

TiAl 型金属间化合物解理断口的 纳米尺度研究*

张跃 褚武扬 王燕斌 乔利杰 肖纪美

(北京科技大学, 北京 100083)

王中怀 白春礼

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

摘要 采用隧道扫描显微镜(STM)对 Ti_3Al 及 $Ti-24Al-11Nb$ 试样在空气中拉伸的解理断口进行了研究. 结果表明, STM 可以揭示出解理断口上存在许多纳米尺度的细节, 如纳米尺度的微台阶、微孔洞(微韧窝)及空位等.

关键词 Ti_3Al 金属间化合物, 解理断口, 纳米尺度, STM

目前, 断裂的微观机理已深入到原子尺度, 但局限于理论上的计算机模拟^[1]. 因计算方法依赖于原子势的选择, 故计算结果相差较大, 且由于实验手段限制, 难以进行实验验证.

对 $Ti-24Al-11Nb$ 合金在 TEM 中原位拉伸的结果^[2]表明, 裂纹尖端发射位错后可以形成一个高应变($\epsilon=0.07$)的无位错区(DFZ). 其应力可等于原子键合力, 从而在 DFZ 中可形成纳米级微裂纹. 这些纳米微裂纹解理扩展的同时向宽度和深度方向长大. 如在某些位置沿深度方向扩展量大时, 就会在解理面上留下一个个孤立的小坑, 从而导致在解理断口上产生很多小韧窝. 用扫描电镜(SEM)观察微米尺度 $Ti-Al$ 型金属间化合物的解理断口, 除了典型河流扇形花样外, 也发现很多小韧窝, 它们似乎和第二相无关^[3]. 在 TEM 中虽然能发现纳米级的微裂纹, 但无法看清其形成过程, 也无法看到微裂纹所在的解理面的形貌. 由于任何断裂过程最终都是原子键的断开, 为了弄清断裂的基元过程, 必须从纳米尺度甚至原子尺度对断裂过程或断口形貌进行深入研究. 隧道扫描显微镜(STM)可从纳米乃至原子尺度对材料的表面和界面行为进行深入研究^[4-7]. 本文用 STM 在纳米的尺度上研究了 Ti_3Al 基金属间化合物的解理断裂表面.

1 实验方法

实验所用材料是 Ti_3Al 以及含 Nb 的 Ti_3Al (即 $Ti-24Al-11Nb(at.-%)$)金属间化合物. 直接从铸锭上线切割出 $0.8 \times 10 \times 60$ mm 的单边缺口试样. 将其封在真空度为 10^{-4} Pa 的石英

* 国家自然科学基金资助项目

收到初稿日期: 1994-02-28, 收到修改稿日期: 1994-11-03

本文通讯联系人: 王燕斌, 教授, 北京(100083) 北京科技大学材料物理系

管内, 在 1000°C 固溶 1.5 h 后空冷, 再在 800°C 均匀化 2 h, 组织结构分别为 α_2 相(Ti_3Al)和 $\alpha_2+\beta$ 相($\text{Ti}_3\text{Al}+\text{Nb}$)。在慢应变速率拉伸机上将试样在空气中拉伸, 在酒精中反复超声清洗拉伸断口后, 进行 SEM 和 STM 观察。

采用恒电流模式在 CSTM-9000 型 STM 上观察断口表面, 扫描范围为 20—160 nm, 计算机自动采集数据后以数字图像储存。测试用的针尖偏压为 1V, 隧道电流为 0.5 nA。所用针尖为机械剪切的 Pt/Ir 针尖以及在 NaOH 水溶液中电化学腐蚀的 W 针尖。

2 实验结果及讨论

Ti_3Al 拉伸断口在扫描电镜(SEM)下的典型形貌见图 1, 它由解理台阶(河流花样)以及解理面上独立分布的小韧窝构成。在图 1a 中可看到大的解理台阶如 AB, CD 等构成扇形花样, 其间距约为 1—2 μm 。在这些大的解理台阶之间沿横向分布有很多小的台阶, 如 a b, c d 所示, 它们之间的间距约为 0.2—0.5 μm 。在解理面上分布有很多孤立的小韧窝, 其直径约为 0.08—0.8 μm 。如图 1b 中箭头所示。

