

# Cu-Zn-Al 合金中马氏体和 贝氏体浮突的原子力显微镜研究<sup>①</sup>

杨志刚 方鸿生 王家军 李春明 薄祥正 杨业元 郑燕康

(清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

**摘要** 首次采用原子力显微镜(AFM)对 Cu-Zn-Al 合金中的马氏体浮突和贝氏体浮突进行了定量观测。在此基础上, 将 AFM 的测量结果与马氏体相变表象理论(PTMC)进行了对比, 发现马氏体浮突角与 PTMC 理论相符合, 而贝氏体浮突角与 PTMC 理论不符合, 说明贝氏体相变机制与马氏体不同, 不可能是切变机制; 同时发现贝氏体浮突是一组贝氏体亚单元所造成的浮突组成的浮突群。

**关键词** 表面浮突 马氏体 贝氏体 原子力显微镜

五十年代, Garwood<sup>[1]</sup>首次在 Cu 基合金中发现了贝氏体相变, 并将这一相变由传统的黑色合金引入到有色合金中。由于有色合金中的贝氏体组成相简单, 并且固溶体类型为置换式, 故更有利于研究贝氏体相变的本质, 受到相变工作者的高度重视。同钢中贝氏体相变一样, 在这一领域也有扩散和切变两大对立的学派; 两个学派在贝氏体相变的初生态、层错、动力学、热力学、晶体学等诸方面展开争论, 焦点之一就是相变浮突。柯俊和 Cotrell<sup>[2]</sup>最早用高温显微镜观察到钢中贝氏体片缓慢长大时表面出现浮突现象, 由于该浮突类型与马氏体的浮突类型相同, 故认为贝氏体与马氏体一样由切变形成, 其长大速度受碳的扩散影响。Wayman 等<sup>[3]</sup>在 Cu-Zn 合金中也发现了  $\alpha$  贝氏体的浮突现象, 并认为它基本上与马氏体相同, 故认为  $\alpha$  相变是非扩散过程。Bhadeshia<sup>[4]</sup>、Christian<sup>[5]</sup>、Hehemann<sup>[6]</sup> 等人也支持柯俊等的观点。但 Aaronson 等认为<sup>[7]</sup>, 仅以浮突来定义贝氏体为切变过程是不完全的, 并指出 Au-CuII、 $\gamma$ AlAg<sub>2</sub> 和  $\alpha$ Cu-Zn 等贝氏体相变过程虽然产生浮突效应, 但明显存在着长程

有序度的变化或成分变化, 所以不可能是切变机制形成的, 因此不能仅以浮突效应来定义相变类型。马氏体相变的表象理论(PTMC)<sup>[8, 9]</sup>能对马氏体浮突效应进行成功的理论解释, PTMC 理论在预测 Au-Cd、In-Tl、Fe-Ni-C 等合金中马氏体的惯习面和内部孪晶等方面获得了很大的成功<sup>[10]</sup>; 但是由于实验手段(光学显微镜)的限制, 对表面浮突的实验验证工作进行得较少, 尤其是定量测量则更加困难。扫描隧道显微镜和原子力显微镜的出现为表面浮突的研究提供了一种新的试验手段。

扫描隧道显微镜 (STM)<sup>[11, 12]</sup>和原子力显微镜 (AFM)<sup>[13]</sup>是八十年代研制成功的新型表面分析仪器, 虽其诞生至今只有十年的历史, 但已在物理、化学、生物等领域获得了广泛应用。与扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM) 及场离子显微镜 (FIM) 相比, STM 具有结构简单、分辨率高、样品制备方便等特点。STM 和 AFM 横向分辨率可超过 0.1 nm, 纵向分辨率可达 0.01 nm, 因而 AFM 和 STM 适用于观察样品表面的真实微观结构。方鸿生等<sup>[14]</sup>用 STM 研究了钢中贝氏体和马氏体浮突

① 国家自然科学基金资助项目 收稿日期: 1995-04-17, 修回日期: 1995-06-05 杨志刚, 28岁, 讲师(博士)

