

# 用 STM 研究金属间化合物脆断表面的纳米尺度特征与分形维数\*

张跃<sup>①②\*\*</sup> 王中怀<sup>③</sup> 褚武扬<sup>①</sup> 袁润章<sup>②</sup>  
白春礼<sup>③</sup> 王燕斌<sup>①</sup> 欧阳世翕<sup>②</sup> 肖纪美<sup>①</sup>

(<sup>①</sup> 北京科技大学材料物理系, 北京 100083; <sup>②</sup> 武汉工业大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070; <sup>③</sup> 中国科学院化学研究所, 北京 100080)

**摘要** 用扫描隧道显微镜(STM)在纳米尺度研究了  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ti-24Al-11Nb}$  合金脆断表面特征, 确定了 STM 在纳米尺度测量材料断裂表面分形维数的方法及原理, 并用来测量了上面两种合金脆断表面的分形维数  $D_F$ . 结果表明: 在纳米尺度的断口特征与用 SEM 在微米尺度观察到的断口形貌非常相似, 具有典型的解理脆断特征, 观察到了纳米数量级解理台阶. 断裂表面在纳米尺度上存在分形结构, 但不同断裂方向的分形维数  $D_F$  不相同.  $\text{Ti-24Al-11Nb}$  合金的分形维数高于  $\text{Ti}_3\text{Al}$  合金的分形维数. 研究表明使用 STM 并采用连续拓扑结构分形方法研究固体断裂中的原子过程以及用分形维数来描述材料的微观结构是很有可能的.

**关键词** 钛铝合金 断裂表面 纳米尺度 分形

自然界中真实分形结构的自相似性只存在于一定的度域范围, 而材料的结构从宏观、显微到微观均可能形成各种分形结构<sup>[1,2]</sup>. 要了解材料的分形结构和性能的关系, 则应该使测量分形的度域和决定性能的微观结构相一致. 如要研究微观结构(如空位分布、位错结构等), 则测量分形的度域应在微观范围. 特别是研究材料断裂表面分形时, 由于码尺均局限在微米尺度范围, 因而很难得到纳米结构的信息. 因此, 如果在纳米尺度上研究分形维数, 则测量分形维数的度域就需从微米和毫米尺度扩展到纳米尺度甚至到原子尺度. 而目前常用测量分形维数的实验方法, 如光学显微镜、扫描电子显微镜<sup>[3]</sup>、透射电子显微镜<sup>[3,4]</sup>以及小角度散射<sup>[5]</sup>, 由于方法的局限性都限制在特定的测试范围且存在一些问题<sup>[6]</sup>.

扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscope, 以下简称 STM)自从 1982 年问世以来<sup>[7,8]</sup>, 由于具有其它表面分析仪器无法比拟的优点, 如具有原子级高分辨率, 可实时地从微米到原子尺度得到在实空间中的表面三维图象, 可加环境, 不用特殊的制样, 并对样品无损伤等, 已广泛应用于表面科学、材料科学、生命科学等许多领域<sup>[9]</sup>. 最近几年又有应用 STM 探索在纳米尺度研究材料表面分形及断口形貌的报道<sup>[6,10~15]</sup>.

1994-10-06 收稿, 1995-01-15 收修改稿

\* 国家自然科学基金、武汉工业大学校基金和国家教育委员会环境与断裂开放实验室部分资助项目

\*\* 现在地址: 武汉工业大学新材料研究所, 武汉 430070

为了拓宽分形维数的研究度域,探索在微观度域(即纳米尺度)测量分形维数的方法,证实材料断裂表面存在纳米尺度分形结构,使用分形维数来研究材料的微观结构成为可能,本文用 STM 在纳米尺度研究了  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ti-24Al-11Nb}$  合金脆断表面的特征和分形维数,确定了用 STM 测量分形维数的方法及原理.

## 1 方法和原理

材料分别为  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ti-24Al-11Nb}$  合金,经  $1000^\circ\text{C}$  固溶 1.5 h 后空冷,再  $800^\circ\text{C}$  均匀化 2 h,空冷.

试样为单边缺口 I 型拉伸试样,尺寸为  $60\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0.8\text{ mm}$ ,直接用慢应变速率拉伸机将试样在空气中拉断,获得测试断口,并计算出相应的表观断裂韧性  $K_{\text{IC}}$ . 拉伸断口在丙酮中反复超声清洗,然后放入干燥箱内防止氧化,供 SEM 和 STM 观察与测量.