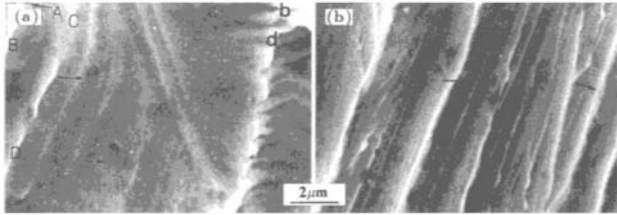


图 1 Ti_3Al 脆性断口 SEM 形貌

Fig.1 Brittle fractography under SEM, Ti_3Al

(a) cleavage steps A B and C D—large ones, a b and c d—small ones
(b) dimple (arrowed) on cleavage step

图 2 是同 断口试样在隧道扫描显微镜(STM)下进行纳米尺度观察时所获得的图像。对比图 2 和图 1, 两者很相似。即在纳米尺度下, 断口仍是由大小解理台阶构成, 图 2a 上 AB 和 CD 是大的解理台阶, 其宽度约 20—40 nm。在大台阶之间沿横向分布有更小的台阶, 如 ab, cd 所示, 其间距均为 5—10 nm。

图 2b 是三维隧道扫描图像。沿 AB 方向存在一组解理台阶, 其宽度约 40—50 nm。这些台阶有一定的高度。沿某一方向测量轮廓线, 则可定量地给出台阶的高和宽, 如图 2b 中的 AB 扫描线穿过 7 个台阶, 其宽度和高度分别平均为 20 和 1.4—6 nm (图 2d)。

当扩展的解理裂纹遇到螺位错就会产生一个高度等于位错 Burgers 矢量的解理台阶。对 Ti_3Al , 最基元的解理台阶高度为 0.46 nm^[8], 当这种基元解理台阶汇聚在一起时就形成大的解理台阶。如在扫描电镜下所看到的解理台阶即属此类, 而在隧道扫描显微镜下可发现

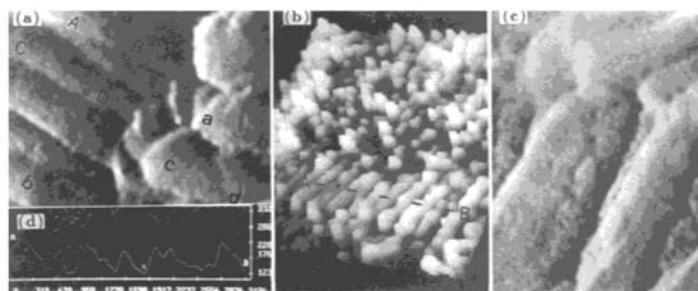


图 2 Ti_3Al 脆断断口 STM 形貌像的尺寸: $163.63 \times 195.2 \text{ nm}$

Fig. 2 Brittle fractography under STM. Ti_3Al

(a) cleavage steps, A B and C D — large ones, a b and c d — small ones (b) three-dimensional view
(c) channel and plate between cleavage steps (d) outline along A B in Fig. 2(b)

更初始的解理台阶,如图 2d 所示,高度为 1.4—6 nm 的解理台阶,是解理面相交 3—13 个螺旋位错后形成的。

形成解理台阶的另一个原因可能是解理裂纹在几个互相平行的解理面上形核和扩展,相遇时通过二次解理或韧性撕裂而连接。图 2c 的右下方两个解理台阶之间存在很深的沟槽,这似乎与平行解理面通过撕裂相连接有关。这种撕裂是通过空位或空位团的运动而形成微空洞引起的。在图 2c 上可看到两个相交约成 120° 角的平台,每个平台中均含有一组平行的解理台阶,这表明每一个平台属于一个解理面。在 Ti_3Al 中可能的解理面为棱柱面 $\{1010\}$ 和底面 $\{0001\}$ ^[9],两个棱柱面之间的夹角为 120° ,故图 2c 可能是沿两个棱柱面解理的结果。

如果增加放大倍数,则可从准原子尺度来研究解理断裂面。如图 3a,由图可见在解理断口上仍有周期排列的台阶,其三维图像见图 3b,横过台阶方向所测出的表面轮廓线见图 3c。计算表明,每个台阶的平均宽度约 1.5 nm,高度约 0.5—3 nm。因为 Ti_3Al 点阵的 $a=0.577 \text{ nm}$, $c=0.420 \text{ nm}$, $\{1210\}$ 面间距为 0.49 nm ^[9],故这些台阶的宽和高分别为 3—4 个和 1—6 个原子间距。

