

扫描隧道显微镜下 Cu-Zn-Al 合金贝氏体组织的研究*

方鸿生 李春明** 王家军 杨志刚 薄祥正 邓旭蕊

(清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

严隽珏 于洪滨 黄 刚

(北京大学物理系, 北京 100871)

摘 要

在大气环境下用扫描隧道显微镜 (Scanning Tunneling Microscope, 简称 STM) 对 Cu-Zn-Al 合金的贝氏体组织进行了研究, 发现在此类置换式固溶型的贝氏体中存在亚单元结构, 亚单元形状规则并呈有规律的排列, 表明它们确实是贝氏体内部的精细结构, 并与贝氏体形成机制密切相关, 实验重复性好, 图象清晰, 说明 STM 用于研究有色合金的贝氏体组织及相变是可行的。

关键词 扫描隧道显微镜、贝氏体、亚单元

1982 年问世的扫描隧道显微镜由于具有分辨率高^[1](横向分辨率 0.1nm, 纵向分辨率 0.01nm), 能获得实空间中的三维图象, 可观察单个原子层的局部表面结构, 可在真空或大气、常温等不同环境下工作, 对样品无任何损伤等特点, 在表面科学、材料科学、生命科学等领域得到日益广泛的应用^[2]。迄今, 已用于某些金属(如 Au, Cu, Al, Pt)、半导体(如 Si, Ge)、石墨及生物大分子等方面的研究^[3-5], 但对合金组织的研究鲜见报道。本文作者曾首次利用 STM 研究了钢的下贝氏体组织, 发现了以前未报道过的超亚单元结构^[6]。现在, 又将 STM 用于 Cu-Zn-Al 合金的贝氏体组织观察, 并对该合金的精细结构进行了研究。

1 材料与方 法

本文所用的合金成分为 Cu-25.9Zn-4.0Al-0.1Re(wt%), 样品经 850°C 12h 退火和轧制后, 在 790°C 固溶 3min, 然后在中温区短时等温, 发生贝氏体相变。样品经磨制、精抛和腐蚀后, 立即用甘油涂覆表面, 防止氧化, 以保证所观察到的为试样的新鲜表面。在大气、室温下进行 STM 观察, 采用恒电流模式, 即利用电子反馈线路控制隧道电流的恒定, 并用压电陶瓷材料控

1993-11-06 收稿, 1994-03-29 收修改稿。

* 国家自然科学基金资助和北京中关村地区联合分析测试基金资助项目。

** 联系人。

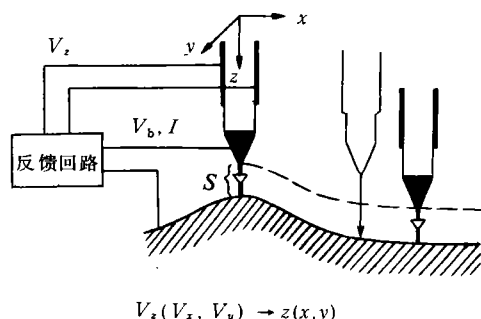


图1 恒电流扫描模式示意图

S 为针尖与样品间距, I , V_b 为隧道电流和偏置电压,
 V_z 为控制针尖在 z 方向高度的反馈电压

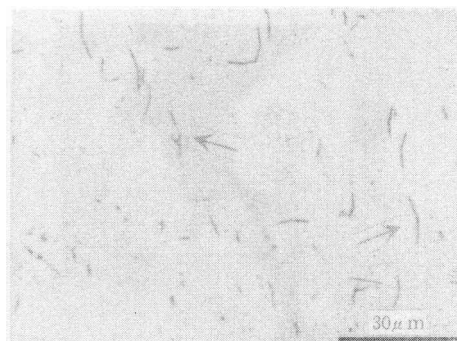


图2 试样的光学显微组织

制针尖在样品表面的扫描, 探针在垂直于样品方向上高低的变化就反映了样品表面的起伏, 如图1所示. 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 200mV, 隧道电流为 0.5 和 0.9nA.

2 结果与分析

2.1 STM下观察到的 Cu-Zn-Al 合金贝氏体

图2是试样的光学显微组织, 可看到白色基体(B2相)上分布有典型的呈钝角的“V”字型贝氏体, 如箭头所示. 贝氏体片条的长度为 $10\mu\text{m}$ 左右, 宽度为 $0.2-0.8\mu\text{m}$. 试样的扫描电子显微镜(SEM)组织如图3所示, 从图中可以看出, 贝氏体与基体的界面处并不平直(如箭头所示), 似有分节现象, 但由于分辨率不够, 其细节不清.