### 1.1 断裂表面的 STM 观察

STM 工作原理是在观察样品和探头针尖之间施加一定电压,若两者之间的距离足够小(通常小于  $1\text{ nm}$ ),则产生隧道电流. 隧道电流  $I_b$  可用下式表示<sup>[9]</sup>:

$$I_b \propto V_b \exp(-A\varphi^{1/2}S), \quad (1)$$

其中  $V_b$  是加在针尖和样品之间的偏置电压,  $\varphi$  为平均功函数并等于  $\frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2)$ ,  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  分别为针尖和样品的功函数,  $A$  为常数,  $S$  是针尖与样品表面之间的距离. 若保持隧道电流  $I_b$  恒定,即恒流模式,则针尖在垂直于样品方向上高低的变化就反映出样品表面的高低起伏轮廓.

采用恒流模式对  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ti-24Al-11Nb}$  合金断裂表面进行 STM 观察. 扫描隧道显微镜型号为 CSTM-9000 型. 测试所用的针尖偏压为  $1\text{ V}$ , 隧道电流为  $0.5\text{ nA}$ . 针尖为机械剪切的铂铱 ( $\text{Pt:Ir}=82:12$ ) 针尖和在  $\text{NaOH}$  水溶液中电化学腐蚀的钨 ( $\text{W}$ ) 针尖.

### 1.2 断裂表面分形维数的测量

分形维数  $D_F$  与分形曲线长度  $L$  和码尺  $\varepsilon$  之间有下列关系<sup>[16, 17]</sup>:

$$L = L_0 \left( \frac{\varepsilon}{L_0} \right)^{1-D_F}. \quad (2)$$

对断裂表面,选不同测量码尺  $\varepsilon$ ,测出断裂表面轮廓线长度  $L(\varepsilon)$ ,并做出  $\ln L(\varepsilon)$  与码尺  $\ln \varepsilon$  的关系曲线,如它们成线性关系,就可由其斜率与公式(2)求出分形维数  $D_F$ . 如何用 STM 来实现测量断裂表面的分形维数呢? 我们通过用改变像素点来变化测量码尺  $\varepsilon$  的方法,测出断裂表面轮廓线  $\ln L(\varepsilon)$  与  $\ln \varepsilon$  的关系,进而求出分形维数  $D_F$ .

用恒流模式对  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ti-24Al-11Nb}$  合金断口表面的同一区域采用不同的像素点 (pixel) 进行扫描,相当于选用不同的测量码尺  $\varepsilon$ ,可得到断口表面形貌细节不相同的 STM 图象. 若图象的像素点愈多(分辨率高),即测量码尺  $\varepsilon$  愈小,这时得到的 STM 图象反映断裂表面的细节越多,因此,三维 STM 图象越能反映断裂表面真实的起伏程度,相对应的断裂表面轮廓线  $L$  就越长.

选取不同像素点,相当于选取不同的码尺  $\varepsilon$ ,对断裂表面缺口前端同一区域进行扫描,获得一组分辨率不同的断裂表面的 STM 形貌象以及相应的三维图象并存入磁盘. 由计算机控

制可以在获得的断裂表面的 STM 图象上任一区域和任一方向做出断裂表面轮廓线  $L(\varepsilon)$ , 并由图象分析仪测出其长度. 从而就可得到与不同  $\varepsilon$  值相对应的断裂表面轮廓线的长度  $L(\varepsilon)$ , 做出  $\ln L(\varepsilon) - \ln \varepsilon$  曲线, 如它们构成线性关系, 由其斜率与公式 (2), 通过线性回归方法, 由计算机计算出分形维数  $D_F$ . 实验中所选用的扫描像素点数及相对应的码尺长度  $\varepsilon$  列于表 1.

