

Cu-Zn-Al 合金贝氏体及马氏体表面浮突的 扫描隧道显微镜研究^①

薄祥正 方鸿生 杨志刚 王家军
(清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

摘 要 首次用扫描隧道显微镜(STM)观察了 Cu-Zn-Al 合金的贝氏体和马氏体表面浮突, 发现贝氏体浮突是由许多亚单元组成的浮突群, 单个亚单元浮突呈“V”型, 不同于马氏体相变不变平面应变的“N”型浮突, 从而说明贝氏体不可能切变形成。同时在实验结果的基础上, 提出了贝氏体激发形核-台阶生长的形成机制。

关键词 贝氏体 表面浮突 亚单元 激发形核 台阶

自从五十年代 Garwood^[1] 首次在 Cu-Zn 合金中发现贝氏体相变以来, 人们对有色合金中的贝氏体进行了广泛的研究, 但是切变学派与扩散学派在许多基本观点上还存在分歧, 主要点之一是表面浮突。1952 年, 柯俊和 Cottrell 等^[2] 首次用高温显微镜观察到钢中的贝氏体浮突现象, 并认为贝氏体同马氏体一样由切变形成。Garwood^[1] 用光学显微镜观察了 Cu-Zn 合金的贝氏体浮突, Wayman 等^[3] 观察了 Cu-Zn 合金中马氏体和贝氏体浮突, 发现贝氏体浮突与马氏体的一样, 都为“N”型浮突, 属不变平面应变型(IPS), 切变角约 11~13°, 符合马氏体唯象理论(PTMC), 因此认为贝氏体 α_1 是由切变形成的。但是由于所观察的贝氏体片非常细小, 而且光学显微镜的分辨率较低, 因此, 有必要进一步深入研究 Cu 基合金的贝氏体浮突。Flewitt 和 Towner^[14] 发现 Cu-Zn 合金中扩散控制的相变产物 α 形成时伴随有“V”型浮突, Aaronson 等^[4-6] 观察到 Fe-C、Al-Ag 等合金的贝氏体浮突是“V”型, 不同于马氏体“N”型浮突, 不符合 PTMC 理论。但 Srinivasan 和 Wayman^[7] 认为“V”型浮突可通过两片片条

“背靠背”切变而成。因此, 深入研究贝氏体浮突的精细形态对于进一步明确贝氏体相变机制是十分重要的。

扫描隧道显微镜(STM)^[8, 9] 是八十年代研制成功的新型表面分析仪器, 虽诞生仅十年的历史, 但已在物理、化学、生物、材料等领域获得了广泛的应用。与扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)相比, STM 具有结构简单、分辨率高、样品制备简便等特点。尤其是其纵向分辨率可达 0.01 nm, 非常适合于观察相变的表面浮突。方鸿生等^[10] 用 STM 研究了钢中贝氏体和马氏体浮突, Yamamoto 等^[11-13] 用 STM 和 AFM 研究了 Cu-Al-Ni、陶瓷和 Fe-Ni-C 中的马氏体相变的浮突现象。本文试图用 STM 研究 Cu-Zn-Al 合金中贝氏体浮突的精细结构, 并与其马氏体浮突相比较, 进一步阐述贝氏体相变机制。

1 实验材料和实验方法

实验采用 Cu-28.26Zr-3.25Al-0.09Re(%)

① 国家自然科学基金资助项目 收稿日期: 1995-08-03; 修回日期: 1995-12-07
薄祥正, 男, 26 岁, 博士研究生

合金(记为 M2)和 Cu27.1Zr3.6Al 合金(记为 M3)。合金使用高频感应炉在石墨坩埚中冶炼,浇铸成锭,800℃扩散退火 12 h,然后 850℃保温 30 min,热轧成 1.5 mm 厚的板材。合金 M2 和 M3 经 800℃固溶 5 min,水淬,机械磨制抛光,然后用 70% 的 H_3PO_4 水溶液电解抛光,得到母相 β 组织。合金 M2 用液氮冷却,产生马氏体浮突。合金 M3 在真空度为 10^{-3} Pa 的真空炉中 350℃等温 30 min,产生分布于基体 β 上的贝氏体浮突。所有浮突样品不经腐蚀,用光学显微镜和扫描电镜观察后,进行 STM 的观察。STM 观察是在大气、常温环境下进行的,样品表面覆盖一层甘油以防氧化。STM 采用恒电流模式,扫描偏压 500 mV,隧道电流 1.03 nA。扫描所用针尖是钨丝在 NaOH 溶液中经电解腐蚀制成的。

