾或双倾铍台样品杆，也可使用特殊功能的样品杆，如拉伸、加热或冷却样品杆。

C.5.4　观察与测定

C.5.4.1　质厚衬度像

薄试样中质量厚度大的区域对入射电子散射强，致使通过物镜光阑孔参与成像的电子数少，相应在荧光屏或底片上形成较暗的区域，形成质厚衬度。对于古代陶瓷薄试样，重金属析出相会呈现质厚衬度。通过质厚衬度像，可观察析出相的形貌特征，如形状和尺寸等。

C.5.4.2　选区电子衍射和微衍射

通常利用选区电子衍射提供薄试样某个微区的晶体学信息，在成像方式时，推入位于物镜像面上的选区光阑，对薄试样欲产生衍射的微区进行选择并限制其大小，精确调节光阑面与物镜像面相重合，而后转到衍射方式，拉出物镜光阑，在荧光屏上即可获得反映薄试样微区晶体学特征的电子衍射

花样。

选区电子衍射，由于物镜的球差和图像聚焦误差的影响，使选区尺寸受到限制，对于高分辨型透射电子显微镜，最小选区直径约为1μm。为获得更小的选区，采用微衍射技术。实验时调节纳米束，电子束束斑直径减小到100 nm ~ 1 nm，薄试样上参与衍射的微区范围由束斑直径所限定。

对所获得的电子衍射花样进行测量，根据拍摄时的相机常数，确定各衍射斑或环所对应的晶面间距。结合所测样品的晶体学数据，对衍射花样进行标定，确定晶面指数及晶带轴方向，从而可以确定所测区域的相组成、晶体取向以及点阵参数等晶体学信息。电子衍射适合于古代陶瓷样品中结晶相的分析。

C.5.4.3 衍射衬度明场像和暗场像

通常衍射衬度明、暗场成像分析总是与选区电子衍射相结合来确定物相的显微形态，包括形状、尺寸、结晶性以及取向等。如果用物镜光阑挡住衍射束，只让透射束穿过光阑孔成像，称为衍射衬度明场像。如果用物镜光阑只允许某一束衍射束穿过光阑孔成像，称为衍射衬度暗场像，显然，薄试样上对该衍射束有贡献的区域或物相在暗场像上呈现亮的衬度。利用特定的衍射束作衍射衬度中心暗场像或弱束暗场像可确定薄试样中晶粒的取向分布，研究结构缺陷，分析复杂衍射图等。衍射衬度像适合于古代陶瓷中微晶及分相的观察与分析。

C.5.4.4 高分辨像

可给出薄试样中原子尺度的细节，直接观察物质的原子排列，从而研究微晶结构、晶体缺陷和界面结构等。

高分辨成像利用透射电子显微镜的高分辨率、高放大倍率的特点，选用大孔径物镜光阑，让样品的透射束和周围的一个或多个衍射束通过，发生相互干涉，形成相位衬度像，其分为晶格条纹像及反映样品单胞结构的结构像（又称原子像）两种。

通常在透射模式下，由于不可避免的透镜球差影响，高分辨像对物镜欠焦及薄试样厚度等十分敏感，须拍摄一系列不同欠焦条件下的图像，并与计算机模拟和计算的图像进行比对，才能对实验图像给出科学的解释。而扫描透射（STEM）模式下获得的高分辨像直接反映了样品的结构。

C.5.4.5 扫描透射图像

在常规透射电子显微镜设备上增加一个扫描附件，形成扫描透射电子显微镜。利用磁透镜将电子束聚焦成束斑直径只有0.1nm ~ 1nm的电子探针，对薄试样进行快速逐点扫描，薄试样下方的探测器收集穿透样品的电子波信号，可以是透射电子束或弹性散射电子束，经放大后，在荧光屏上显示STEM的明场像或暗场像。若探头收集的是散射角在50mrad ~ 150mrad之间的电子束信号，形成的图像称为高角环状暗场像(HAADF），其衬度对原子序数非常敏感，因此也称为Z衬度像，反映了薄试样中轻重元素的分布。STEM与EDS或EELS结合，可进行成分的点、线、面分析等。

C.5.4.6 会聚束电子衍射

电子束以具有足够大的会聚角入射薄试样，其透射束和衍射束分别扩展成一个个圆盘，盘内有确定的强度分布，最终可获得会聚束电子衍射图。能精确地调整微晶取向、测定晶体对称性、薄晶微区点阵参数和薄晶厚度，提供晶体结构的三维信息。

为实现大会聚角、小束斑直径的入射电子束，透射电子显微镜在结构或操作上采取措施，其本质是在薄试样上方形成一个强的会聚磁场，例如使用会聚束衍射附件及物镜上方加装第三聚光镜等。

C.5.4.7 谱学分析

透射电子显微镜可以安装一些具有特殊分析功能的附件，常用的有X射线能谱(EDS）及电子能量

损失谱(EELS）。EDS实验操作时，为避免特征X射线的吸收（尤其对于较轻的元素）、同时尽量获取可比的数据，应选择薄试样中较平整的薄区，且要确保（通过倾斜样品）该分析区域与EDS探头之间无遮挡物。调节微小束斑，覆盖所要分析的薄试样区域，退出物镜光阑，收集EDS谱。配合透射电子显微镜中的扫描附件，可给出单个元素在薄试样中的分布。

EELS实验中可采用成像模式或衍射模式来收集电子能量损失谱，分别收集低能损失区(0V ~ 100V）和高能损失区的谱图，前者给出原子外壳的电子结构、样品体或表面等离子团以及样品厚度等信息；后者给出原子内壳层的电子结构信息。

两种谱学的分析手段适合于古代陶瓷样品中元素分布的定性和定量分析。

C.5.5 检测后仪器的检查和关机

取出样品，退出物镜光阑和选区光阑，聚光镜散焦。根据不同类型的透射电子显微镜进入关机或待机状态。

C.6 结果记录

C.6.1 透射电子显微镜图像通常以照片或CCD电子图像形式提供，按照质厚衬度、衍射衬度和相位衬度成像理论予以解释。

C.6.2 电子衍射花样，按照电子衍射基本理论进行标定和分析，确定晶体结构或晶体学取向关系。

C.6.3 提供样品微区化学成分的定性或定量分析结果，以及相关化学及物理信息。

参 考 文 献

[1] GB/T 15617 硅酸盐矿物的电子探针分析方法
[2] JY/T 011—1996 透射电子显微镜方法通则

WW/T 0055 — 2014

统一书号：115010・1826
定价：12.00元