的精细结构, Yamamoto 等<sup>[15-17]</sup>用 STM 和 AFM 研究了 Cu-Zn-Al、陶瓷和 Fe-Ni-C 中的相变浮突现象。本文首次用 AFM 研究了 Cu-Zn-Al 合金中马氏体和贝氏体相变所伴随的表面浮突现象, 定量测量了浮突切变角, 并与马氏体表象理论(PTMC)进行了对比。

## 1 试验材料和试验方法

实验采用 Cu-28.26 Zn-3.25 Al-0.09 Re (质量分数)的合金, 经 850℃ 退火, 热轧, 冷轧至 0.7 mm 厚。再经 750℃, 5 min 固溶处理后淬入室温水中, 用 10% (容积浓度)磷酸水溶液电解抛光后, 液氮冷却至出现马氏体浮突。若样品电解抛光后, 在真空热处理炉中 350℃ 等温约 20 min, 则得到  $\beta'$  基体上分布着大量  $\alpha'$  贝氏体的组织, 并产生浮突。透射电镜试样经双面离子减薄, 采用 H-800 透射电镜进行观察, 工作电压 200 kV。

所有浮突样品不经腐蚀, 用光学显微镜和扫描电镜进行观察以后, 再进行 AFM 观察。AFM 实验使用美国 Digital Instruments Inc. 的 Nanoscope III 扫描探针显微镜, 采用恒力接触模式, 针尖材料为氮化硅。AFM 的工作原理见图 1。将力敏感微悬臂的一端固定, 另一端装以微小坚固的针尖; 扫描时针尖与样品表面轻轻接触, 通过电子反馈控制针尖原子和样品表面原子间的极微弱力(纳牛顿量级)恒定不变, 则带有针尖的微悬臂将随样品表面起伏而垂直运动, 用激光检测出微悬臂对应于扫描各点的位移值, 就可获得样品表面形貌信息<sup>[18]</sup>。

## 2 试验结果及分析

### 2.1 光学金相观察和透射电镜观察结果

图 2 是 Cu-Zn-Al 合金马氏体浮突在偏振光显微镜下的照片, 图中字母 M 所示为典型的“Z”字型马氏体, 其宽度大约为 20  $\mu\text{m}$ , 马氏体不贯穿晶界; 在一个晶粒内, 马氏体之间有明显的晶体学位向关系; 两片间呈锐角, 显示出自协调的特征。贝氏体在偏振光显微镜下的照片见图 3, 图中白亮的钝角 V 型片(字母 B)即为贝氏体所造成的浮突。每个贝氏体片的长度约为 20  $\mu\text{m}$ , 宽度约为 2  $\mu\text{m}$ , 贝氏体明显比马氏体尺寸要小, 而且贝氏体多以惯习面的两个变态成对形成。

Cu-Zn-Al 合金马氏体和贝氏体的透射电镜组织见图 4。透射电镜虽然也有很高的横向分辨率, 但由于利用透射电子成像, 纵向分辨能力很低, 不适用于浮突的研究(复型法可以定性研究)<sup>[19]</sup>。在 TEM 下清晰地显示出马氏体的层错亚结构衬度, 表明在其形成过程中发生了切变, 而在贝氏体中, 虽然也发现了层错, 但此条件下的贝氏体为已长大的贝氏体, 有人发现初生贝氏体无层错亚结构, 长大的贝氏体内部才出现层错亚结构<sup>[20]</sup>, 这可能是因为贝氏体相变时发生了体积变化所致。在相变初期, 由于转变量小, 贝氏体可通过自身与基体

图 1 原子力显微镜工作原理示意图

图 2 Cu-Zn-Al 马氏体浮突的偏振光显微图像

之间的相互协调(如弹性变形和错配位错)松弛这种应变,但当相变进行到一定程度、贝氏体与基体间的应变累积达到某一临界值后,贝氏体仅靠自身的弹性变形及与基体的协调变形已无法松弛内部的应变,这部分能量就可转化为层错能,以层错的方式将应变松弛,而不意味着发生了切变<sup>[21]</sup>。

但是无论普通光学显微镜和 TEM 都不能定量测量浮突的高度。浮突的定量测量通常采用干涉显微镜通过干涉条纹的变化或者通过划痕法间接测量,精度有限,而且图像不直观,远不能满足研究工作的需要。