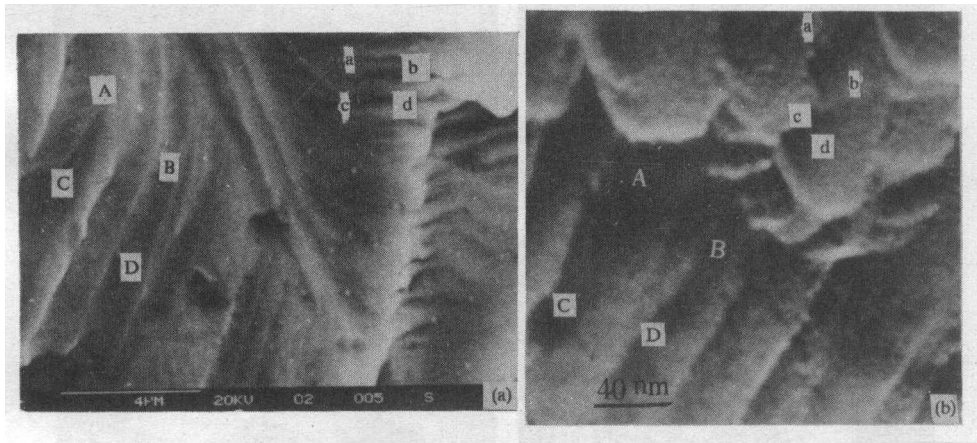
表 1 不同扫描像素点数所对应的码尺长度

| 合金                     | 码长 $\varepsilon/\text{nm}$ | 扫描像素点数 |      |      |       |       |      |      |      |
|------------------------|----------------------------|--------|------|------|-------|-------|------|------|------|
|                        |                            | 60     | 80   | 90   | 100   | 120   | 150  | 160  | 180  |
| Ti-24Al-11Nb           | $\varepsilon_x$            | 6.82   | 5.12 | 4.55 | 4.09  | 3.41  | 2.73 | 2.56 | 2.27 |
|                        | $\varepsilon_y$            | 8.13   | 6.09 | 5.42 | 4.88  | 4.07  | 3.75 | 3.05 | 2.71 |
| $\text{Ti}_3\text{Al}$ | $\varepsilon_x$            | 13.6   |      | 9.09 | 8.18  | 6.82  | 5.46 |      | 4.5  |
|                        | $\varepsilon_y$            | 16.2   |      | 10.8 | 9.7   | 8.1   | 6.5  |      | 5.42 |
|                        | $\varepsilon_{xy}$         | 21.2   |      | 14.1 | 12.69 | 11.86 | 8.49 |      | 7.04 |

## 2 结果与讨论

### 2.1 断裂表面纳米尺度的结构特征

图 1(a) 为用 SEM 在微米尺度观察到的  $\text{Ti}_3\text{Al}$  合金拉伸断口形貌, 它由大小解理台阶与河流花样构成. 大的解理台阶 AB, CD 等构成扇形花样, 其间距约为  $1 \sim 2 \mu\text{m}$ . 在这些大的解理台阶之间往往沿横向分布有很多小的台阶. 如图 1(a) 上 ab, cd 所示, 这些小台阶的间距约为  $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ .

图 1  $\text{Ti}_3\text{Al}$  合金脆断断口的 SEM(a) 和 STM(b) 形貌

AB, CD 表示大的解理台阶; ab, cd 表示小的解理台阶

在纳米尺度上, 用 STM 观察同一  $\text{Ti}_3\text{Al}$  合金断口形貌如图 1(b) 所示. 比较图 1(a) 和图 1(b) 可清楚地看到, 两者存在很大的相似性. 断口也由大小解理台阶与河流花样构成. 图 1(b) 上 AB 和 CD 是大的解理台阶, 但宽度只有  $20 \sim 40 \text{ nm}$ . 在大台阶之间沿横向分布有更小的台阶, 如图 1(b) 上 ab, cd 所示, 其间距约为  $5 \sim 10 \text{ nm}$ . 所以, 在纳米尺度可以发现更初始的解理台阶, 而微米尺度上观察到的解理台阶实际上是上千个纳米级解理台阶汇聚在一起的结果<sup>[13]</sup>.

从上可知在纳米尺度  $\text{Ti}_3\text{Al}$  合金断口形貌与在微米尺度的断口形貌具有较好的相似性,或者说其断裂结构具有相似性. 根据 Mandelbrot 的分形理论<sup>[1]</sup>, 可以认为  $\text{Ti}_3\text{Al}$  合金断口在纳米尺度上也是一种分形结构.