2 实验结果

2.1 光学金相观察结果

图 1 是合金的贝氏体浮突在偏振光显微镜下的照片。图中白亮的钝角“V”型片条即为在样品表面形成浮突的贝氏体,每个贝氏体片的长度约为 5~20 μm ,宽为 0.2~3 μm 。如此小的贝氏体片条用光学显微镜观察或扫描电镜(SEM)不可能发现其更精细的结构,而 STM 则为此提供了可能。

2.2 STM 的观测结果

2.2.1 马氏体浮突的 STM 观察

STM 下 Cu-Zr-Al 合金的马氏体浮突形貌见图 2。图 2(a) 中是马氏体浮突的一个片条,片条宽约 0.5 mm。图 2(b) 是此片条的三维立体形貌。由图 2(c) 的高度起伏曲线可知,浮突高度约为 0.8 mm,是典型的“N”型浮突。

2.2.2 贝氏体浮突的 STM 观察

图 3 是 Cu-Zr-Al 合金贝氏体浮突的 STM 照片,其中图 3(a) 是一典型的贝氏体片,钝角“V”处形成浮突,而贝氏体片的生长尖端在样品内部。图 3(b) 是(a)图的三维立体形貌图,图中贝氏体片宽约 0.8 mm。图 3(c) 是整个贝

氏体片条的高度起伏曲线,由此可看出贝氏体浮突为“N”型,浮突高度约 0.4 mm,与 Wayman 等人^[3]的结果类似。

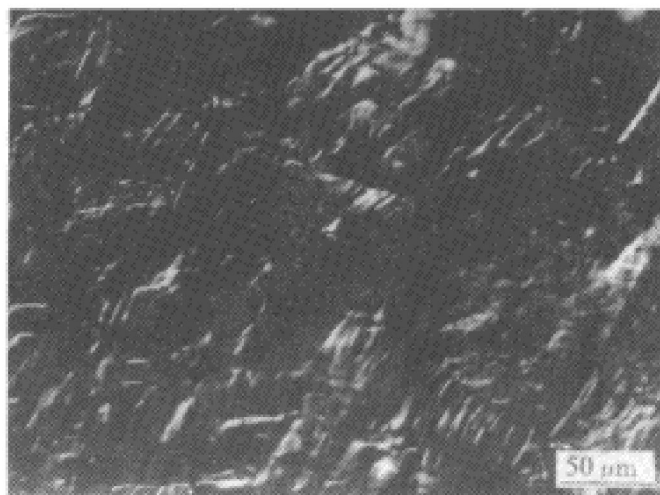


图 1 Cu-Zr-Al 合金贝氏体浮突的偏振光显微图像

尤其值得注意的是,图 3 中的贝氏体存在着更精细的结构,片条是由许多更小的“方胞”组成,如图 3(b) 中 A、B、C、D、E、F 所示,我们称之为亚单元^[15]。

为了更深入地研究分析亚单元,我们缩小了仪器的扫描范围,从而提高仪器的分辨率,观察了贝氏体浮突的生长前端,结果见图 4。图 4(a) 是贝氏体浮突的形貌像,是贝氏体的生长尖端,宽约 1.0 mm。很明显,图中贝氏体片是由亚单元组成的,亚单元最大为 800 nm × 300 nm,最小为 100 nm × 60 nm,与文献[15]的结果基本一致。图 4(b)、(c)、(d) 是贝氏体浮突的高度起伏曲线,沿直线 A 的亚单元之间的高度起伏约 23 nm。沿图 4(a) 中直线 C 的高度起伏反映了贝氏体生长最前端亚单元的起伏,是典型的“V”型浮突,浮突的起伏高度约为 33 nm。

