

{259}_f 马氏体表面浮凸的 AFM 定量分析 及其相变切变角的测定*

林晓娉 谷南驹 张勇 孟昭伟 马晓莉

河北工业大学材料学院, 天津 300130

摘要 利用原子力显微镜(AFM)对 Fe₂₃Ni_{0.55}C 合金 {259}_f 马氏体表面浮凸作了观察与定量分析, 并测定了其不同变体的相变切变角. 试验结果表明, {259}_f 马氏体的表面浮凸为规则表面倾动, 基本符合不变平面应变(IPS); {259}_f 马氏体表面浮凸多呈“N”型, 不过“Z”字型马氏体的表面浮凸呈双倾动“帐篷”型; 母相压缩变形使表面浮凸的尺寸变小, 但浮凸角变化不大; {259}_f 马氏体的表面浮凸无论大小, 浮凸角均非常接近, 具有良好的“自相似性”; {259}_f 马氏体不同变体切变角的测定值与传统 W-L-R 理论符合较好, 误差小于 3.654°.

关键词 原子力显微镜(AFM) 表面浮凸 不变平面应变(IPS) 表面浮凸角 相变切变角

马氏体相变的表面浮凸是马氏体相变微观切变机制的宏观表现, 微观范围内对马氏体表面浮凸的定量分析有助于了解马氏体相变的一系列晶体学特征, 如惯习面、浮凸角、晶体学取向等, 对深入理解马氏体相变切变本质及其晶体学理论有十分重要的意义. 原子力显微镜(AFM)是在扫描隧道显微镜(STM)的基础上发展起来的一种新型表面测试分析仪, 它能够对样品表面做原子尺度的观察与定量分析, 从而可以精确地测量表面浮凸的高度、宽度和浮凸角, 并可以得到表面浮凸的三维立体形貌^[1].

方鸿生等于 20 世纪 90 年代初首次利用 STM 研究贝氏体的表面浮凸^[2,3]及其超精细结构^[4,5]. 另外, 他们利用 AFM 观察了 Fe-Ni-C 合金中的马氏体表面浮凸, 测量了表面浮凸角. Yamamoto^[6]等首次用 STM 定量研究了 Cu-Zn-Al 形状记忆合金和 ZrO₂-1mol% Y₂O₃ 陶瓷相变所伴随的表面浮凸效应. 石玮^[7]等利用 AFM 观察了 Fe-Mn-Si 合金应力诱发 $\gamma(\text{fcc}) \rightarrow \epsilon(\text{hcp})$ 马氏体相变的表面浮凸, 并测定了相变切变角. 本文利用 AFM 对 Fe-Ni-C 合金 {259}_f 马氏体表面浮凸进行了观察与定量分析, 并测定了不同变体的相变切变角.

1 试验材料及试验方法

本试验选用 Fe₂₃Ni_{0.55}C 合金. 合金用高纯度原料经真空感应炉熔炼而成. 铸锭于 1200℃ 均匀化退火 24 h 后热锻成 $\phi 40$ mm 的棒料, 用线切割加工成 $\phi 10$ mm \times 20 mm 的试样, 然后将其加热到一定奥氏体化温度后, 水淬至室温获得奥氏体, 再线切割成 $\phi 10$ mm \times 1 mm 的试样(如果观察母相预变形对表面浮凸形貌的影响, 将 $\phi 10$ mm \times 20 mm 的试样在奥氏体状态下在 WE300 型万能液压机上进行母相压缩变形后再线切割成 $\phi 10$ mm \times 1 mm 的试样), 抛光后经液氮深冷至不同温度获得马氏体.

在 Nanoscope IIIa 型 AFM 上进行马氏体表面浮凸的定量分析. 表面浮凸角 α 定义为: $\tan \alpha = H/L$, 其中, α 为表面浮凸角, H 为表面浮凸的高度, L 为表面浮凸的宽度, 如图 1 所示.