## 2.2 断裂表面在纳米尺度上的分形维数

图 2 是一组用不同像素点(亦即不同码尺  $\epsilon$ ), 对  $\text{Ti}_3\text{Al}$  合金断裂表面缺口前端相同区域扫描时所获得的 STM 图象, 扫描范围为  $820\text{ nm} \times 976\text{ nm}$ . 从图 2 可知随着扫描像素点的增多(码尺  $\epsilon$  变小), 如像素点为  $180 \times 180$  时, 对应图 2(a), 获得的断口表面形貌细节较多. 随着扫描像素点的减少(码尺  $\epsilon$  增大), 则断口表面形貌的细节减少, 如图 2(b) 到图 2(d) 所示. 在图 2 每 1 张图的左上角均给出了与图中直线 AB 相对应的断口表面轮廓线. 从上可知, 随着扫描像素点数增多, 轮廓线中所含的峰数逐渐增多, 故轮廓线的总长度  $L(\epsilon)$  随扫描像素点增加(即码尺  $\epsilon$  减少)而增长, 因而可以测出断裂表面轮廓线长度  $\ln L(\epsilon)$  随码尺  $\ln \epsilon$  的变化关系曲线. 图 3 是图 2(a) 的三维图象.

图 4 是在  $\text{Ti}_3\text{Al}$  合金断口表面缺口前端沿  $x$  方向(裂纹扩展方向, 曲线 1)、 $y$  方向(垂直

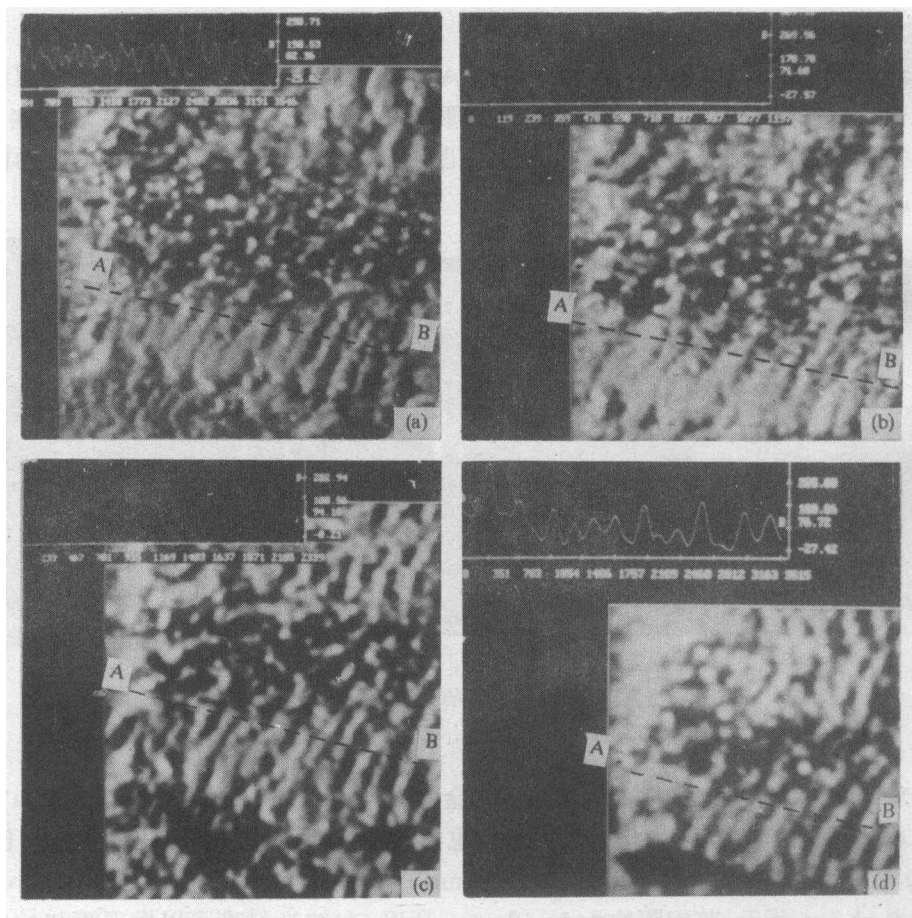


图 2 不同像素点扫描断口的 STM 形貌及轮廓线, 扫描范围  $820\text{ nm} \times 976\text{ nm}$   
(a)  $180 \times 180$  点, (b)  $150 \times 150$  点, (c)  $120 \times 120$  点, (d)  $90 \times 90$  点