## 2.2 AFM 观测结果

在 AFM 下 Cu-Zn-Al 合金马氏体浮突的形貌图像见图 5。图 5(a) 中有 A、B、C 三组不同取向马氏体,代表了马氏体惯习面的三种变态。马氏体组相互间以一定位向(锐角)交叉排列,相互协调以减低应变能。仔细观察可以看到,每组马氏体浮突由三到四片单独的马氏体组成,每根马氏体的宽度约为 5~ 8  $\mu\text{m}$ , 每组马氏体宽度为 20~ 30  $\mu\text{m}$ , 其高度 0.6~ 1.2  $\mu\text{m}$ , 其宽度与光镜下所见到的结果一致。但光镜下不易分辨出每一马氏体组内部的单片马氏体,这是因为在光镜下虽然每一片马氏体的宽度可以分辨,但两片马氏体之间的高度差很小,为 0.2~ 0.4  $\mu\text{m}$ (如图 5(b) 中箭头所示),受光镜纵向分辨率的限制,很难分辨。所以,在光镜下所见到的较宽的马氏体浮突,在 AFM 下则显示出实际上是一组马氏体浮突组成的浮突组。Wayman 等<sup>[3]</sup>,在 Cu-Zn 合金中观察到的马氏体浮突宽度为 5~ 25  $\mu\text{m}$ ,与本文的结果相近,而其中较大尺寸的马氏体也很可能正是由多个马氏体片组成的一组浮突。

进一步的提高放大倍数观察马氏体组 A,得到图 6。利用 AFM 所独具的优异的纵向分辨率,定量测量马氏体浮突的高度变化曲线见图 6(b)。可见单独一片马氏体(箭头所示)的浮突为典型的 N 型(一边高一边低),符合 IPS 浮突的特点,而马氏体组的浮突实际是多片相距很近的马氏体背靠背形核<sup>[22]</sup>的结果,在图

图 3 Cu-Zn-Al 贝氏体浮突的偏振光显微图像(均未经腐蚀)

图 4 Cu-Zn-Al 马氏体(a)和贝氏体(b)的透射电镜组织

图5 试验合金马氏体浮突的 AFM 图像

(a) 一二维形貌图;

(b) 一马氏体浮突的高度起伏曲线(如(a)中斜直线所示)

5(c)中的高度曲线上可明显看出马氏体组 B 内的各片马氏体交界处的锯齿状。多片马氏体背靠背形核,也导致了马氏体浮突整体形状的变化。单独的马氏体片浮突为 N 型(一边高一边低),而背靠背形核的马氏体片的浮突变成了倒 V 型,其示意图见图 7。

在 AFM 下 Cu-Zn-Al 合金贝氏体浮突的形貌(见图 8)。与光镜下观察的结果相近,图中可见贝氏体浮突在尺寸上明显小于马氏体,其宽度为 2~ 3 μm,其高度 0.2~ 0.3 μm;图中还可以看到有一条刻痕横穿过贝氏体时发生轻微转折(箭头所示)。从形态上看,贝氏体与马氏体浮突也完全不同,贝氏体浮突与基体界面很不平齐,起伏平缓,内部结构复杂。在图 8 (b)的形貌曲线上,贝氏体浮突两侧隆起的高度相近,与马氏体浮突一侧高一侧低的 N 型浮

图6 图5中马氏体浮突 A 的高位 AFM 图像

(a) 一二维形貌图;

(b) 一马氏体浮突的高度起伏曲线(如(a)中斜直线所示)

图7 马氏体浮突的理论模型

(a) 一单独一片马氏体 N 型 IPS 浮突;

(b) 一背靠背形核的两片马氏体造成的倒 V 型浮突

突有所差别。在贝氏体浮突起伏曲线上还可以看到许多小的胞状起伏,说明贝氏体浮突内部还有亚结构,其宽度约为  $0.5\ \mu\text{m}$ ,我们认为这是贝氏体内部的亚单元所造成的浮突。这与 STM 对 Cu-Zn-Al 贝氏体浸蚀后的组织进行观察的结果<sup>[23]</sup>相对应。方鸿生等<sup>[23]</sup>首次报导了 Cu-Zn-Al 中贝氏体的亚单元,其大小分布在  $800\ \text{nm} \times 600\ \text{nm}$  到  $60\ \text{nm} \times 60\ \text{nm}$  之间,但此结构是贝氏体受浸蚀后的形貌。由于贝氏体受浸蚀后的形貌不仅与组织特征有关,而且也与组织内的各种结构缺陷有关,缺陷处也易受浸蚀而降低高度,因此在形貌图上不能排除各种组织缺陷的影响。本文在未经浸蚀的自由表面上也发现了贝氏体亚单元,有力地证明了有色合金中亚单元的客观存在。可以认为,贝氏体浮突实际上是贝氏体片条内部的多个亚单元所导致的小浮突所组成的浮突群。