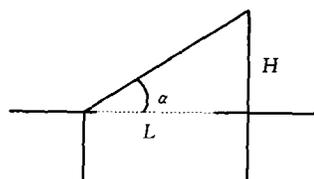


图 1 表面浮凸角 α

2001-09-04 收稿, 2001-12-30 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 59771040)

E-mail: nighbj@371.net

2 试验结果与分析

2.1 马氏体表面浮凸的 AFM 观察及定量分析

Fe-Ni-C 合金马氏体形态及其对应表面浮凸的 AFM 三维立体形貌如图 1 所示. 图 2(a) 为合金经 $900^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ 奥氏体化, 水淬以后, 深冷至 -160°C 得到的马氏体组织, 可见其马氏体呈片状, 且具有明显的孪晶中脊, 图 2(b) 是其对应表面浮凸的立体形貌. 图 2(c) 为合金经 $1200^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ 奥氏体化, 水淬以后, 深冷至 -196°C 得到的马氏体组织, 可见

其马氏体多呈“Z”字型, 每个马氏体片也具有明显的中脊, 其对应的表面浮凸如图 2(d) 所示. 图 2(e) 为合金先经 $1200^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ 奥氏体化, 水淬, 然后在母相状态下压缩变形 30%, 再深冷至 -150°C 所得的马氏体, 可以看出, 经母相压缩变形得到的马氏体片沿滑移线方向平行排列, 仍然具有明显的中脊, 其对应表面浮凸的三维立体形貌如图 2(f) 所示. 由此可知, Fe-Ni-C 合金经 3 种不同工艺处理后得到的马氏体皆为 $\{259\}_f$ 马氏体.