于裂纹扩展方向, 曲线 (2) 和与  $x$  方向成  $30^\circ$  的  $xy$  方向 (曲线 3) 测出的断口轮廓线  $\ln L(\epsilon)$  随  $\ln \epsilon$  的变化关系. 图 5 是在 Ti-24Al-11Nb 合金断口表面缺口前端沿  $x$  方向 (曲线 1)、 $y$  方向 (曲线 2) 测出的断口轮廓线  $\ln L(\epsilon)$  随  $\ln \epsilon$  的变化关系. 在图 4 和 5 中, 每一方向均测量了三条相近与相邻的平行轮廓线, 因而对同一个  $\epsilon$  值, 有 3 个  $\ln L(\epsilon)$  值. 从图 4 和 5 可知, 在纳米尺度上, 两种合金的断裂表面轮廓线  $\ln L(\epsilon)$  与码尺  $\ln \epsilon$  是较好的直线关系 (图中只给出一条轮廓线的  $\ln L(\epsilon)$  随  $\ln \epsilon$  的变化关系), 故  $Ti_3Al$  与 Ti-24Al-11Nb 合金的断口表面

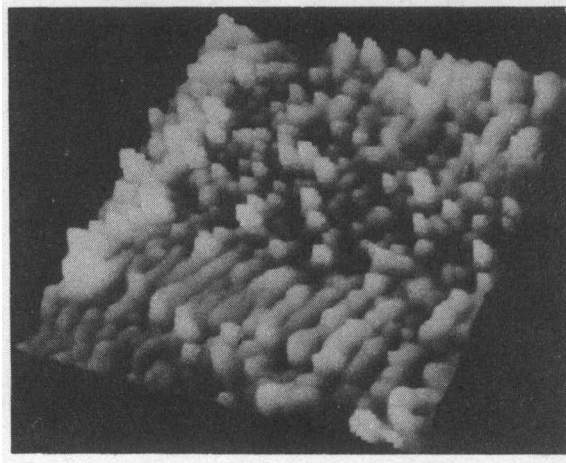


图 3 图 2(a) 的三维图象

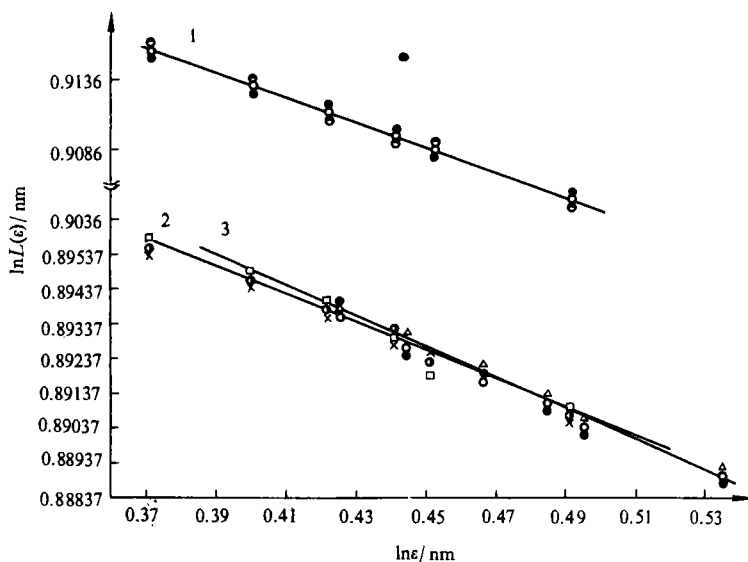


图 4 用 STM 测出的  $Ti_3Al$  断口的  $\ln L(\epsilon)$ - $\ln \epsilon$  曲线

1—— $x$  方向, 2—— $y$  方向, 3—— $xy$  方向

在纳米尺度仍具有分形结构. 值得指出的是, 当改变象素点数用 STM 对材料断裂表面同一区域进行扫描时, 只要获得稳定的、重复性好的材料断裂表面 STM 图象, 断裂表面轮廓线的长度  $L(\epsilon)$  随  $\epsilon$  的变化是稳定的 (即对同一码尺  $\epsilon$ , 测出的  $L(\epsilon)$  值不分散), 因此计算出的分形维数  $D_F$  具有较高的稳定度.

