

# 仿晶型铁素体表面浮凸的扫描 隧道显微镜研究 \*

薄祥正 方鸿生

(清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

**摘 要** 用扫描隧道显微镜观察研究了 Fe-0.37C(质量分数, %) 钢中仿晶型铁素体 (GBA) 的表面浮凸, 发现 GBA 确实产生了表面浮凸, 浮凸只是由 GBA 本身引起的, 而不是由 GBA 和它在基体中的塑性变形共同引起的. GBA 表面浮凸只在晶界一侧的奥氏体晶粒形成, 与此相邻的奥氏体晶粒内未观察到与组织相对应的表面浮凸. 说明 GBA 与奥氏体的界面是共格或半共格的, 而与相邻奥氏体的界面可能是非共格的. GBA 的浮凸高度为 157—352 nm, 最大形状变形量为 0.37. GBA 宽面上存在着巨型台阶, 台阶的高度约为 300 nm. 边-边激发形核形态在 GBA 中普遍存在. 所有这些说明 GBA 是以激发形核-台阶生长机制形成的.

**关键词** 仿晶型铁素体, 扫描隧道显微镜, 表面浮凸, 共格, 激发形核, 台阶生长

**中图法分类号** TG111

## STUDY OF THE SURFACE RELIEF EFFECTS ASSOCIATED WITH GRAIN BOUNDARY ALLOTRIOMORPHS BY SCANNING TUNNELING MICROSCOPY

BO Xiangzheng, FANG Hongsheng

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

Correspondent: BO Xiangzheng, Tel: (010)62782361, E-mail: fhs-dms@tsinghua.edu.cn.

Manuscript received 1997-09-23, in revised form 1997-12-11

**ABSTRACT** In this paper, surface relief effects associated with grain boundary allotriomorph (GBA) in an Fe-0.37C (mass fraction, %) steel were investigated by scanning tunneling microscopy (STM) for the first time. It was discovered that GBA does produce surface reliefs. The surface reliefs originate only from the GBA, not from both the GBA and its slip accommodation which took place in the matrix. The GBA which exhibits the surface relief is only developed into one austenite grain, and the GBA in adjacent austenite does not produce surface relief effects. This means that the GBA/austenite interface is coherent or partially coherent, but the interface between the GBA and the adjacent austenite may be incoherent. The height of surface reliefs is 157–352 nm, and the maximum shape deformation is 0.37. On the broad face of the GBA exist super ledges, whose height is 300 nm. The configuration of edge-to-edge sympathetic nucleation is commonly observed in GBAs. All the experimental results indicate that GBA is formed by a sympathetic nucleation-ledge-wise growth mechanism.

\* 国家自然科学基金资助项目 59771036

收到初稿日期: 1997-09-23, 收到修改稿日期: 1997-12-11

**KEY WORDS** GBA, STM, surface relief, coherent, sympathetic nucleation ledgewise growth

Dube 将钢中先析出铁素体的形态分为六类<sup>[1-3]</sup>: 晶界仿晶型铁素体 (GBA)、魏氏组织侧片、锯齿型铁素体、晶内魏氏组织片条、晶界和晶内等轴状铁素体以及块状结构. 魏氏组织会产生帐篷型表面浮凸<sup>[3-7]</sup>, 然而晶界仿晶型铁素体是否能够产生浮凸至今未见报道, 这主要是因为 GBA 是以扩散机制形成的. Christian<sup>[8]</sup> 认为表面浮凸的形成是因为界面处两点阵保持共格或半共格关系, 而且最近指出<sup>[9]</sup>, 在一些扩散型相变中, 点阵对应关系能够维持, 因为 GBA 与魏氏组织铁素体 (WF) 并不分离, 因此 GBA 与奥氏体的位向关系与从 GBA 析出的 WF 与奥氏体的位向关系相同<sup>[2]</sup>, 即为 K-S 关系<sup>[10]</sup>. 最近发现, 晶界析出物尽可能与母相基体保持共格<sup>[11,13]</sup>, 因此, 伴随 GBA 的形成, 产生表面浮凸是可能的.