试样经腐蚀后在扫描隧道显微镜下的表面显微组织如图4所示. 需要指出, 扫描隧道显微镜的扫描范围和分辨率是影响STM图象质量的最重要因素, 而这两个因素又是相互矛盾的: 扫描范围太小, 可供观察的视场太窄, 无法与金相显微镜和扫描电子显微镜图象衔接, 尤其是在STM首次探索性地用于观察有色合金的贝氏体组织时, 难以确证组织结构的真实性, 同时也无法看到贝氏体的全貌; 但扫描范围过大, 则分辨率下降, 达不到观察试样表面精细结构的目的. 为此, 考虑到现有压电陶瓷材料制

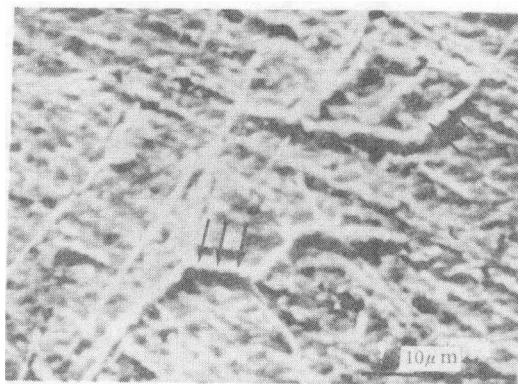


图3 试样的扫描电子显微镜组织

备的工艺可行性, 本文采用 $2400 \times 2000\text{nm}$ 及 $1920 \times 1920\text{nm}$ 的扫描范围, 即沿 X , Y 方向分别扫描 2400, 1920nm 和 2000, 1920nm, 其中 X , Y 方向均扫描 200 个点, 故沿 X , Y 方向的点分辨率相应为 12, 9.6nm 和 10, 9.6nm. 这样既有较大的观察范围, 又能兼顾适宜的分辨率.