3 讨论

3.1 贝氏体浮突形成的台阶机制

Wayman、Garwood 最早用光学显微镜观察了 Cu-Zn 合金中的贝氏体浮突,他们根据整

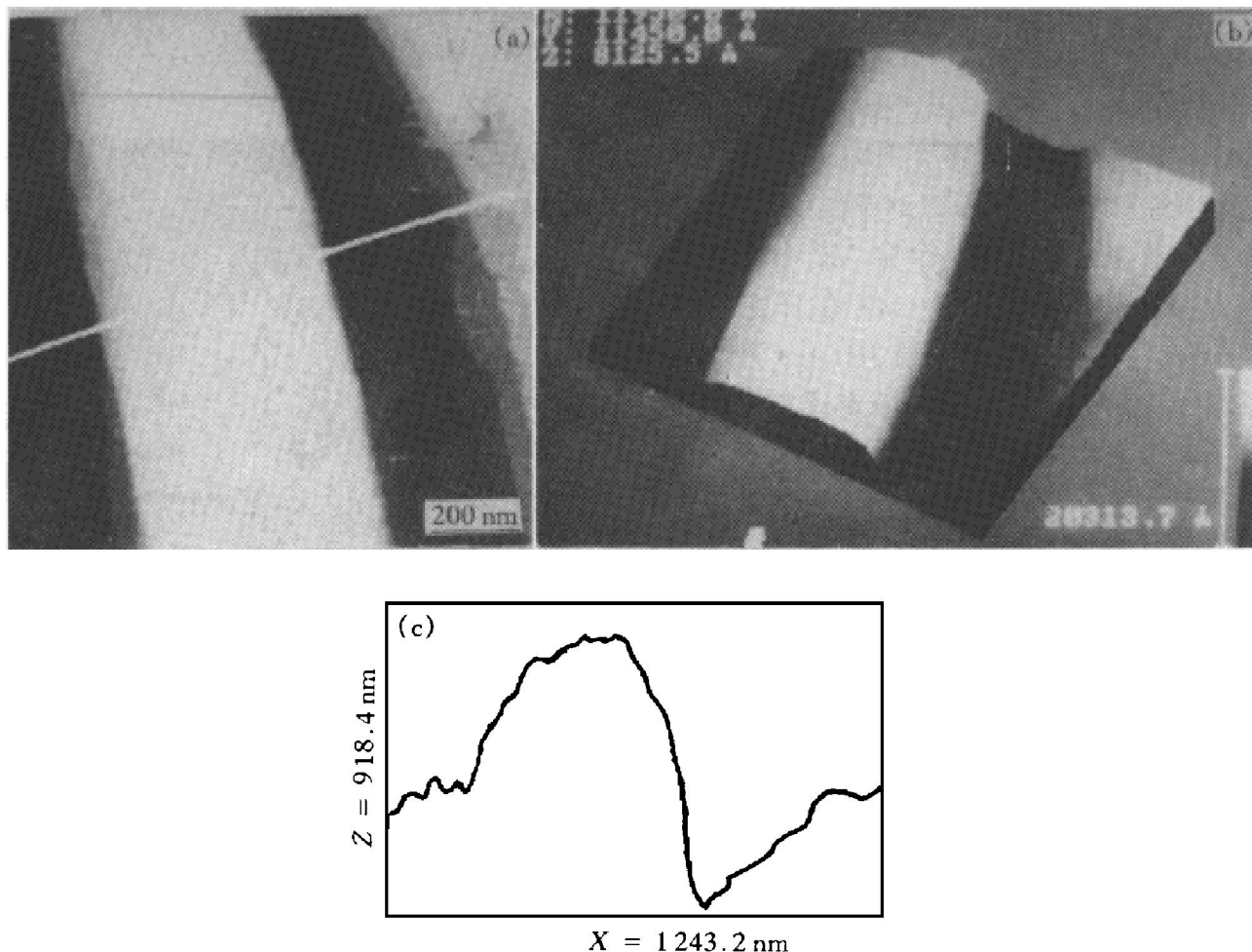


图 2 Cu-Zr-Al 合金马氏体浮突的 STM 图像

(a) 一二维形貌图; (b) 一三维立体形貌图; (c) 一马氏体浮突的高度起伏曲线(图(a)中的直线)

个贝氏体片条是“N”型浮突,与马氏体浮突相似,而且浮突角约 13° ,符合 PTMC 理论,认为贝氏体以切变方式形核长大^[1, 3]。但是,由于光学显微镜的分辨率相对较低,而且所观察的贝氏体片条很细小,宽约 $0.2 \mu\text{m}$,因此,实验结果不够精确,所得出的结论值得怀疑。

本文作者用具有高分辨率(纵向分辨率为 0.01 nm)的 STM 观察了 Cu-Zr-Al 合金中的贝氏体浮突,发现了 Cu-Zr-Al 合金贝氏体的亚单元,知道贝氏体片条是由亚单元组成的。过去人们用光学干涉显微镜所观察到的贝氏体浮突,其中包括 Wayman 等人^[3]观察和讨论的浮突,实质上是由许多亚单元浮突组成的浮突群,此浮突群并不反映相变机制的特征,而贝氏体亚单元的浮突才真实反映了它的相变特征。Cu-Zr-Al 合金中的贝氏体亚单元的浮突呈帐篷型,如图 4(b)中 Cu-Zr-Al 合金的贝氏体