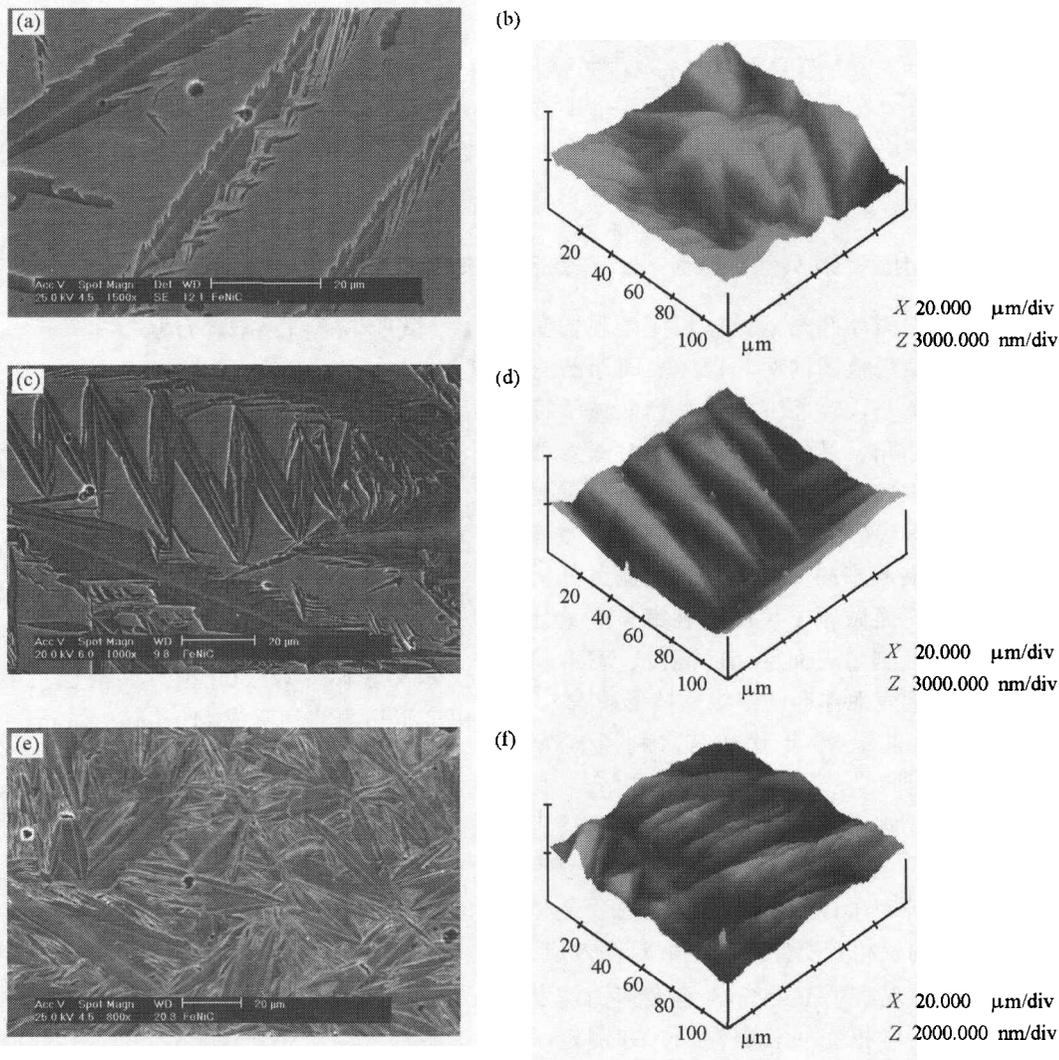


图 2 Fe-Ni-C 合金马氏体形态的 SEM 图像及其对应表面浮凸的 AFM 三维立体形貌

(a), (b) 为 $900^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ 奥氏体化, 水淬, -160°C 深冷获得的马氏体的二次电子像及对应的马氏体转变表面浮凸 AFM 三维立体形貌; (c), (d) 为 $1200^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ 奥氏体化, 水淬, -196°C 深冷获得的马氏体的二次电子像及对应的马氏体转变表面浮凸 AFM 三维立体形貌; (e), (f) 为 $1200^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ 奥氏体化, 水淬, 然后经 30% 母相压缩变形, 再深冷至 -150°C 获得的马氏体的二次电子像及对应的马氏体转变表面浮凸 AFM 三维立体形貌

图3是利用AFM对 $\{259\}_f$ 马氏体表面浮凸的观察与定量分析。其中,图3(a),(c),(e)是表面浮凸的AFM二维图像,图3(b),(d),(f)是沿图3(a),(c),(e)中的直线测得的高度起伏。从图3(b)可以看出,经 $900^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 奥氏体化,水淬以后,深冷至 -160°C 获得的马氏体表面浮凸多呈“N”型(如图3(b)箭头所示),由两个倾斜表面形成,一面高,一面低;两侧倾斜表面较光滑、平直,为规则表面倾动。图3(c)为 $1200^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 奥氏体化,水淬以后,深冷至 -196°C 得到的“Z”字型

马氏体所对应的表面浮凸,由图3(d)可知,其呈双倾动“帐篷”型(如图3(d)箭头所示),也是由两个倾斜的平直表面形成,为规则表面倾动;但是,它的两个倾斜表面呈对称分布。“Z”字型马氏体相邻马氏体片具有同一个公共的惯习面,按NW I和NW II的取相关系,具有公共惯习面的两个马氏体变体可沿着两个形状应变方向切变长大,从而背靠背地协调切变长大而构成“帐篷”型表面倾动^[8,9]。经30%母相压缩变形获得的表面浮凸仍然呈单倾动“N”型,如图3(f)所示。

