

Cu-Zn-Al 合金贝氏体组织的 扫描隧道显微镜研究^①

李春明 方鸿生 冯庆玲 郑燕康

(清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

严隽珏

(北京大学物理系, 北京 100871)

摘 要 首次在大气环境下采用扫描隧道显微镜 STM (Scanning Tunneling Microscope) 对 Cu-Zn-Al 合金的贝氏体组织进行了研究, 在贝氏体内部观察到以前从未发现的精细组织结构-亚单元。亚单元形状规则, 其表面存在结构起伏。

关键词 扫描隧道显微镜 贝氏体 亚单元

文献[1,2]指出, 形状记忆合金的逆记忆效应与贝氏体相变密切相关。因此, 对此类合金贝氏体组织精细结构的研究不仅对贝氏体相变本身有利, 而且有助于揭示逆形状记忆效应的机制。

目前, 用于研究合金组织结构的测试手段主要是扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)。这些分析仪器由于本身分辨率的限制, 不可能分辨出合金组织的精细结构。例如, TEM 的横向点分辨率尽管可高达 0.3 nm 左右, 但其纵向分辨率却很低, 很难分辨出样品的纵向结构差异。

八十年代问世的扫描隧道显微镜是一种全新的表面分析仪器^[3], 它具有分辨率高, 结构简单, 制样方便, 对样品无损伤等特点, 尤其是具有优异的纵向分辨本领, 其横向和纵向分辨率最高分别可达 0.1 nm 和 0.01 nm, 因而特别适于观察材料表面的微观结构^[4]。本文作者曾首次利用 STM 研究了钢的下贝氏体组织, 发现了以前未报导过的超亚单元结构^[5]。现在, 又首次将 STM 用于 Cu-Zn-Al 合金的贝氏体组织观察, 并对贝氏体精细结构进行了研

究。

1 实验材料与方法

实验合金成分为 (wt.-%) 为 Cu-25.9Zn-4.0 Al-0.1Re, 样品经 850 °C, 12h 退火和轧制后, 在 790 °C 固溶 3 min, 然后在中温区短时等温, 发生贝氏体相变。由于是首次将 STM 探索性地用于观察有色合金的贝氏体组织, 因此合金组织的构成便成为首先必须解决的问题。合金相太少, 不利于 STM 的探测; 合金相过多, 组织容易相互交迭, 发生干扰, 难以在 STM 下区分开来, 最合适的组织是有适量的贝氏体一相分布在基体上, 这样便于确证组织结构的真实性, 经过反复试验, 找出了最佳工艺参数。样品经机械打磨和抛光后进行腐蚀, 腐蚀液为 5 g FeCl₃ + 100 mL C₂H₅OH + 2 mL-HCl。在大气、室温下进行 STM 观察, 样品采用特殊的表面防护措施, 防止氧化。STM 观察采用恒电流模式, 针尖由钨丝制成, 用 NaOH 溶液电解腐蚀制备, 工作时针尖接地, 扫描偏压 200 mV, 隧道电流为 0.5 nA。

① 国家自然科学基金资助项目, 测试工作得到北京中关村地区联合分析测试基金的资助

收稿日期: 1994-01-22; 修回日期: 1994-03-28

2 实验结果与讨论

试样的光学显微组织如图1所示,可看到基体上唯一地分布有典型的“V”字型贝氏体。贝氏体片的长度为10 μm,宽度为0.2~0.8 μm。图2是位于晶界两侧贝氏体的扫描电镜组

织,从图中可以看出,贝氏体的宽度亦为0.2~0.8 μm,并且与基体的界面不平直(如箭头所示),有分节迹象,由于分辨率过低,无法看清其细节。图3是试样经腐蚀后用扫描隧道显微镜收集到的表面显微图像。STM针尖在样品表面沿X、Y方向分别扫描2.0、1.92 μm和2.4、1.92 μm,两方向均扫描200个点,故其

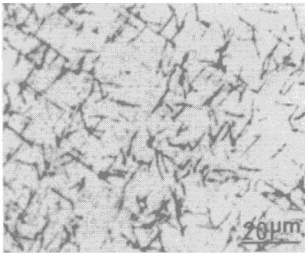


图1 试样的光学显微组织(306 C°, 45 s)

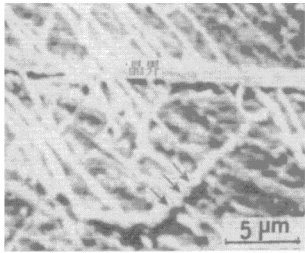


图2 试样的扫描电镜组织(306 C°, 45 s)