生长前端的亚单元浮突和片条中的许多贝氏体亚单元浮突都呈倒“V”型,不同于马氏体的“N”型浮突。Srinivasan 曾指出,出现“V”型浮突的贝氏体可以由两片贝氏体片条“背靠背”切变而成;但是由图 4 可知, Cu-Zr-Al 合金的贝氏体亚单元是单一整体,每一亚单元对应形成一浮突,并非由两片贝氏体亚单元“背靠背”合并而成的。因此,贝氏体亚单元浮突并非 IPS 型,它不可能由切变形成。

Chattopadhyay 等人^[16]用透射电镜(TEM)观察了 Cu-Zn 合金中贝氏体 α_1 的生长过程,发现初生贝氏体内部无层错亚结构,因此 α_1 不可能由切变形成;另外,在贝氏体的宽面上观察到台阶,说明贝氏体是以台阶机制长大的。Aaronson 等人^[17, 18]还指出,以台阶机制长大的贝氏体,台阶的迁移会产生较大的应变,台阶的不断迁移,应变能的不断积累,会使台

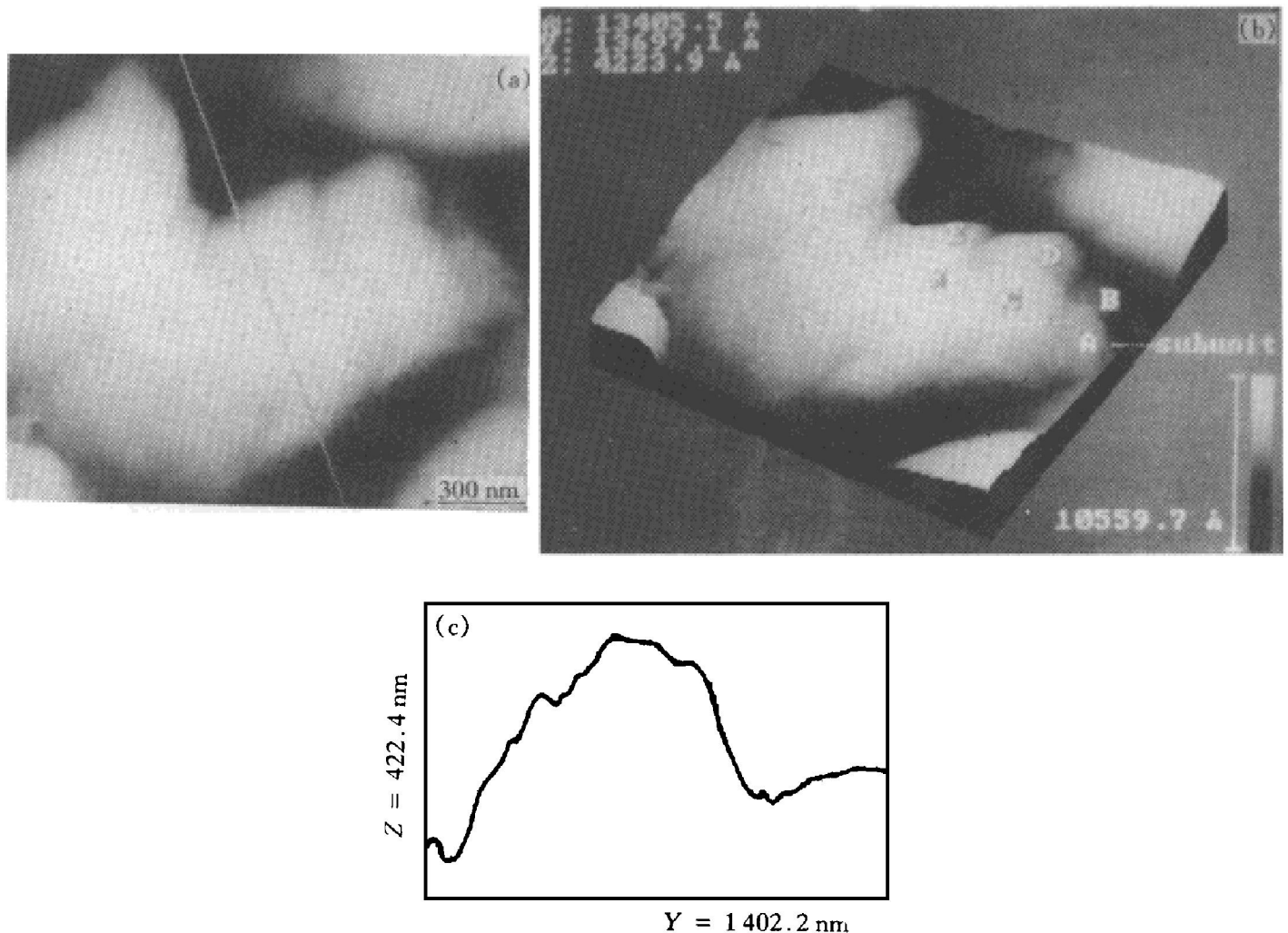


图3 Cu-Zr-Al 合金贝氏体浮突的 STM 图像

(a) 一二维图形; (b) 一三维立体形貌图; (c) 一贝氏体浮突的高度起伏曲线(图(a)中的直线)

阶的迁移方向发生改变,与最初台阶的迁移方向成一定的夹角,甚至会大于 90° 很多,于是台阶反向迁移,从而形成“V”型浮突。台阶迁移方向的改变在能量上有利于应变能的降低。形成“V”型浮突的台阶迁移示意图可见图5。