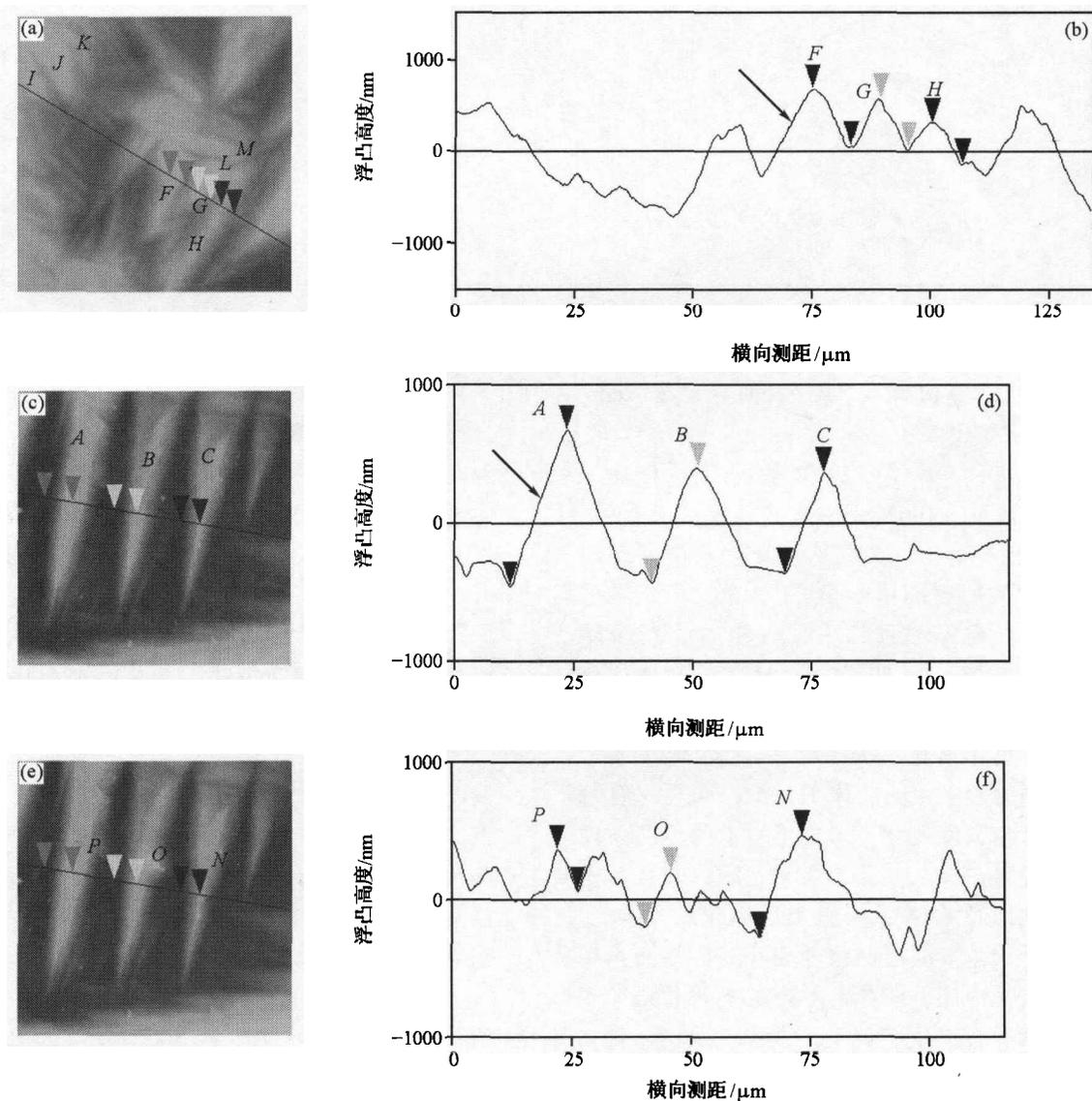


图3 $\{259\}_f$ 马氏体表面浮凸的AFM观察与定量分析

(a), (b) 为 $900^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 奥氏体化, 水淬, -160°C 深冷获得的马氏体表面浮凸 AFM 二维形貌图及沿(a) 中直线测得高度起伏; (c), (d) 为 $1200^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 奥氏体化, 水淬, -196°C 深冷获得的马氏体表面浮凸 AFM 二维形貌图及沿(c) 中直线测得高度起伏; (e), (f) 为 $1200^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 奥氏体化, 水淬, 然后经 30% 母相压缩变形, 再深冷至 -150°C 获得的马氏体表面浮凸 AFM 二维形貌图及沿(e) 中直线测得高度起伏