由于扫描隧道显微镜 (STM) 具有远大于光学显微镜的分辨本领, 横向分辨率为 0.1 nm, 纵向分辨率为 0.01 nm<sup>[14,15]</sup>, 因此 STM 用于表面浮凸的观察具有显著优点<sup>[16-21]</sup>. 本文尝试用 STM 观察钢中 GBA 的表面浮凸, 力图进一步阐述其形成机制.

## 1 实验方法

实验用合金为 Fe-0.37C(质量分数, %), 其铸锭经 1200 °C 扩散退火 48 h 后, 切成 10 mm×10 mm×4 mm 的薄片. 机械抛光后的样品封入真空度为 10<sup>-4</sup> Pa 的石英玻璃管中, 1200 °C 奥氏体化 20 min, 然后淬入室温水, 不敲碎玻璃管 (保护样品表面不受氧化), 形成 GBA 和 WF 片条的表面浮凸; 而残余奥氏体转变为珠光体, 珠光体不产生表面浮凸.

STM 观察之前, 先用光学显微镜观察 GBA 和 WF 的表面浮凸. 样品表面打显微硬度做标记, 便于观察表面浮凸经腐蚀后同一视场的显微组织. STM 在大气环境下室温观察, 采用恒电流模式, 隧道电流为 1.5 nA, 偏压为 30 mV. 针尖是钨丝在 5 mol/L 的 NaOH 水溶液中经电化学腐蚀而成.

## 2 结果与讨论

### 2.1 GBA 表面浮凸

2.1.1 光学显微镜下 GBA 的表面浮凸 图 1a 所示为光学显微镜下 GBA 和 WF 的表面浮凸. GBA 的浮凸如箭头 A 所指, WF 的浮凸如箭头 B 所指, WF 形核于 GBA, 这与 Aaronson 等人的观察结果相同<sup>[2,3]</sup>. 腐蚀后同一视场的 GBA 显微组织如图 1b. GBA 在晶界处形核, 向两奥氏体晶粒内生长; 而对应的图 1a 中产生表面浮凸的 GBA 只向一奥氏体晶粒内生长, 向另一相邻奥氏体内生长的 GBA 并未产生表面浮凸. 形成表面浮凸的先决条件是沉淀相与基体相界面保持共格或半共格<sup>[8]</sup>, 因此, 形成表面浮凸的 GBA 与奥氏体的界面是共格或半共格的, 而与它相邻的 GBA 与另一奥氏体的界面却可能是非共格的. Watson 和 McDougall 认为 GBA 与奥氏体的界面是非共格的, 因此他们用光学显微镜未观察到 GBA 的表面浮凸<sup>[4]</sup>. 图 1b 中箭头所指的 GBA 在图 1a 中也未观察到它所引起的宏观形状应变. 虽然 GBA 与母相保持一定的位向关系<sup>[2]</sup>, 但是界面处原子的对应排列却不尽相同. 当原子的对应排列较差时, 两相界面是非共格的, 此时无表面浮凸的产生; 当原子的对应排列较好时, 两相界面是共格的, 此时会形成表面浮凸.

图 1a 中 GBA 引起的表面浮凸的宽度为  $2.0\text{--}2.5\ \mu\text{m}$ , 与图 1b 中腐蚀后的组织宽度相近. 这说明 GBA 的表面浮凸只是由 GBA 自身引起的, 不是由 GBA 和它在基体中的塑性变形共同引起的, 这与 Christian 提出的模型不同 [8].