最近李春明等人^[19-21]在 Cu-Zr-Al 合金的贝氏体宽面的两侧、贝氏体的生长尖端都观察到了台阶,台阶是三维的,可动的。这进一步说明贝氏体亚单元的“V”型浮突是由台阶迁移形成的,贝氏体是以台阶机制长大的。

3.2 贝氏体激发形核-台阶生长机制

方鸿生等人用 STM 在表面经腐蚀过的 Cu-Zr-Al 合金中的贝氏体中观察到了亚单元^[15],但是有人认为亚单元并不是贝氏体的真实精细结构,而是由于回复产生的位错。为了进一步证实贝氏体亚单元存在的客观性,本

文用 STM 观察了未经任何腐蚀的 Cu-Zr-Al 合金的贝氏体,即贝氏体浮突,发现 Cu-Zr-Al 合金的贝氏体确实是由亚单元组成的,亚单元并不是由于回复引起的;而且贝氏体浮突是一个个亚单元浮突组成的浮突群,亚单元浮突是“V”型浮突。因此我们认为亚单元组成的贝氏体是以激发形核-台阶长大机制形成的^[21]。

Aaronson^[22]和 Street^[23]等最早于五十年代提出激发形核理论,Unikrishnan 等^[24]又进行了深入研究,将激发形核分为三种类型:面面激发、边-边激发、边-面激发。联系 Cu-Zr-Al 合金贝氏体亚单元这一事实,我们认为贝氏体的生长过程为:首先,基体中的某些区域借助溶质原子的热激活扩散,形成贝氏体临界晶核,然后以台阶机制长大。由于贝氏体富铜贫锌和铝,因此界面上形成溶质原子富集区,由