表1 $\{259\}_f$ 马氏体表面浮凸的 AFM 定量分析结果

处理工艺	表面浮凸形状	变体	高度 H/nm	宽度 $L/\mu\text{m}$	浮凸角 $\alpha/(\circ)$
$1200^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 奥氏体化, -196°C 深冷	“帐篷”型	A	1138.000	11.936	5.445
		B	833.940	9.234	5.160
		C	729.290	8.108	5.140
		D	2284.000	17.792	7.314
		E	2459.000	25.674	5.470
		F	620.640	8.108	4.378
		G	546.940	6.308	4.957
		H	448.680	6.531	3.930
$900^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 奥氏体化, -160°C 深冷	“N”型	I	298.370	4.279	3.989
		J	690.590	6.981	5.649
		K	433.530	4.279	5.785
		L	609.050	6.306	5.517
		M	314.100	3.829	4.690
		N	741.680	9.008	4.707
		O	299.480	4.279	4.004
		P	388.070	5.180	4.285

利用 AFM 测得的 $\{259\}_f$ 马氏体表面浮凸的高度 H 、宽度 L 及由此得到的表面浮凸角 ($\tan\alpha = H/L$) 列于表 1 中。

表 1 中 D 、 E 为经 $1200^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 奥氏体化, 水淬以后, 深冷至 -196°C 先生成的马氏体表面浮凸, 其尺寸较大; A 、 B 、 C 为次生成的表面浮凸, 其尺寸较先生成的表面浮凸小 2~3 倍。但是, 它们均为“帐篷”型浮凸且几乎具有相同的表面浮凸角, 均在 $5.140^\circ \sim 5.470^\circ$ 之间, 只有变体 D 的浮凸角稍高一些, 为 7.314° (如表 1 中黑体所示)。经 $900^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 奥氏体化, 深冷至 -160°C 获得的“N”型表面浮凸为表 1 中的变体 $F \sim M$, 可见尽管每个变体的高度和宽度尺寸不一, 但它们的浮凸角也非常接近, 集中在 $3.930^\circ \sim 5.785^\circ$ 之间; 并且其表面浮凸的尺寸比经 $1200^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 奥氏体化, -196°C 深冷得到的马氏体表面浮凸尺寸要小, 但浮凸角相差不大。从表 1 中还可以看出, 经 30% 母相压缩变形获得的表面浮凸 N 、 O 、 P 尺寸较 $1200^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 奥氏体化, -196°C 深冷得到的马氏体表面浮凸尺寸明显变小; 不过, 它们仍然呈“N”型, 而且浮凸角变化也不大, 为 $4.004^\circ \sim 4.707^\circ$ 。这是由于母相预变形产生的应力场限制马氏体片的长大, 限制部分的惯习面被激活^[10], 使形核和长大具有方向性, 因此, 经母相预变形后的马氏体片较细碎, 对应浮

凸的尺寸明显变小。

从上面的分析中可知, 对 $\{259\}_f$ 马氏体来说, 尽管每个变体的高度和宽度尺寸大小不一, 但它们表面浮凸的形状及浮凸角都非常接近, 即无论马氏体表面浮凸尺寸大小如何, 它们的形状彼此相似, 符合自相似分形^[11, 12], 具有良好的“自相似性”。

2.2 相变切变角的 AFM 测定

2.2.1 测定原理及方法

根据分析, 样品自由表面和马氏体变体相截可能出现 3 种情况, 如图 4 所示。图中的平面 N 代表样品自由表面, P 代表与马氏体实际滑移方向垂直的面。在图 4(a) 的情况下, 即 P 和 N 平行时, 相变切变角 θ 等于表面浮凸角 α 。图 4(b) 和 (c) 表示 P 和 N 不平行时, 表面浮凸角 α 加上或减去一个修正值 α^* 才与相变切变角 θ 相等^[7, 13]。