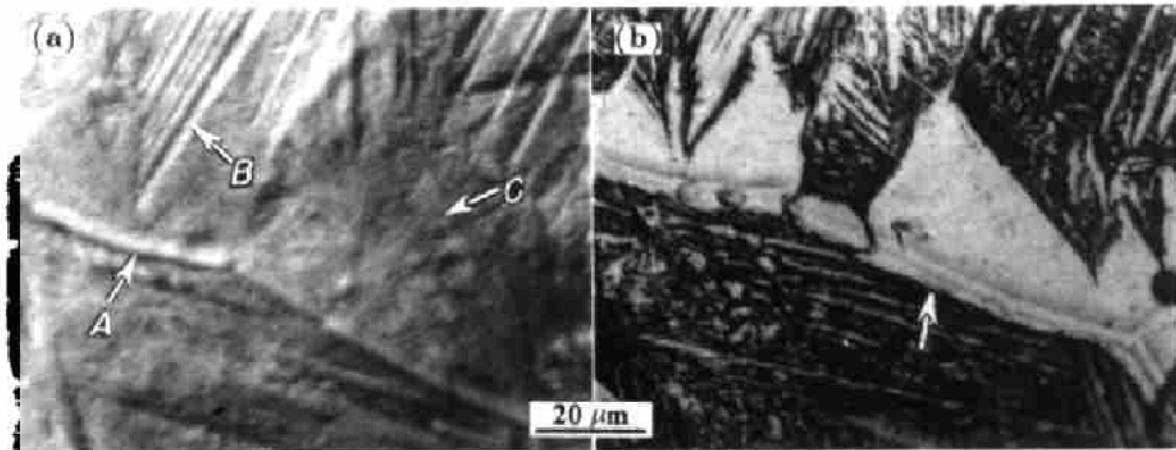


图 1 Fe-0.37C(质量分数, %) 合金中 GBA 的光镜照片

Fig.1 Optical micrograph of GBA relief in Fe-0.37C (mass fraction,%)