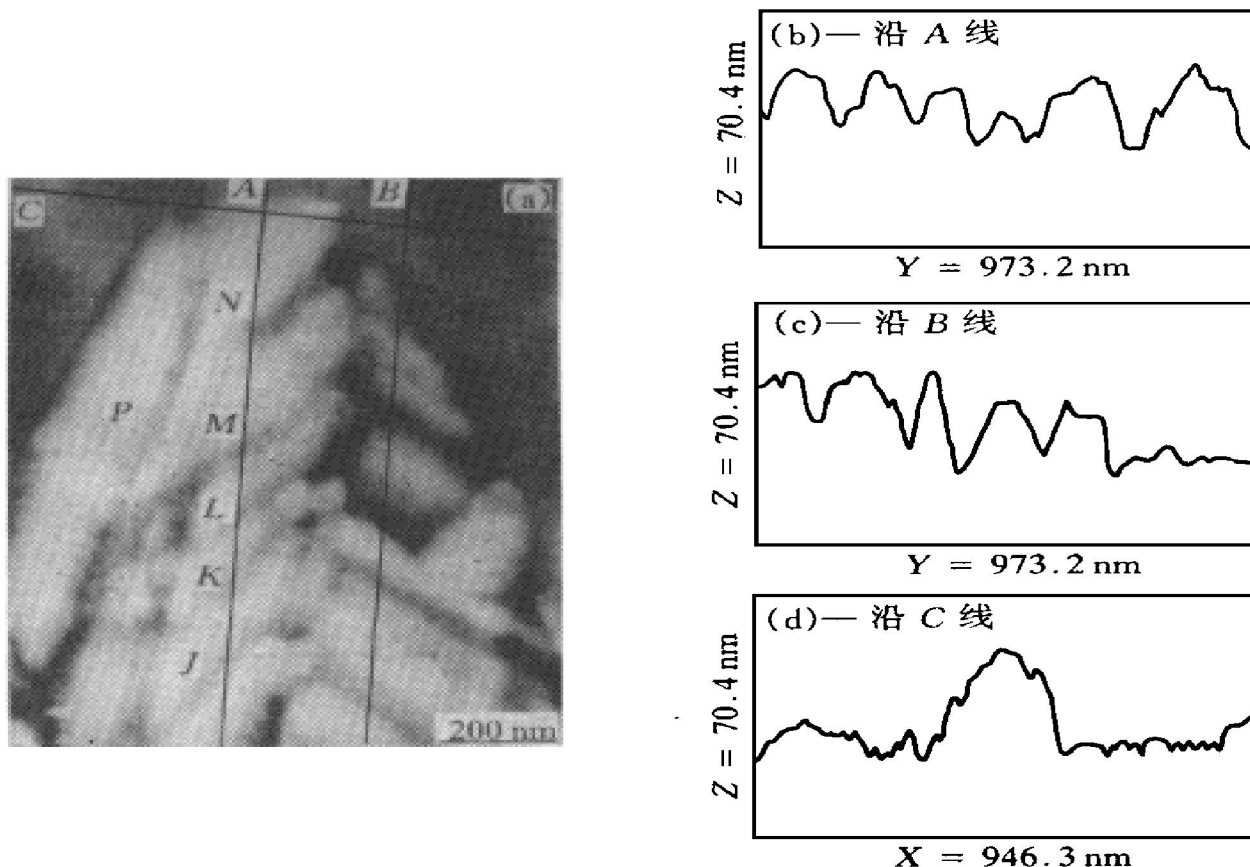


图 4 CuZrAl 合金贝氏体浮突生长前端的 STM 图像
(a) 一二维形貌像; (b)、(c)、(d) 一贝氏体浮突的高度起伏曲线

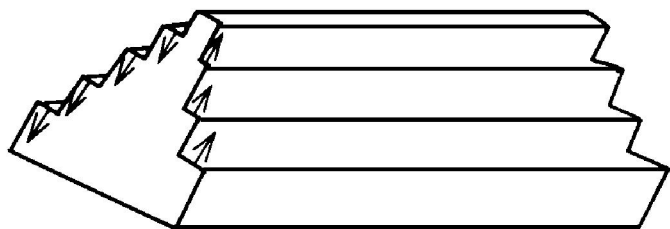


图 5 贝氏体亚单元“V”型浮突的
台阶迁移示意图
($\rightarrow$ 表示台阶迁移方向)

此导致相变驱动力下降。图 6(a) 中, 溶质浓度由 c_1 升至 c_2 时, 则贝氏体与基体间的自由能差由 $\Delta G_1^{B2 \rightarrow a_1} + \Delta G_2^{B2 \rightarrow a_1}$ 降至 $\Delta G_1^{B2 \rightarrow a_1}$; 而且扩散控制以台阶机制增厚的片状析出物, 其长大速度 v 正比于基体的平衡成分 c_0 与界面处基体的成分 c 的差 $\Delta c (c_0 - c)^{[25]}$ 。由图 6(a) 所示可知, 亚单元以台阶迁移方式增厚, Δc 由 $(c_0 - c_1)$ 降至 $(c_0 - c_2)$, 则长大速度变小。当相变驱动力不足以克服相变阻力时, 贝氏体亚

单元停止长大。但在界面前沿某些局部区域, 由于存在成分起伏, 基体浓度下降, 再加上可利用原有的贝氏体亚单元界面等能量条件, 因此可以通过激发形核成另一贝氏体亚单元, 如图 6(b) 所示。这一贝氏体亚单元形成后, 又按台阶机制生长。如此循环, 便可形成一系列的贝氏体亚单元, 如图 6(c) 所示。

由实验结果图 4(a) 可知, 贝氏体片条是由亚单元组成的, 其中 J 、 K 、 L 、 M 、 N 等一系列相邻亚单元可以互相边-边激发, 而亚单元 M 、 N 和亚单元 P 又可以面-面激发, 如此循环, 亚单元相互扩散激发, 台阶长大, 最终形成一贝氏体片条, 如图 6(c) 所示。此外, 实验结果图 4(b) 也表明类似事实。