在表面浮凸的 AFM 二维扫描图中, 设定其中的一个变体为 $(2\ 5\ 9)$ 。 $\{259\}_f$ 马氏体的惯习面有 24 种变体, 其他 23 种变体的迹线与设定 $(2\ 5\ 9)$ 变体的迹线所成的角度是一定的。通过测量不同变体的迹线与设定 $(2\ 5\ 9)$ 变体的迹线所成的角度, 就可以确定不同变体的惯习面。根据样品自由表面与不同变体实际滑移方向所成的角度, 计算表面浮凸角 α 的修正值 α^* , 即可测定其相变切变角 θ 。

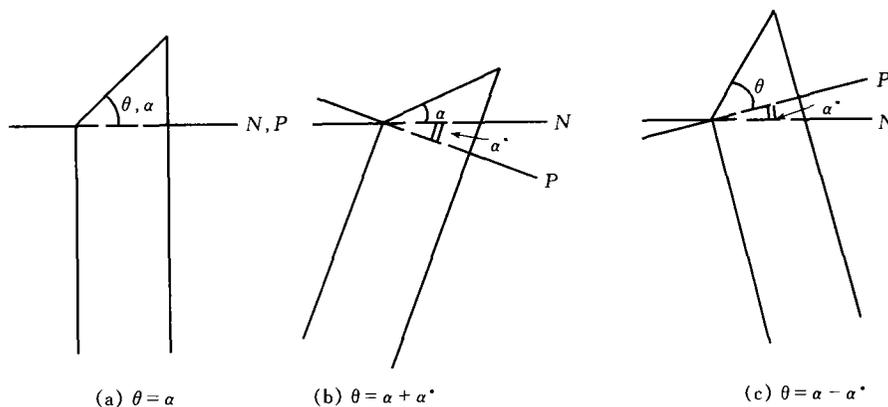


图4 样品自由表面和某一马氏体变体相截的3种情况

具体的推导过程如下:

(1) 空间四面体 ABCD 的建立^[7]. 从晶体学的角度来看, (2 5 9)变体与另外3个变体(2 5 9), (2 5 9), (2 5 9)一起构成一个空间四面体 ABCD, 如图5(a)所示. 4个面分别代表不同的 {259}_f面, ABC(2 5 9), ACD(2 5 9), ABD(2 5 9), BCD(2 5 9). 当样品自由表面与马氏体变体相交时, 它相当于一个未知平面与一个空间四面体相交, 从而得到一个截面三角形△UVW, 如图5(b)所示. 设∠ADB = θ₁, ∠BDC = θ₂, ∠CDA = θ₃, UD = x, VD = y, WD = z, WU = a, VW = b, UV = c.

(2) 矢量 **UD**, **VD**, **WD** 的确定. 在△UVD, △VWD 和△WUD 中, 根据余弦定理可列出如下方程组

$$\left. \begin{aligned} x^2 + y^2 - 2xy\cos\theta_1 &= c^2 \\ y^2 + z^2 - 2yz\cos\theta_2 &= b^2 \\ z^2 + x^2 - 2zx\cos\theta_3 &= a^2 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

如图5(a)所示, UD 为平面(2 5 9)与(2 5 9)的交线, 所以, $[\bar{2}59] \times [2\bar{5}9] // \mathbf{UD}$. 同理, $[\bar{2}59] \times [25\bar{9}] // \mathbf{VD}$, $[25\bar{9}] \times [\bar{2}59] // \mathbf{WD}$. 所以, θ₁, θ₂, θ₃ 是这3个矢量两两之间的夹角. a, b, c 可以在表面浮凸的 AFM 二维扫描图上测量. 把 θ₁, θ₂, θ₃ 和 a, b, c 代入方程组(1)中, 即可解出 x, y, z. 由于 x, y, z 分别为矢量 **UD**, **VD**, **WD** 的长度, 并且它们的方向也已经确定. 所以, 矢量 **UD**, **VD**, **WD** 均已知.