由实际测出的  $\ln L(\epsilon)$ - $\ln \epsilon$  关系, 按公式 (2), 由计算机线性回归出每一条断裂表面的轮廓线所对应的分形维数  $D_F$  及相关系数  $R$ , 每个方向各测三条平行的轮廓线, 结果如表 2 所示,  $Ti_3Al$ , Ti-24Al-11Nb 合金的表观断裂韧性同时列于表 2.

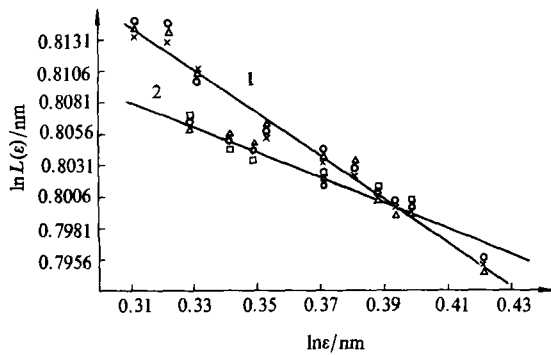


图 5 用 STM 测出的 Ti-24Al-11Nb 断口的  $\ln L(\varepsilon) - \ln \varepsilon$  曲线

1—x 方向, 2—y 方向

从表 2 可知, 在纳米尺度上, 沿断裂表面不同方向扫描时, 测出的分形维数  $D_F$  并不相同. 沿裂纹扩展方向的断口轮廓线的分形维数高于垂直于裂纹扩展方向断口轮廓线的分形维数. 不论在断裂表面沿 x 方向或沿 y 方向扫描, Ti-24Al-11Nb 合金断裂表面的分形维数  $D_F$ , 均高于  $Ti_3Al$  合金断裂面的分形维数.

已导出分形维数  $D_F$  与材料断裂韧性  $K_{IC}$  的关系, 并在微米尺度上用实验进行了验证. 理论和实验均表明  $K_{IC}$  和  $D_F$  有正变化关系<sup>[17]</sup>. 在纳米尺度上, Ti-24Al-11Nb

表 2  $Ti_3Al$ , Ti-24Al-11Nb 合金断裂表面不同扫描方向的分形维数

| 合金           | $K_{IC}/MPa \cdot m^{1/2}$ |    | x 方向    |       | y 方向    |       | xy 方向    |          |
|--------------|----------------------------|----|---------|-------|---------|-------|----------|----------|
|              |                            |    | $D_x$   | $R_x$ | $D_y$   | $R_y$ | $D_{xy}$ | $R_{xy}$ |
| $Ti_3Al$     | 9.6                        | 测  | 1.083 5 | 0.994 | 1.052 4 | 0.982 | 1.059 3  | 0.978    |
|              |                            | 量  | 1.095 8 | 0.986 | 1.049 9 | 0.958 | 1.061 0  | 0.921    |
|              |                            | 值  | 1.096 8 | 0.998 | 1.041 7 | 0.967 | 1.044 6  | 0.977    |
|              |                            | 平均 | 1.092 0 |       | 1.046 3 |       | 1.054 6  |          |
| Ti-24Al-11Nb | 20                         | 测  | 1.173 6 | 0.980 | 1.089 1 | 0.966 |          |          |
|              |                            | 量  | 1.166 9 | 0.984 | 1.078 9 | 0.962 |          |          |
|              |                            | 值  | 1.177 6 | 0.989 | 1.079 6 | 0.994 |          |          |
|              |                            | 平均 | 1.172 3 |       | 1.082 5 |       |          |          |

合金断裂表面的  $D_F$  高于  $Ti_3Al$  合金的  $D_F$  可能与 Ti-24Al-11Nb 合金的  $K_{IC}(20MPa \cdot m^{1/2})$   $Ti_3Al$  合金的  $K_{IC}(9.6MPa \cdot m^{1/2})$  高有关. 但在纳米尺度上,  $K_{IC}$  和  $D_F$  的实验关系是否也是线性的? 这方面的工作正在进行.