4 结论

(1) CuZrAl 合金的贝氏体是由一系列亚单元组成的。

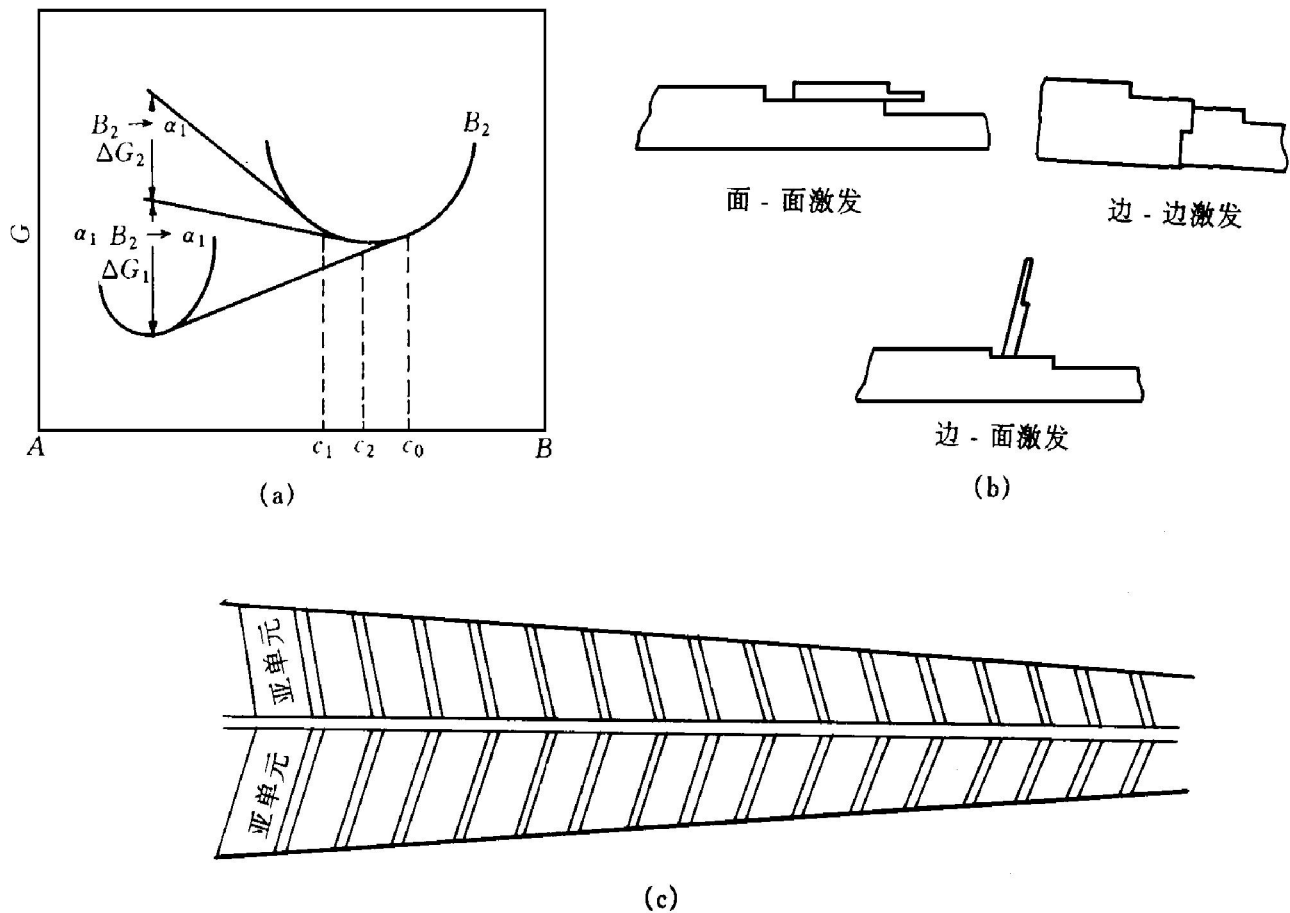


图6 贝氏体的激发形核-台阶长大机制模型

(a) 一自由能曲线; (b) 一激发形核; (c) 一亚单元组成贝氏体片条

(2) Cu-Zr-Al 合金的贝氏体浮突是由一系列亚单元浮突组成的浮突群, 只有贝氏体亚单元浮突才反映相变机制特征, 它呈“V”型, 并非不变平面应变。浮突群不能反映相变特征, 因此 Cu-Zr-Al 合金的贝氏体不可能以切变方式长大。