(3) 样品自由表面法线 **N** 的确定. 如图5(a)所示, 在△UVD 中, **UD** - **VD** = **UV**. 同理, **VD** - **WD** = **VW**, **WD** - **UD** = **WU**. 所以, 样品自由表面法线 **N** = **UV** × **VW** = **VW** × **WU** = **WU** × **UV**.

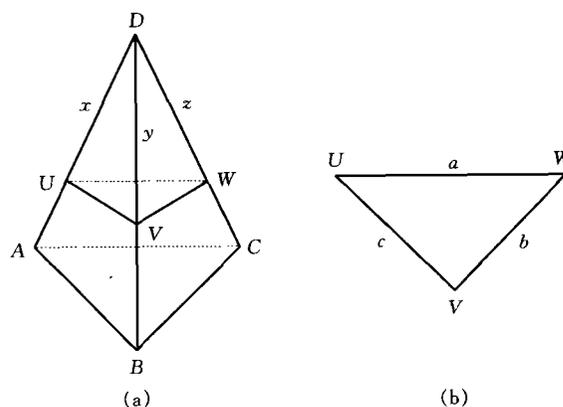


图5 空间四面体 ABCD 和截面三角形△UVW

(4) 切变角 θ 的确定. 由于样品自由表面法线已知, 在表面浮凸的 AFM 二维扫描图上测量不同变体的迹线与设定(2 5 9)变体的迹线所成的角度, 以确定不同变体的惯习面. 通过计算样品自由表面法线 **N** 与不同变体实际滑移方向 <112>_f 的夹角, 确定它们表面浮凸角 α 的修正值 α*, 从而确定它们的相变切变角 θ.

2.2.2 实例计算 在表面浮凸的 AFM 二维扫描图中选择由3种马氏体变体的迹线构成的较为理想的三角形. 如图3(a)所示, 变体 F, G 和 L 的迹线构成一个三角形, 即上述计算方法中的△UVW. 经测量, △UVW 3条边的相对长度为 a = 1.45, b = 3.49, c = 3.30; 3个内角分别为 ∠UVW = 24.00°, ∠VWU = 70.50°, ∠WUV = 85.50°.

利用 MATLAB5.3 对上述计算方法进行编程计算得, θ₁ = 71.060°, θ₂ = 83.950°, θ₃ = 24.990°; x = 3.270, y = 1.900, z = 3.010; **N** = [1.407; 1.894; 3.720]. 在图3(a)中测量其他变体的迹线与设定(2 5 9)变体的迹线所成的角度, 确定不同变体的惯习面. 然后, 通过计算样品自由表面法线 **N**

与不同变体实际滑移方向 $\langle 112 \rangle_f$ 的夹角, 确定不同变体表面浮凸角 α 的修正值 α^* , 最后确定它们的

相变切变角 θ . 不同变体相变切变角的测定结果如表2所示.

表2 $\{259\}_f$ 马氏体不同变体相变切变角的 AFM 测定值与传统 W-L-R 理论预测值的比较

变体	不同变体的迹线与设定(2 5 9)变体的迹线所成角度的测量值/(°)	浮凸角 α /(°)	修正值 α^* /(°)	切变角 θ /(°)		
				测定值	预测值	误差
(2 5 9)	2.50	4.690	7.762	12.452	12.982	0.530
($\bar{2}$ 5 9)	12.00	5.517	5.890	11.407	12.982	1.475
(5 2 9)	145.00	5.649	5.339	11.088	12.982	1.894
(5 2 9)	145.00	5.785	5.339	11.124	12.982	1.858
(5 2 9)	144.60	3.989	5.339	9.328	12.982	3.654
(5 9 2)	94.00	4.957	5.339	10.296	12.982	2.686