(a) surface relief due to GBA formation

(b) microstructure of GBA at the same area as Fig.1a after etching

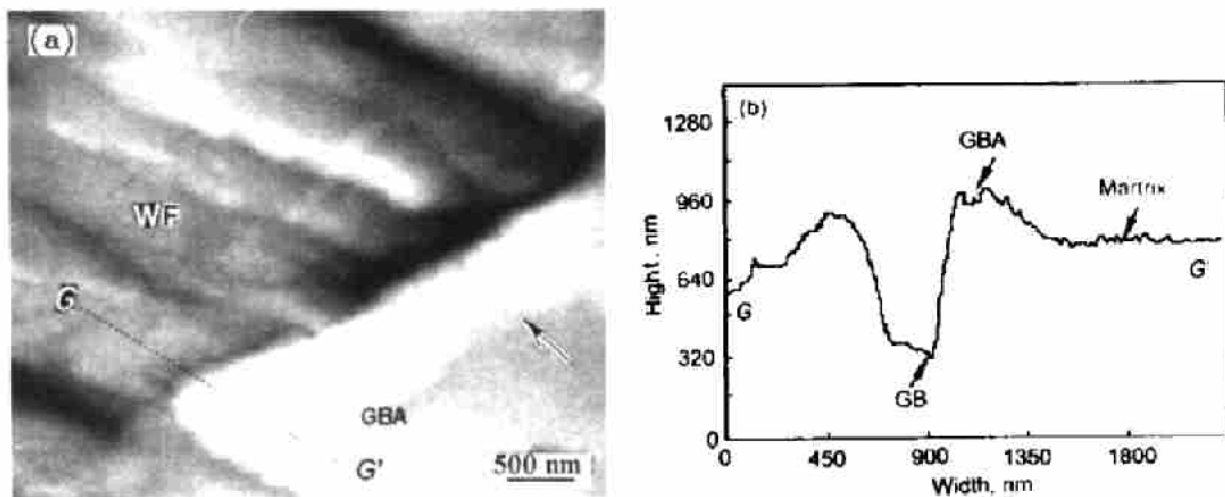


图 2 GBA 表面浮凸的 STM 图像

Fig.2 STM image of surface relief associated with GBA

WF — widmanstatten ferrite, GBA — grain boundary allotriomorph

(a) STM image (b) height profile along the line GG' in Fig.2a

2.1.2 STM 下 GBA 的表面浮凸 STM 下 GBA 和 WF 的表面浮凸如图 2 所示, 图中 WF 片条和 GBA 清晰可见, GBA 宽为  $0.8\ \mu\text{m}$ , WF 宽为  $0.2\text{--}1.0\ \mu\text{m}$ . 图 2b 为沿图 2a 中直线的高度起伏曲线, 由此可知 WF 和 GBA 浮凸的高度和形状变形量. 图中的 GBAs 之间存在着界面, 如箭头所示, 它们的长宽比约为 0.32, 与以前的报道 (1/3) 相近 [22].

图 3 是 GBA 浮凸的另一 STM 图像, GBA 如字母 A, B, C 和 D 所示, 宽度约为  $200\ \text{nm}$ , 它们的长宽比平均为 0.33. 图中的 GBA 形核于晶界, 但只是向晶界一侧的奥氏体长大, 在另

一侧奥氏体晶粒内无 GBA 的表面浮凸, 这与光学显微镜的观察结果相符. 图 3b 显示了沿图 3a 中直线  $HH'$  起伏曲线, 由此可知, 晶界凹陷于表面.

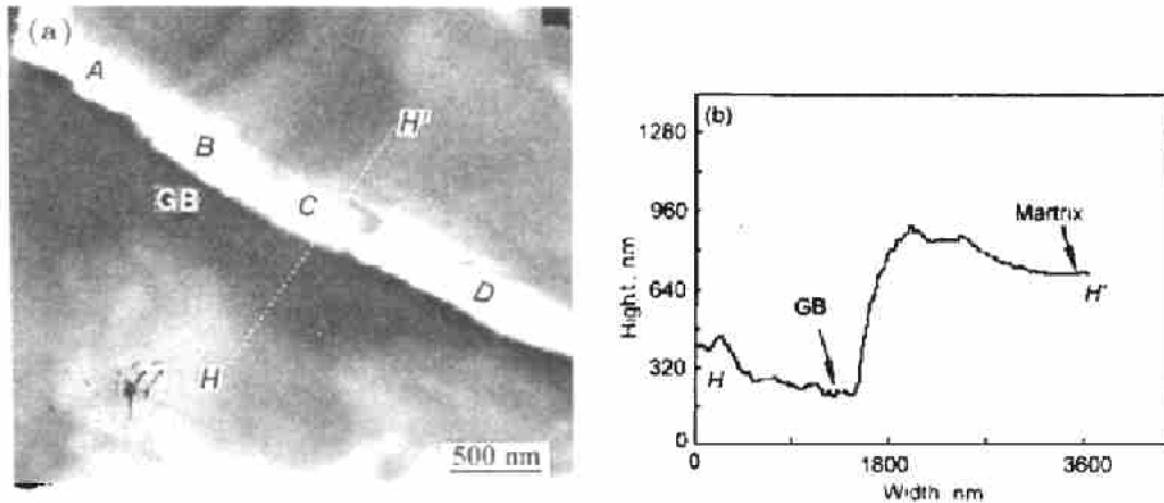


图 3 GBA 表面浮凸的 STM 图像

Fig.3 STM image of surface relief due to GBA formation, GB — grain boundary

(a) STM image (b) height profile along the line  $HH'$

## 2.2 半共格界面

在用光学显微镜对 Al-4.5Cu(质量分数, %) 合金的 GBA 研究中, 发现会形成“帐篷型”表面浮凸<sup>[23]</sup>; 而 Ti-Cr 合金中 GBA 与母相的界面是包含生长台阶和错配位错的半共格界面<sup>[24]</sup>, 形成了“帐篷型”表面浮凸<sup>[25]</sup>. 图 1, 图 2a, 图 3a 结果证实钢中 GBA 也能形成表面浮凸.