### 3 PTMC 理论的试验验证及相变机制的讨论

本文 Cu-Zn-Al 合金中的高温母相基体为  $\beta$ , 在快速淬火过程中,要经历一有序化转变 ( $\beta \rightarrow \beta'$ ), 得到低温有序  $\beta'$  相基体,其结构为 CsCl 型的体心立方 (*bcc*); 当温度降低到  $M_s$  温度以下时,  $\beta'$  基体转化为马氏体,其结构近似为面心正交 (*fcc*) 超点阵,具有  $9R(18R)$  长周期层错。参考有关的工作可知<sup>[24]</sup>,本试验材料中的  $\beta'$  相基体,晶体常数  $a_0 = 0.29\ \text{nm}$ ; 马氏体晶体常数  $a = 0.4412\ \text{nm}$ ,  $b = 0.2678\ \text{nm}$ ,  $c = 1.919\ \text{nm}$ 。如果合金经高温固溶淬火后再在中温区等温或固溶后直接在中温区等温,便发生贝氏体相变,产生片状  $\alpha_i$ 。与钢中的贝氏体相类似,  $\alpha_i$  形成时也出现表面浮突。一般认为, Cu-Zn 系合金中  $\alpha_i$  贝氏体的原子结构与马氏体相同,为  $9R$  型;  $\alpha_i$  与母相之间的位向关系和马氏体与母相之间的位向也相近<sup>[25]</sup>,其惯习面  $(0.1057, 0.6368, 0.7637)_\beta$ , 仅偏离马氏体的惯习面  $(2, 11, 12)_\beta$  约  $3^\circ$ <sup>[26]</sup>,可认为与马氏体的相同。

文献[8]、[10]的 PTMC 理论基于不变平面应变的事实认为,马氏体相变时所发生的整个宏观应变包括: Bain 应变获得新相点阵; 不变点阵切变,在不改变点阵的基础上使马氏体微区变形保证惯习面不应变; 以及新相的刚性转动保证惯习面不转动。并利用晶体学的矩阵式处理,提出  $F = RBS$  ( $F$ —形状改变矩阵,  $B$ —Bain 应变矩阵,  $S$ —简单切变,  $R$ —刚性转动)。在一系列数学运算之后,根据母相和新相的点阵类型及点阵常数,就可以预测马氏体惯习面、内部亚结构和表面浮突的切变角等。在立方 (CsCl 结构) 转变为正交马氏体时, Bain 应变的三个主轴应变分别为<sup>[10]</sup>:  $\eta_1 = b/(\sqrt{2}a_0)$ ,  $\eta_2 = c/(\sqrt{2}a_0)$ ,  $\eta_3 = a/a_0$ , ( $a_0$  为母相晶格常数,  $a, b, c$  为马氏体晶格常数)

PTMC 理论在 Cu-Zn-Al 合金中马氏体的

图8 Cu-Zn-Al 合金贝氏体浮突的 AFM 图像

(a) — 二维形貌图;

(b) — 沿贝氏体浮突的高度起伏曲线(如(a)中斜直线所示)