与图2, 3相似, 图4中的组织形貌亦呈典型的片条状. 图4(a)中, A, B 分别是两个贝氏

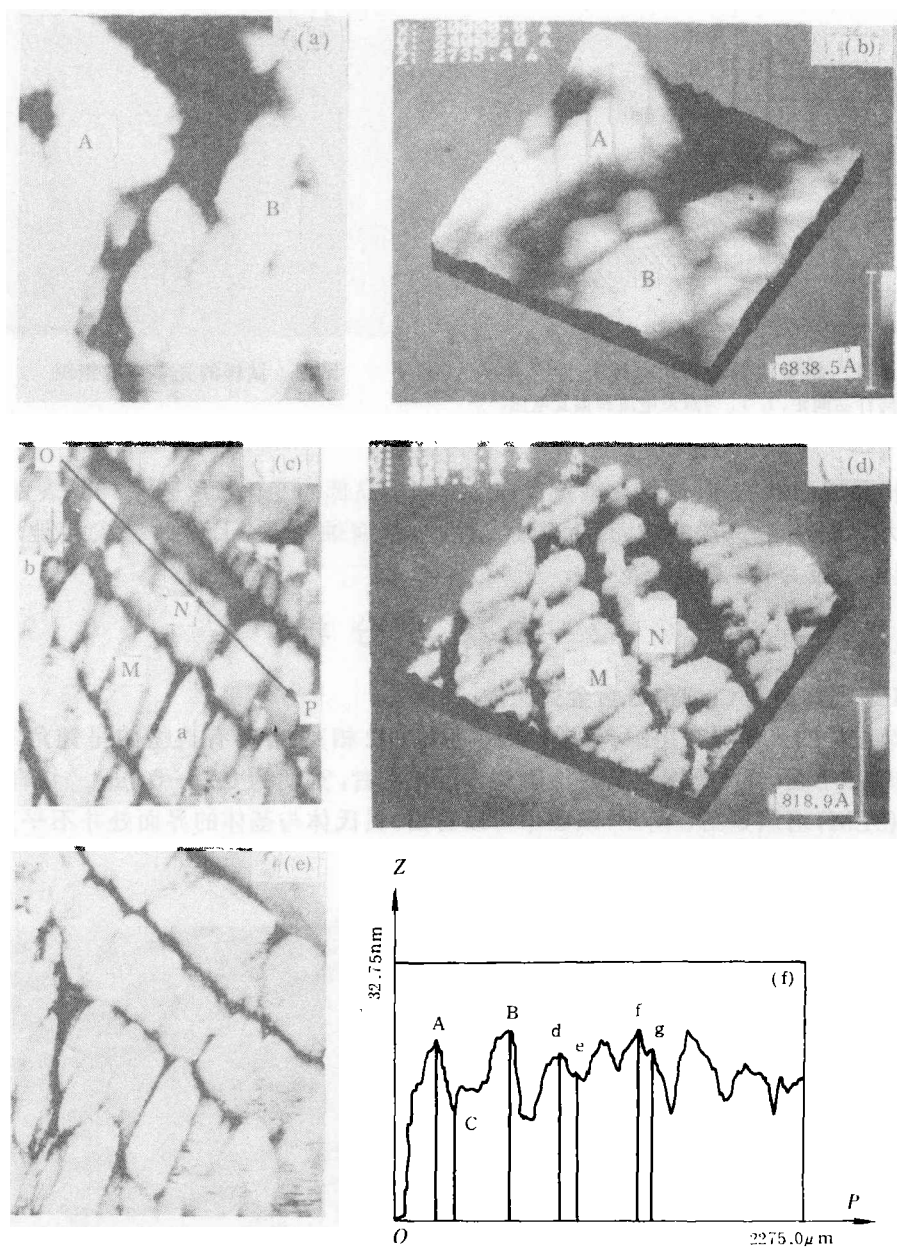


图 4 试样的扫描隧道显微镜图象

(a) 贝氏体拐折部位 (350°C , 5s), $V=200.0\text{mV}$, $I=0.90\text{nA}$, $X=20000.0\text{ \AA}$, $Y=24000.0\text{ \AA}$, $Z=2735.4\text{ \AA}$; (b) (a) 的 3-D 形态; (c) 贝氏体前端 (306°C , 45s), $V=200.0\text{mV}$, $I=0.50\text{nA}$, $X=19200.0\text{ \AA}$, $Y=19200.0\text{ \AA}$, $Z=327.5\text{ \AA}$; (d) (c) 的 3-D 形态; (e) 贝氏体中部 (306°C , 45s), $V=200.0\text{mV}$, $I=0.50\text{nA}$, $X=20000.0\text{ \AA}$, $Y=24000.0\text{ \AA}$, $Z=461.3\text{ \AA}$; (f) 贝氏体 N 在 (c) 中的剖面

体,其三维形貌如图 4(b) 所示,图中 A 对应贝氏体的拐折部位. 而图 4(c) 中的 M, N 则分别是两个贝氏体片的生长前端,其三维形貌如图 4(d) 所示. 图 4(e) 对应贝氏体片条的中间部位,经实验观察,发现所有贝氏体片条的宽度均为 $0.2\text{—}0.8\mu\text{m}$ 左右,与光学显微镜、扫描电子显微镜、透射电子显微镜下观察到的尺寸相同,并且形貌相似,加上该组织已预先确定,也即除基体外只有贝氏体,因此可以确认图 4 中的片条状组织为贝氏体.

2.2 Cu-Zn-Al 合金贝氏体的亚单元

由图 4(a)—(e) 可见,贝氏体片是由尺寸更小的亚单元组成的,且亚单元表面上存在微小起伏. 为测得起伏大小,沿图 4(c) 中长箭头 OP 方向作剖面线,得各点的相对高度曲线(见图 4(f), 图中纵向(Z 方向)坐标标定的最大高度为 32.75nm , 即该区域样品表面的最大起伏为 32.75nm . 由图可见,贝氏体片的所有亚单元间均存在凹陷,如曲线上的各谷点所示. 这些规则排列的亚单元之间的凹陷表明样品腐蚀后,亚单元本身与亚单元界面间存在电极电位差,界面作为阳极而被腐蚀,从而表明亚单元是客观存在的实验事实. 图 4(f) 中,亚单元 A, B 间的最低点 C 与 A, B 间的相对高度差为 9.2nm 左右,此即为经腐蚀后亚单元间界面与亚单元之间的高度差.