GBA 生长的驱动力为奥氏体与铁素体的化学自由能之差 ( $\Delta G_v$ ) 和界面能的最小化. Aaronson 指出<sup>[2]</sup>, 当  $\Delta G_v$  为零时, 界面能最小化会发生作用, 以促进 GBA 的进一步生长. 含有位错面 (Dislocation facets) 的 GBA 与奥氏体的界面是半共格的, 它的界面能低于非共格界面的, 因此位错面尽可能替代非共格界面. 此后, Hall 等人<sup>[26]</sup> 在 fcc/bcc 界面引入单原子层结构台阶, 使共格区从 8% 升到 25%; 而 Russell 等人<sup>[27]</sup> 进一步阐述结构台阶之间的无序区域, 可由于错配位错的插入而变为半共格. 所以, Aaronson 所预测的位错面实质为紧密排列的结构台阶和错配位错. 因此, GBA/奥氏体界面是半共格的. 半共格界面意味着两相的点阵对应性和原子位置的对应性, 从而形成 GBA 表面浮凸<sup>[9,28]</sup>.

## 2.3 激发形核 - 台阶生长机制

在用透射电镜对钢和有色合金中片状相的观察中, 发现激发形核存在着三种方式<sup>[29-30]</sup>: 面-面激发 (FTF)、边-面激发 (ETF) 和边-边 (ETE) 激发. 用 STM 观察 GBA 表面浮凸的过程中, ETE 激发形核在 GBA 中普遍存在.

图 2 中 WF 片条从 GBA 的宽面处激发生长, 是以 ETE 方式激发形核的. 图 3 中 GBAs 之间的界面清晰可见, 相互平行, 是 ETE 激发形核的结果. 另一 GBA 中 ETE 激发形核的形态如图 4 所示, GBA 形核于三个奥氏体晶粒交界的晶隅处, 相互之间存在着界面.

用 STM 发现 GBA 表面浮凸的宽面上存在着台阶, 如图 5a 中箭头所示. 台阶的高度约 300 nm, 为巨型台阶, 与 Bradley 等人的结果相符<sup>[22]</sup>. 而且, 台阶前沿存在障碍物, 阻碍台阶

的横向迁移, 说明台阶是可动的. 在钛基合金中, 用透射电镜观察到 GBA 宽面上的生长台阶和错配位错, 而在浮凸样品中观察到台阶的存在. 这些都说明了 GBA 是以台阶生长机制长大的. 台阶的存在, 进一步表明 GBA 与基体界面的半共格属性, 也说明表面浮凸是以台阶横向迁移方式形成的.

综上所述, GBA 是以激发形核 - 台阶生长机制形成的.

#### 2.4 表面浮凸的定量测量

图 2, 3, 5 各 GBA 的浮凸高度分别为 157, 191, 352 nm, 而由图 2b 高度曲线可知, WF 的浮凸高度约为 146 nm, 低于它的形核位置 GBA 的浮凸高度 157 nm.