惯习面的预测上已经获得了很好的结果<sup>[25-26]</sup>。按 PTMC 理论, 以层错切变111(121)作为不变点阵形变, 得到惯习面随正方度  $c/a$  及相对体积的不同而改变。当  $c/a$  在 1.00 和 0.90 之间,  $V$  在 1.00 和 1.02 之间, 则计算的不变平面应变的惯习面为  $(1, 5.185, 5.252)_\beta$ , 接近  $(2, 11, 12)_\beta$ , 与实测值相近。但是, 由于实验手段的限制, 无法准确定量测量浮突的高度, PTMC 理论对于浮突切变角度的预测的验证工作进行得较少。采用测量预制划痕在浮突处的位移的方法时, 只有当不变平面应变的切变方向与样品表面平行才能测出其浮突角; 当切变方向与样品表面垂直时, 划痕只有垂直于样品表面方向的位移, 则不能测出浮突角。所以 Wayman 等<sup>[3]</sup>测出的 Cu-Zn 合金马氏体浮突角度分布在  $0 \sim 11.5^\circ$  之间, 而按 PTMC 理论计算的马氏体相变(考虑 0.98 的正方度)的浮突角度为  $12.4^\circ$ 。AFM 在高度方向上的优异的分辨本领为解决这一问题提供了条件, 它可以完全真实地测定浮突在高度方向和水平方向上的形貌变化, 所以可准确测量浮突的切变角, 不必再利用预制刻痕了。当惯习面与样品表面垂直时, 浮突面与样品表面的夹角即为切变角。测量结果见表1。

表1 马氏体和贝氏体的浮突角的 PTMC 计算值与测量值( $^\circ$ )

	Cu-Zn-Al (本文结果)	Fe-C <sup>[7]</sup>	Ti-Cr <sup>[7]</sup>
马氏体	14.3(图6)	15- 25	6
贝氏体	2.0- 3.2(图8)	8- 11	2- 2.5
PTMC 理论值	12.4	/	/

从本文的测量结果看, 马氏体浮突的切变角与 PTMC 理论的结果很接近, 说明马氏体相变浮突为不变平面应变型, PTMC 理论对此合金中的马氏体相变是适用的, 即马氏体相变完全是一个切变转变过程; 但贝氏体浮突的切变角则与 PTMC 理论相差较大, 远远小于理论预测值。这说明尽管 Cu-Zn-Al 合金中贝氏体与马氏体相比, 惯习面相近、与母相的位向关系相近、通过浮突的预制划痕位移相似、内

部亚结构也相同<sup>[3]</sup>, 但是, 由于浮突形态和切变角度上的明显差别, 仍然不能认定贝氏体与马氏体一样也是切变机制形成的。事实上, Aaronson 等<sup>[7]</sup>已经发现贝氏体的帐篷型浮突角度大约为马氏体 IPS 浮突的一半。本文试对此解释如下: IPS 浮突隆起的两侧一侧为马氏体, 另一侧为协调变形带动的母相基体, 见图7; 而贝氏体的帐篷型浮突的两侧都是贝氏体, 见图8(b)。若认为贝氏体相变是扩散控制机制, 则贝氏体浮突的产生在很大程度上是相变过程体积变化造成的结果。假定贝氏体和马氏体的单胞体积相同, 则贝氏体浮突隆起的角度为马氏体的一半就可以达到相同的体积变化, 所以贝氏体浮突的切变角一般为马氏体浮突的一半左右, 与 Aaronson 等<sup>[7]</sup>的实验结果相一致。在本试验合金中贝氏体浮突的切变角度却只有马氏体的  $1/6$  左右, 这可能与此合金贝氏体相变过程是个体积减小的过程, 而 F-C 等合金中的贝氏体相变是体积膨胀过程有关。

## 4 结论

本文通过原子力显微镜对 Cu-Zn-Al 合金中马氏体浮突和贝氏体的定量观测, 结合光学显微镜的观察结果, 获得了以下结论:

(1) 在 AFM 下观察到了马氏体和贝氏体浮突的三维真实形貌, 测量了马氏体和贝氏体的浮突切变角和高度。

(2) 马氏体浮突的切变角度与 PTMC 理论值符合较好。说明 PTMC 理论及其所反映的切变相变晶体学在此试验合金中是适用的。

(3) 发现马氏体浮突通常是由几片马氏体浮突所组成的浮突组, 从而影响了浮突的形态由单独马氏体的 N 型变化到倒 V 型。

(4) 贝氏体浮突切变角远远小于马氏体, 不符合 PTMC 理论。说明贝氏体相变过程与马氏体不同, 不可能是按 PTMC 理论所反映的切变过程进行。并尝试对贝氏体和马氏体浮突角度的差别给出了解释。