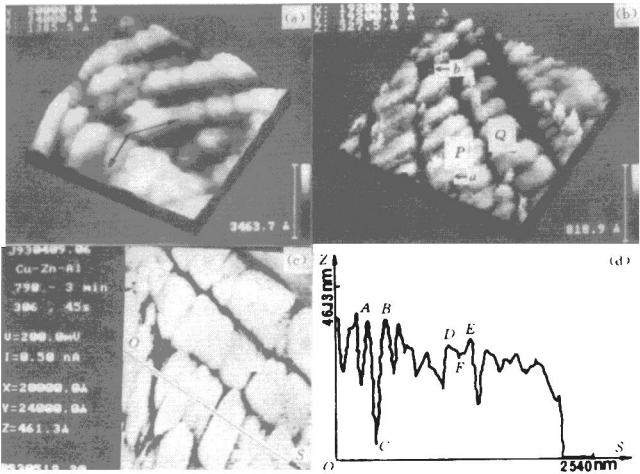


图3 试样的扫描隧道显微镜图像(306 C°, 45 s)
(a) 贝氏体片的折弯部位;(b) 贝氏体片的生长前端;
(c) 贝氏体片的中间部位;(d) (c)中所指片条的剖面线

分辨率相应为 10.0、9.6 nm 和 12.0、9.6 nm。需要指出,这一横向分辨率比透射电镜的低,但纵向分辨率却是后者无法比拟的。

图 3(a)是靠近贝氏体片拐折部位的三维表面图像,可清楚地看见贝氏体的“V”字型形貌(如图中箭头所示)。图 3(b)是两个贝氏体片 *P*、*Q* 的生长前端三维图像,图 3(c)则是贝氏体片的中间部位显微形貌。由图可知,贝氏体片条的宽度为 0.2~0.8 μm 左右,与光学显微镜、扫描电镜、透射电镜下观察到的尺寸相同,并且呈片条状,又由于该合金组织已预先确定,也即除基体外只有贝氏体,因此可以确认图中的片条状组织即为贝氏体。

由图 3 可以看出,贝氏体由尺寸更小的亚单元组成。亚单元形状规则,并具有很强的规律性,由起始端向生长端依次排列,尺寸逐渐减小。在贝氏体片的起始端亚单元较大,约为 800 nm $\times$ 300 nm,而生长前端的尺寸较小,约为 60 nm $\times$ 60 nm,如图 3(b)中 *a*、*b* 所示。

由图 3 还可发现,贝氏体亚单元间存在起伏。为测得起伏大小,沿图 3(c)中贝氏体片箭头方向 *OS* 作剖面线,得各点的相对高度曲线,见图 3(d)。图中纵向(*Z* 方向)座标标定的最大高度为 46.13 nm,此即为该区域样品表面存在的最大起伏。由图可见,贝氏体片的亚单元间存在凹陷,如曲线上的各谷点所示。曲线的起伏表明贝氏体与基体的腐蚀速率不同,因而二者间存在高度差。图 3(d)中,亚单元 *A*、*B* 间的最低点 *C* 与 *A*、*B* 间的相对高度差为 30 nm 左右,此即为本实验条件下样品经腐蚀后亚单元界面与亚单元之间的最大高度差。亚单元表面也存在起伏。图 3(d)中,*D*、*E* 间的最低点 *F* 与 *D*、*E* 间的高度差约为 3 nm,这表明亚单元上的表面起伏仅为 3 nm 左右。

迄今,国内外对 Cu-Zn-Al 合金的贝氏体相变已多有研究,但未见有关贝氏体片条内存在更细小组织结构的报导。这是由于以往所用

测试仪器 SEM 或 TEM 的分辨率(尤其是纵向分辨率)有限,因而不可能观测到贝氏体的亚单元。而 STM 由于具有卓越的纵向分辨本领(在本实验中,STM 的纵向分辨率完全达到了 0.01 nm),可有效弥补 SEM、TEM 等分析仪器的不足,因而能够分辨出高度差为 10~30 nm 的贝氏体亚单元,使我们对有色合金贝氏体组织的精细结构研究前进了一大步。同样,亚单元表面上仅为 3 nm 左右的微小起伏,更是 TEM 和 SEM 所无法分辨的。至于亚单元本身的精细结构以及亚单元与逆形状记忆效应之间的内在关系,则有待于进一步研究。

3 结论

(1) 采用适当的热处理工艺和表面防护措施,利用扫描隧道显微镜在大气环境下研究有色合金的贝氏体组织是可行的。

(2) 在 STM 下首次发现 Cu-Zn-Al 合金贝氏体的精细结构—亚单元。亚单元形状规则,排列有序,其最大尺寸约为 800 nm $\times$ 300 nm,最小约为 60 nm $\times$ 60 nm。

(3) 本文实验条件下,亚单元与亚单元界面间的最大高度差约为 30 nm,亚单元上的表面起伏约为 3 nm。

参考文献

- 1 Reyhani M M, McCormick P G. *Scr Metall*, 1986, 20: 571.
- 2 董建新,陈复民,陈金铭,刘文西. *金属学报*, 1990, 26: A467.
- 3 Binnig G, Rohrer H. *Phys Rev Lett*, 1982, 49: 57.
- 4 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. 2.
- 5 方鸿生,王家军,杨志刚,李春明等. *自然科学进展*, 1993, 3: 525.