图 5 中, 由于台阶前沿存在着障碍物, 沿直线  $SS'$  的高度起伏曲线未穿过“平坦”的基

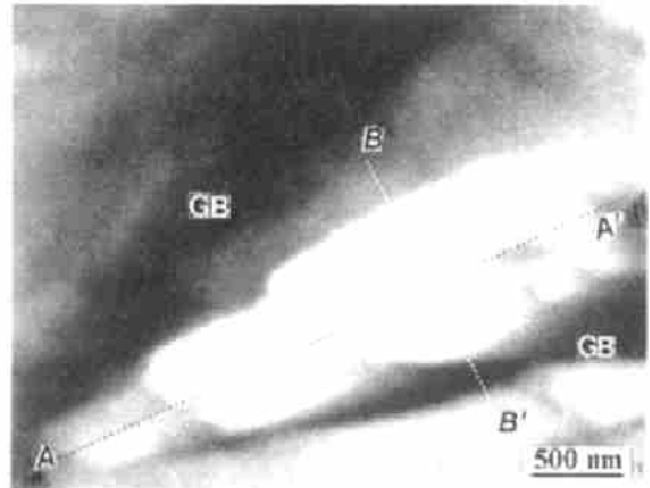


图 4 边 - 边激发形核的 GBA 表面浮凸

Fig.4 GBA surface relief nucleated edge-to-edge sympathetically

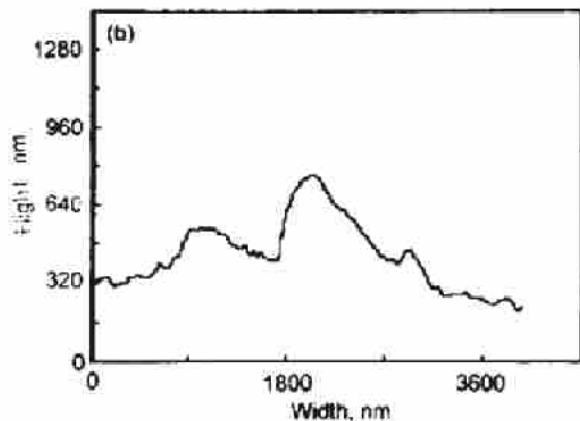
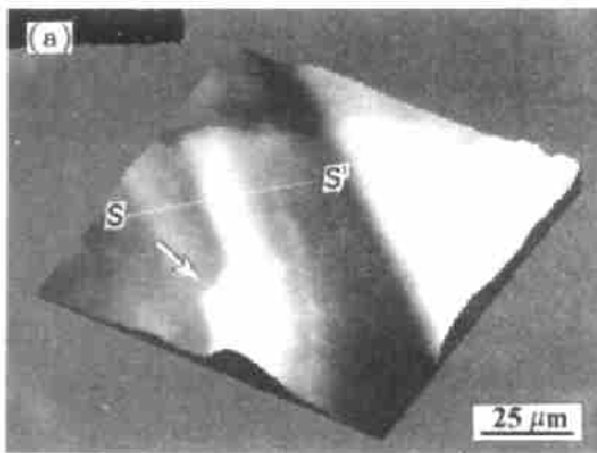


图 5 GBA 宽面上的巨型台阶

Fig.5 Superledge on a broad face of GBA

(a) STM image (b) profile along the line  $SS'$  in (Fig.5a)

体, 因而不能准确地测量 GBA 浮凸的形状变形量. 图 2, 3 中 GBA 浮凸的形状变形量分别为 0.37, 0.14, 最大形状变形量为 0.37, 与 WF 的值相近 [7].

### 3 结 论

(1) 在 Fe-0.37C 钢中, 伴随 GBA 的形成产生了表面浮凸. 这表明 GBA 与母相基体的界面是共格或半共格的.

(2) GBA 浮凸的宽度与腐蚀后的对应组织宽度相近, 说明 GBA 浮凸只是由它自身引起的, 不是由 GBA 和它在基体中的塑性变形共同引起的.

(3) GBA 表面浮凸只形成于晶界一侧的奥氏体晶粒, 而与此晶粒相邻的奥氏体晶粒内没有观察到与组织相对应的 GBA 表面浮凸. 这说明, GBA 与晶界一侧的奥氏体保持共格或半共格关系, 而与另一侧奥氏体的界面可能为非共格.

(4) GBA 表面浮凸高度为 157 — 352 nm, 最大形状变形量 0.37, 与 WF 形状变形量相近.

(5) GBA 宽面上存在着巨型台阶, 台阶高度约为 300 nm. 台阶的存在说明 GBA 与母相界面是共格或半共格的, GBA 浮凸是以台阶机制形成的. 边-边激发形核在 GBA 的表面浮凸中普遍存在. GBA 的形成机制是激发形核-台阶生长.