如前所述,STM 具有优异的纵向分辨本领,可有效弥补 SEM, TEM 等分析仪器的不足,特别适合于观察样品表面的微观缺陷. 上述亚单元间界面与亚单元间 9.2nm 的高度差远超出了一般的透射或扫描电子显微镜的分辨率,因而以往用 TEM 或 SEM 是很难观察到贝氏体亚单元的,而 STM 则可将其区分开来. 由图 4(f) 还可看出,亚单元表面上 d, e 间的最低点与 d, e 间的高度差为 1.9nm , f, g 间的最低点与 f, g 间的高度差约为 1.2nm , 这表明亚单元上的表面起伏最小仅为 $1\text{—}2\text{nm}$. 同样,这一微小起伏,用 TEM 和 SEM 更是无法分辨.

2.3 亚单元的形状、位向及排列规律性

不难看出,亚单元尺寸由贝氏体片的起始端向生长前端逐渐减小,有规律地按生长先后由大到小依次排列. 在近于贝氏体片的起始部位亚单元尺寸最大,约为 $800\text{nm} \times 300\text{nm}$, 而生长前端的尺寸最小,约为 $60\text{nm} \times 60\text{nm}$, 如图 4(c) 中 a, b 所示. 它们形状规则,并具有一定的位向,这表明贝氏体具有一定的惯习面,并依次激发形核生长.

文献[7]指出,Cu-Zn-Al 合金贝氏体 α_1 与基体 B2 相(b.c.c. 结构)间的位向关系为

$$(011)_{B_2} // (\bar{1}\bar{1}4)_{\alpha_1}, \text{ 即 } (011)_{B_2} // (114)_{\alpha_1}.$$

本文作者利用透射电子显微镜对 Cu-Zn-Al 合金贝氏体 α_1 台阶的晶体学进行了测定,结果发现,贝氏体台阶的台面与贝氏体的惯习面平行,其晶面指数为 $(114)_{\alpha_1}$ [8], 且贝氏体与基体的位向关系同文献[7]的结果一致,故贝氏体的惯习面及台阶的晶面指数也是 $\{011\}_{B_2}$, 而这也正是体心立方相的原子密排面.

因此,可以认为贝氏体是通过亚单元沿基体 $\{011\}_{B_2}$ 惯习面激发形核生长的,即亚单元生长到一定大小后,由于驱动力不足而停止长大,但在其生长前端一定距离处,由于该亚单元所产生的应力应变场及溶质原子浓度低等热力学条件具备,它又可激发另一亚单元形核并生长. 由图 4(c) 还可看出,处于不同生长阶段的各亚单元在长大过程中没有任何切变迹象存在. 鉴于 Cu-Zn-Al 合金贝氏体符合扩散控制的台阶生长机制 [9], 故初步可认为贝氏体属激发形核,扩散生长.

3 结 论

本文首次利用扫描隧道显微镜在大气、常温环境下对 Cu-25.9Zn-4.0Al-0.1Re(wt%)合金贝氏体的表面结构进行了研究,实验重复性好,图象清晰,说明 STM 用于研究有色合金的贝氏体相变是可行的. 在 STM 下首次发现置换型固溶体的 Cu-Zn-Al 合金贝氏体由亚单元组成,亚单元之间存在有规律的界面. 亚单元形状规则且具有一定的位向,由贝氏体的起始端向生长前端依次排列,尺寸逐渐变小,其最大尺寸约为 $800\text{nm} \times 300\text{nm}$,最小约为 $60\text{nm} \times 60\text{nm}$.

参 考 文 献

- [1] Binnig, G., Rohrer, H., *Helv. Phys. Acta.*, 1982, **55**: 726—735.
- [2] 白春礼,扫描隧道显微术及其应用,上海科学技术出版社,上海,1992, 10—11.
- [3] Salmeron, M., Marchon, B., Ferrer, S. *et al.*, *Phys. Rev.*, 1987, **B35**: 3036—3038.
- [4] Binnig, G., Rohrer, H., Salvan, F. *et al.*, *Surf. Sci.*, 1985, **157**: L373—378.
- [5] Beebe, T. P. Jr., Wilson, T. E., Ogletree, D. F. *et al.*, *Science*, 1989, **243**: 370—372.
- [6] 方鸿生、王家军、杨志刚等,自然科学进展——国家重点实验室通讯,1993, **3**(6): 525—528.
- [7] 徐祖耀、刘世楷,贝氏体相变与贝氏体,科学出版社,北京, 1991, 113.
- [8] 方鸿生、李春明、王家军,金属学报,1993, **29**(9): A383—387.