(5) 贝氏体浮突是亚单元浮突造成的浮突

群,证实了 Cu-Zn-Al 贝氏体亚单元客观存在。

### 参考文献

- 1 Garwood R D. J Inst. Metals, 1954- 1955, 83: 64.
- 2 Ko T, Cottrell S A. J Iron Steel Inst, 1952, 172: 307.
- 3 Cornelis I, Wayman C M. Acta Met, 1974, 22(3): 291-311.
- 4 Bhadeshia H K D H, Edmonds D C. Metall Trans, 1979, 10A: 895.
- 5 Christian J W. Decomp of Aus by Diffusional processes. NY: Interscience 1962, 371.
- 6 Hehemann R F. Phase Transformations Metals Park. OH: ASM, 1970, 397.
- 7 Hall M G, Aaronson H I. Metall and Mat Trans, 1994, 25A(9): 1923- 1931.
- 8 Wechsler M S, Lieberman D S, Read T A. J Metals, 1953: 1503- 1515.
- 9 Bowles J S, Mackenzie J K. Acta Met, 1954, 2: 129.
- 10 Lieberman D S, Wechsler M S, Read T A. J Appl Phys. 1955, 26: 473- 484.
- 11 Binnig G, Rohrer H, Gerber Ch, Weibel E. Phys Rev Let, 1982, 49: 57.
- 12 Binnig G, Rohrer H, Gerber Ch, Weibel E. Surface Science, 1983, 126: 236.
- 13 Binnig G, Quate C F, Gerber Ch, Weibel E. Phys Re Let, 1986, 126: 930.
- 14 Fang H S, Yang Z G, Wang J J, Zheng Y K, Feng Q L. In: proceeding of Microstructures LCS'94. 1994, Tokyo, 43- 46.
- 15 Yamamoto M, Fujisawa T, Saburi T, Kurumizawa T, Kusao K. Surf Sci, 1992, 266: 289- 293.
- 16 Yamamoto M, Fujisawa T, Saburi T, Hayakawa M, Oka M, Kurumizawa T, Kusao K. Ultramicroscopy, 1992, 42: 1422- 1427.
- 17 Yamamoto M, Nishikawa K, Noda Y, Saburi T, Hayakawa M, Oka M, Kurumizawa T. J Vac Sci Technol, 1994, 12B(3): 1813- 1816.
- 18 白春礼. 扫描隧道显微术及其应用. 上海: 上海科学技术出版社, 1992: 92.
- 19 刘文西, 黄孝瑛, 陈玉如. 材料结构电子显微分析. 天津: 天津大学出版社, 1989, 67.
- 20 方鸿生, 李春明, 王家军. 金属学报, 1993, 29(9): A383.
- 21 Honeycombe R W K. Metall Trans, 1976, 7A: 915
- 22 Srinivasan G R, Waymann C M. The Mechanism of Phase Transformations in crystalline Solids. London: Institute of Metal, 1969, 30.
- 23 方鸿生, 李春明, 王家军, 杨志刚等. 中国科学, 1994 (A), 24(8): 892.
- 24 Saburi T, Wayman C M. Acta Met, 1979, 27: 979- 995.
- 25 Greninger A B, Mooradian V G. Trans AIME, 1938, 128: 337.
- 26 Srinivasan G R, Hepworth M T. Acta Metall, 1971, 19: 1121.

## SURFACE RELIEF OF MARTENSITE AND BAINITE TRANSFORMATION IN Cu-Zn-Al ALLOY WITH ATOMIC FORCE MICROSCOPY

Yang Zhigang, Fang Hongsheng, Wang Jiajun, Li chunming,

Bao Xiangzheng, Yang Yeyuan, Zheng Yankang

*Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*

**ABSTRACT** Surface reliefs accompanying martensite and bainite transformation in Cu-Zn-Al alloy have been investigated with atomic force microscopy (AFM) quantitatively. The phenomenal theory of martensite crystallography (PTMC) was applied to examine the surface relief angle obtained by AFM and agreeable results of martensite are available, however, the results of bainite are different from PTMC, indicating a non-shear mechanism of bainite. Also, the inner structure of surface relief with martensite and bainite were investigated.

**Key words** surface relief martensite bainite AFM

(编辑 吴家泉)