在微米尺度上, Ti-24Al-11Nb 合金断裂表面沿裂纹扩展方向的分形维数  $D_F$  为 1.203,  $Ti_3Al$  合金的  $D_F$  为 1.081<sup>[17]</sup>, 在结构上与微米数量级的解理台阶对应. 而在纳米尺度上, 两种合金的分形维数均与微米尺度上的不同, 在结构上应与纳米级的解理台阶对应. 不同度域上对应不同的分形维数与文献[18]提出的 Multirange 分形理论相符合.

在纳米尺度上, 断口表面具有分形结构特征, 而且断口表面的分形维数具有方向性, 是否预示着分形维数与材料的某种微观结构有关? 研究已经表明, STM 是一种在纳米度域测量材料断裂表面分形维数的有效方法, 因此如何寻找纳米尺度的分形维数与微观结构及性能的关系正是我们将来要做的工作.

### 3 结论

可用 STM 在纳米尺度研究材料断裂表面特征并测量分形维数. 观察到断裂表面上的纳米级解理台阶, 断裂表面在纳米尺度上存在分形结构, 但沿不同断裂方向的分形维数不同, Ti-24Al-11Nb 合金断裂表面的分形维数比  $Ti_3Al$  合金断裂表面的分形维数高. 研究表明, 很有可

能用 STM 并采用连续拓扑结构分形方法研究固体断裂中原子过程以及用分形维数来描述材料的微观结构。

### 参 考 文 献

- 1 Mandelbrot B B. The Fractal geometry of Nature. Freeman, San Frasco: Freeman, 1983. 1~30
- 2 龙期威, 穆在勤. 有限层次分形结构和固体断裂行为. 中国科学, A 辑, 1994, 24(1): 94
- 3 Yehoda J E, Messier R. Are thin film physical structure fractal? Appl Surf Sci, 1985, 22/23: 590
- 4 Voss R F, Laibowitz R B, Alessandrini E I. Fractal (Scaling) clusters in thin gold films near the percolation threshold. Phys Rev Lett, 1992, 49(19): 1441
- 5 Gómez-Rodríguez J M, Asenjo A, Salvarezza R C *et al.* Measuring the fractal dimension with STM: application to vacuum-evaporated gold. Ultramicroscopy, 1992, 42~44: 1321
- 6 Mitchell M W, Bonnell D A. Quantitative topographic analysis of fractal surfaces by scanning tunneling microscopy. J Mater Res, 1990, 5(10): 2244
- 7 Binning G, Rohrer H, Gerber C *et al.*  $7\times 7$  reconstruction on Si(111) resolved in real space. Phys Rev Lett, 1983, 50(2): 120
- 8 Binning G, Rohrer H, Gerber C *et al.* Surface studies by scanning tunneling microscopy. Phys Rev Lett, 1982, 49(1): 57
- 9 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, 1993. 1~15
- 10 Mitchell M W, Bonnell D A. Quantitative topographic analysis of fractal surfaces by scanning tunneling microscopy. J Mater Res, 1990, 5(10): 2244
- 11 Müller M, Vehoff H, Neuman P. STM on cracks in brittle materials. Ultramicroscopy, 1992, 42~44: 1412
- 12 Fries T H, Oster K, Wandelt K. In situ scanning tunneling microscopy of three-point bending investigation. Acta Metall Mater, 1994, 42(9): 3493
- 13 Zhang Yue, Chu W Y, Wang Y B *et al.* Scanning tunneling microscopy observation of the cleavage fracture surfaces of titanium aluminide. J Vac Sci Technol B, 1994, 12(3): 1722
- 14 Sriram T S, Ke C M, Chung Y W. Fatigue deformation of silver single crystal: STM evidence for crack nucleation, measurements of slip irreversibility and verification of a new scaling relation for fatigue life. Acta Metall Mater, 1993, 41(8): 2515
- 15 Stelmashenko N A, Walls M G, Brown L M. Microindentation on W and Mo oriented single crystals: an STM study. Acta Metall Mater, 1993, 41(11): 2855
- 16 Pande C S, Richards L E. Fractal characterization of fractured surfaces. Acta Metall Mater, 1987, 35(7): 1633
- 17 张 跃, 褚武扬, 王燕斌等. Ti-24Al-11Nb 氢致脆断分形研究. 金属学报, 1993, A29(9): 393
- 18 Lung C W. Multirange fractal description of fractured surfaces. Mater Sci and Eng, 1994, A177: 299