在 STM 下可以看到金属表面上的台阶^[10],如对 Au(111)面观察表明^[11, 12],当放大倍数较低时可看到宽约 6.6 nm 的多层台阶,其台阶面为(100)面。在高倍下,沿[112]方向发现两个单原子台阶,其高为 0.235 nm。在 Cu 的光滑表面上也看到了近似周期排列的台阶面,其宽度约为 2.8 nm^[13, 14]。

图 4 是更高倍数下的 STM 图像,从图左上角到右下角共排列 5 个较大的台阶(台阶间的分界线不明显),在每一台阶中沿横向分布有准原子尺度的台阶。此外,在图中还可以发现很多孤立的单空位(如图 4 中 A 处)、双空位(如图 4 中 B 处)以及空位列和空位团(即初窝,图 4 中 C 处)。

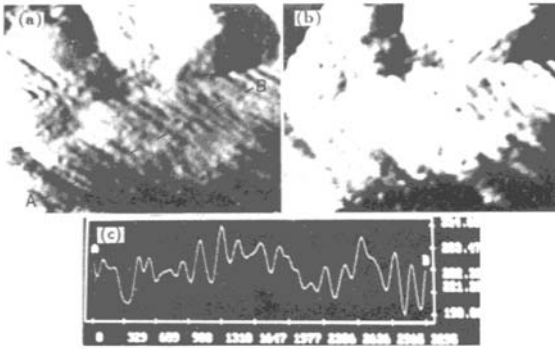


图3 Ti_3Al 脆断断口的 STM 形貌(像的尺寸: $41.4 \times 48.8 \text{ nm}$)

Fig.3 Brittle fractography under STM, Ti_3Al

(a) steps arranged in periodic alignment (b) three-dimensional view
(c) outline along AB in Fig.3 (a)

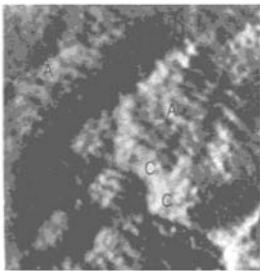


图4 大的台阶与准原子尺度的台阶(像的尺寸: $20.5 \times 24.4 \text{ nm}$)

Fig.4 Large steps and quasi-atom scale steps
A—simple vacancy, B—double vacancy,
C—vacancy cluster (dimple)

因为 STM 针尖很小,且离样品又近,其间电场梯度很大,能引起空位的迁移^[15-18],故当放大倍数很高时,STM 的图像会因为空位和空位团的扩散迁移而随时间改变,如图 5 所示,图 5a 是图 3a 10 s 之前的图像,图 5a 中 A 和 B 处的空位列经过 10 s 后已扩散开,故在图 3a 中 A、B 处看不到空位列,再经过 10 s,在 C 处出现单(或双)空位,在 D 处出现空位列,如图 5b 所示。图 5c 中空位和空位团的分布情况又和图 5b 不同,这表明在 STM 的扫描过程中,表层空位不断扩散迁移,因此在高倍下观察空位时,不同时刻所获得的图像并不完全相同。

在图 4 上可看到 1—4 nm 的空洞,在图 5a 可看到 5—20 nm 的空洞。在图 1 的扫描电镜照片上,可发现孤立的 80—800 nm 的空洞。由此可知,在解理裂纹解理扩展时有可能在解理面上留下大小不同的空洞(初窝)。TEM 的原位拉伸观察^[2]表明,纳米

级微裂纹优先在裂纹前方的无位错区中形核, 它并不像韧性材料那样立即钝化成空洞, 而是解理扩展, 但在扩展过程中解理裂纹各部分向横向和深度方向扩展的量并不相同, 如某些位置向深度方向扩展较大, 就相当在解理面上留下一些小凹坑, 构成解理断口上的小切窝. 这种孤立的小切窝的直径为几个至几百纳米.