根据 W-L-R 理论的预测^[14], 切变角 θ 的正切值为

$$\tan\theta = \frac{\sqrt{(\eta_1^2 - 1)(1 - \eta_1^2 \eta_2^2)}}{\eta_1 \eta_2},$$

其中 $\eta_1 = \sqrt{2}a_M/a_F$, $\eta_2 = c_M/a_F$, a_F 为奥氏体的晶格常数, a_M 和 c_M 为马氏体的晶格常数, $a_F = 0.362$ nm, $a_M = 0.287$ nm, $c_M = 0.288$ nm. 利用 W-L-R 理论计算出的切变角 $\theta = 12.982^\circ$, 如表2所示.

从表2可以看出, 通过本文所建立的数学模型与计算方法, 利用 AFM 测得的 $\{259\}_f$ 马氏体相变不同变体的切变角与 W-L-R 理论的预测值 12.982° 相吻合, 其最小误差为 0.530° , 最大误差为 3.654° . 这说明本文提出的测定方法能够较准确地测定 $\{259\}_f$ 马氏体不同变体的相变切变角, 并且具有实验简单、精度较高的特点.

3 结论

(1) $\{259\}_f$ 马氏体的表面浮凸多呈“N”型, 为具有不变平面应变(IPS)特征的规则表面倾动.

(2) “Z”字型马氏体形成的表面浮凸呈双倾动“帐篷”型.

(3) 母相预变形使 $\{259\}_f$ 马氏体表面浮凸的尺寸变小, 但浮凸角变化不大.

(4) $\{259\}_f$ 马氏体的表面浮凸无论尺寸大小, 它们的形状及浮凸角均非常接近, 具有良好的“自相似”性.

(5) 利用本文的计算方法, $\{259\}_f$ 马氏体不同变体相变切变角的 AFM 测定值与传统 W-L-R 理论的预测值符合较好, 误差小于 3.654° .

参 考 文 献

- Bining G, et al. Atomic force microscope. Phys Rev Lett, 1986, 56(9): 930
- 方鸿生, 等. 贝氏体和马氏体浮凸的扫描隧道显微镜研究. 金属学报, 1995, 31(9): A 387
- 杨志刚, 等. Cr12 钢中马氏体的扫描隧道显微镜研究. 电子显微学报, 1994, 13(6): 437
- 王家军, 等. 贝氏体铁素体片条的超微亚结构观察. 兵器材料科学与工程, 1993, 16(4): 3
- 方鸿生, 等. 下贝氏体组织的扫描隧道显微镜研究. 自然科学进展, 1993, 3(6): 525
- Yamamoto M, et al. Quantitative study of surface relief induced in the martensite transformation of Cu-Al-Ni shape memory alloy. Surface Science, 1992, 266: 289
- 石 玮, 等. $\gamma(\text{fcc}) \rightarrow \epsilon(\text{hcp})$ 马氏体相变切变角的原子力显微镜测定方法. 上海交通大学学报, 2001, 35(3): 335
- 俞德刚, 等. 贝氏体相变理论. 上海: 上海交通大学出版社, 1998. 77~100
- 王世道. 马氏体相变切. 转晶体学理论及其应用. 自然科学进展, 1995, 5(3): 343
- 徐祖耀. 马氏体相变与马氏体. 北京: 科学出版社, 1999. 588
- 龙期威. 金属中的分形与复杂性. 上海: 上海科学技术出版社, 1999. 112
- Long Q Y, et al. Sierpinski fractal description of the martensitic transformation. Phil Mag A, 1993, 68(5): 885
- 方鸿生, 等. 贝氏体相变. 北京: 科学出版社, 1999. 205
- Wechsler M S, et al. On the theory of the formation of martensite. Trans AIME, 1953, 197: 1503