## 参 考 文 献

- 1 Dube C A, Aaronson H I, Mehl R F. *Rev Met*, 1958; 55: 201
- 2 Aaronson H I. In: Zackey V F, Aaronson H I eds., *Decomposition of Austenite by Diffusional Processes*. New York: Interscience Publishers, 1962: 387
- 3 Aaronson H I, Laird C, Kinsman K R. *Phase Transformations*, Metals Park, Ohio: ASM, 1970: 313
- 4 Watson J D, McDougall P G. *Acta Metall*, 1973; 21: 961
- 5 Kinsman K R, Eichen E, Aaronson H I. *Metall Trans*, 1975; 6A: 303
- 6 Hall M G, Aaronson H I. *Metall Mater Trans*, 1994; 25A: 1923
- 7 薄祥正, 方鸿生, 王家军, 王峥华. *金属学报*, 1998; 34: 345  
(Bo X Z, Fang H S, Wang J J, Wang Z H. *Acta Metall Sin*, 1998; 34: 345)
- 8 Christian J W. In: Zackey V F and Aaronson H I eds., *Decomposition of Austenite by Diffusional Processes*. New York: Interscience, 1962: 371
- 9 Christian J W. *Metall Mater Trans*, 1994; 25A: 1821
- 10 Kurdjumow G V, Sachs G. *Z Phys*, 1939; 64:325
- 11 Aaronson H I, Furuhashi T, Rigsbee J M, Reynolds W T Jr, Howe J M. *Metall Trans*, 1990; 21A: 2369
- 12 Furuhashi T, Maki T. *Metall Trans*, 1992; 33: 734
- 13 Aaronson H I, Russell K C. In: Aaronson H I, Laughlin D E, Sekerka R F, Wayman C M eds., *Proc Int Conf on Solid-to-Solid Phase Transformations*. Warrendale, PA: TMS-AIME, 1994: 371
- 14 Binnig G, Rohrer H, Gerber Ch, Weibel E. *Phys Rev Lett*, 1982; 49: 57
- 15 Binnig G, Rohrer H. *Surf Sci*, 1983; 126: 236
- 16 Yamamoto M, Fujisawa T, Saburi T, Kurumizawa T, Kusao K. *Surf Sci*, 1992; 266: 289
- 17 Fang H S, Wang J J, Yang Z G, Li C M, Zheng Y K, Li C X. *Metall Mater Trans*, 1996; 27A: 1535
- 18 Wang J J, Fang H S, Zheng Y K, Yang Z G. *ISIJ Int*, 1995; 35: 992
- 19 Yang Z G, Fang H S, Wang J J, Li C M, Zheng Y K. *Phys Rev*, 1995; B52: 7879
- 20 Swallow E, Bhadeshia H K D H. *Mater Sci Technol*, 1996; 12: 121
- 21 Bo X Z, Fang H S, Wang J J. *Scripta Mater*, 1997; 37: 555
- 22 Bradley J R, Rigsbee J M, Aaronson H I. *Metall Trans*, 1977; 8A: 323
- 23 Clark H M, Wayman C M. *Metall Trans*, 1977; 8A: 206
- 24 Furuhashi T, Aaronson H I. *Acta Metall Mater*, 1991; 39: 2887
- 25 Furuhashi T, Ogawa T, Maki T. *Scripta Mater*, 1996; 34: 381
- 26 Hall M G, Aaronson H I, Kinsman K R. *Surf Sci*, 1972; 31: 257
- 27 Russell K C, Hall M G, Kinsman K R, Aaronson H I. *Metall Trans*, 1974; 5: 1503
- 28 Howe J M. *Metall Mater Trans*, 1994; 25A: 1917
- 29 Aaronson H I, Wells C. *Trans AIME*, 1956; 206: 1216
- 30 Aaronson H I, Spanos G, Masamura R A, Vardiman T G, Moon D W, Menon E S K, Hall M G. *Mater Sci Eng*, 1995; B32: 107