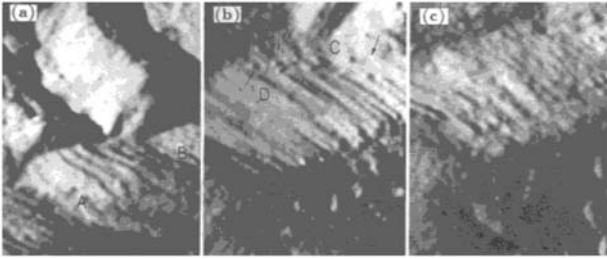


图 5 不同时刻记录的 STM 的图像(像的尺寸: $41.4 \times 48.8 \text{ nm}$).

Fig.5 STM images, in various times

(a) A and B—vacancy row (b), (c) configuration and distribution of vacancies in various times

3 结 论

隧道扫描显微镜 (STM) 用来研究解理断口, 能够揭示出断口上许多纳米尺度的细节. 在 STM 下可观察到 Ti_3Al 的解理断裂面由大小不同的纳米尺度的台阶构成, 在解理面上还存在很多尺寸从几个到几十纳米的微孔洞(切窝)以及单空位、双空位. 断口的纳米尺度研究将有助于对断裂微观机理的认识.

参 考 文 献

- 1 Masuda-Jindo K, Tewary V K, Thomson R. *Mater Sci Eng*, 1991; A146: 273
- 2 张 跃, 王燕斌, 褚武扬, 肖纪美. 科学通报, 1994; 39: 117
- 3 Zhang Y, Wang Y B, Chu W Y, Hsiao J M. *J Vac Sci Technol*, 1994; 12B(4)
- 4 Binning G, Rohrer H, Gerber C. *Surf Sci*, 1983; 137: L379
- 5 Hallmark V M, Chiang S, Rabolt J F., Swalen J D, Wilson R J. *Phys Rev Lett*, 1987; 59: 2879
- 6 Samsavar A, Hirschorn E S, Miller T. *Phys Rev Lett*, 1990; 65: 1607
- 7 Gomez-Rodriguez J M, Asenjo A, Salvarezza R C, Baro A M. *Ultramicroscopy*, 1992; 42: 1321
- 8 Sastry S M L, Lipsitt H A. In: Kimuro H, Izumi, O eds., *Titanium '80*, Vol. II, Proc 4th Int Conf on Titanium, Warrendale, PA: TMS-AIME, 1980: 1231
- 9 Lipsitt H A, Shechtman D, Schafrik R E. *Metall Trans*, 1980; 11A: 1369

- 10 Wang X S, Goldberg J L, Bartelt N C. *Phys Rev Lett*, 1990; 65: 2430
- 11 Kaiser W J, Jaklevic R C. *Surf Sci*, 1987; 182: L227
- 12 Ocal C, Vazquez de Parga A L. *J Microscopy*, 1988; 152: 697
- 13 Thibaudau F, Cousty J. *Ultramicroscopy*, 1992; 42: 511
- 14 Besenbacher F, Jensen F. *J Vac Sci Technol*, 1991; 9B: 874
- 15 Niehus H, Kohler U K. *J Microscopy*, 1988; 152: 735
- 16 Salmeron M, Ogeltree D F, Ocal C. *J Vac Sci Technol*, 1991; 9B: 1347
- 17 Whitman L J, Stroscio J A, Dragoset R A, Celotta R J. *Science*, 1991; 251: 1206
- 18 Chen C J. *Phys Rev Lett*, 1990; 65: 448

STUDY OF CLEAVAGE FRACTURE SURFACE OF TiAl ALLOYS IN NANOMETER SCALE

ZHANG Yue, CHU Wuyang, WANG Yanbin, QIAO Li \dot{z} e, XIAO Jimei (University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083), WANG Zhonghuai, BAI Chunli (Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(Manuscript received 1994-02-28, in revised form 1994-11-03)

ABSTRACT The cleavage fracture surfaces of Ti₃Al and Ti-24Al-11Nb samples after tensile tests in air were studied with a scanning tunnel microscope (STM). Many details in nanometer scale were revealed on the fracture surfaces by STM, such as nanometer scale steps, dimples and vacancies. The study of the details on the fracture surfaces will be helpful to the study of the mechanism of fracture.

KEY WORDS Ti₃Al intermetallic alloy, cleavage fracture, nanometer scale, STM

Correspondent: WANG Yanbin, professor, Department of Materials Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083