(3) Cu-Zr-Al 合金的贝氏体是由亚单元组成的, 亚单元可扩散激发形核, 以台阶机制长大, 最后形成贝氏体片条。贝氏体的相变机制是激发形核-台阶生长。

(4) Cu-Zr-Al 合金中的马氏体中无亚单元, 马氏体片条所呈现的浮突反映了它的相变特征; 其浮突呈“N”型, 属不变平面应变型, 以切变机制形成。

参考文献

- Garwood R D. J Inst Metals, 1954-1955, 83: 64.
- Ko T, Cottrell S A. J Iron Steel Inst, 1952, 172: 307.
- Cornelis I, Wayman C M. Acta Metall, 1974, 22(3): 291-311.
- Flewitt P E J, Towner J M. J Inst Metals, 1967, 95: 273.
- Aaronson H I. Scripta Metall, 1980, 14: 825.
- Lee H J, Aaronson H I. Acta Metall, 1988, 36: 787.
- Hall M G, Aaronson H I. Metall Mater Trans A, 1994, 25A: 1923.
- Srinivasan G R, Wayman C M. The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids. London: Inst of Metals, 1969: 310.
- Binnig G, Rohrer H, Gerber Ch, Weibel E. Phys Rev Lett, 1982, 49: 57.
- Binnig G, Rohrer H, Gerber Ch, Weibel E. Surface Science, 1983, 126: 236.
- Fang H S, Yang Z G, Wang J J, Zheng Y K, Feng Q L. In: Proceedings of Microstructures LCS' 94, Nov. 1994, Tokyo: 43-46.
- Yamamoto M, Fujisawa T, Saburi T, Kurumizawa T, Kusao K. Surf Sci, 1992, 266: 289.
- Yamamoto M, Fujisawa T, Saburi T, Hayakawa M, Oka M, Kurumizawa T, Kusao K. Ultramicroscopy, 1992, 42: 1422.

- 14 Yamamoto M, Nishikawa K, Noda Y, Saburi T, Hayakawa M, Oka M, Kurumizawa T. J Vac Sci Technol B, 1994, 12(3): 1813.
- 15 方鸿生, 李春明, 王家军, 杨志刚, 薄祥正, 邓旭蕊, 严隽珏, 于洪滨, 黄刚. 中国科学 A, 1994, 24: 892.
- 16 Chattopadhyay K, Aaronson H I. Acta Metall, 1986, 34: 695.
- 17 Laird C, Aaronson H I. Acta Metall 1967, 15: 73.
- 18 Kinsman K R, Eichen E, Aaronson H I. Metall Trans A, 1975, 6A: 303.
- 19 方鸿生, 李春明, 王家军. 金属学报, 1993, 29: A383.
- 20 孟祥康, 康沫狂, 杨延清等. 自然科学进展, 1993, 3: 219.
- 21 李春明. 博士学位论文, 清华大学, 1994.
- 22 Aaronson H I, Well C. Trans AIME, 1956, 206: 1216.
- 23 Street J A *et al.* J Inst Metals, 1959, 88: 381.
- 24 Unnikrishnan M *et al.* J Mater Sci, 1978, 13: 1401.
- 25 波特 D A, 伊斯特林(著), 李长海, 余永宁(译). 金属和合金中的相变. 北京: 冶金工业出版社, 1988.

INVESTIGATION OF SURFACE RELIEF WITH BAINITE AND MARTENSITE TRANSFORMATIONS IN Cu-Zr-Al ALLOYS WITH SCANNING TUNNELING MICROSCOPY

Bo Xiangzheng, Fang Hongsheng, Yang Zhigang, Wang Jiajun

Department of Materials Science and Engineering,

Tsinghua University, Beijing 100084

ABSTRACT Surface reliefs with bainite and martensite transformations in Cu-Zr-Al alloys have been investigated with scanning tunneling microscopy (STM). It was discovered that the surface relief of bainite is actually flocks of reliefs of subunits and the surface relief of each bainite subunit is tent-shaped, which is different from the N-shaped(IPS) surface relief of martensite. So bainite can't be formed by shear. On the basis of the experimental results, sympathetic nucleation-ledge-wise growth mechanism of bainite was proposed.

Key words bainite surface relief subunit sympathetic nucleation ledge

(编辑 彭超群)