

金属学报专刊

第 2 号

金属与合金中相变的电子
显微镜透射观察

(相变与晶体缺陷的关系)

郭可信

科学出版社

金属与合金中相变的电子

显微镜透射观察

(相变与晶体缺陷的关系)

郭 可 信

(中国科学院金属研究所)

简单地叙述电子穿透金属薄膜所产生的衍射成象(选择衍射成象)和选择区域衍射的原理,以及它们在研究相变与晶体缺陷方面的应用。这种方法的优点:能够把显微观察(6—8埃)与晶体结构分析结合起来;能够将相变与晶体缺陷联系起来。这对于了解相变的生核与长大过程有重要的作用。

对于透射电子显微术在研究过饱和固溶体中的脱溶沉淀及马氏体相变两方面的应用以及所取得的进展,进行了综合性的介绍。在脱溶沉淀方面讨论的项目有:

- (1) 空位促进 G. P. 区以很高的速率生成;
- (2) 位错线及层错带是沉淀相优先生核的地点;
- (3) G. P. 区与共格沉淀使基体产生显著畸变,非共格沉淀会在基体中产生大量位错。

在马氏体相变方面讨论的项目有:

- (1) 层错与六角密堆马氏体;
- (2) 马氏体的精细结构(孪晶,层错)与切变过程;
- (3) 钢中马氏体的结构与分解。

一、透射电子显微术简介

金属与合金的组成与结构决定其性质,在化学成分不变的情况下,可以通过热处理产生相变,以得到不同的组织结构及相应的力学和物理性质。由此可见,无论是从实际应用还是从理论探讨角度来看,相变的研究都是有其重大意义的。

过去,研究相变的主要实验方法是金相观察、X射线衍射及物性变化,这三种方法都有其局限性。金相观察是最直观的方法,但是由于光学显微镜分辨本领不高的限制,不能对0.2微米以下的精细结构进行观察,因此也就无法研究相变中最关键的成核及其早期的长大过程。应用X射线衍射及测量物性变化虽然能部分地弥补金相观察的不足,但所反映出的仅是微观结构变化的宏观平均效应,不能给出局部的、具体的结构变化情况。

电子显微镜的出现给金相技术带来显著的变化,许多过去观察不出的精细结构都逐渐被显示出来了。例如:钢在不适当淬火过程中生成的所谓“球状屈氏体”并不是一种新结构,而是非常细的珠光体。但是,电子束不能穿透大块金属,过去不得不采用胶膜或碳

膜“复型”把金属经过侵刻了的表面复制下来,进行間接的观察。在制造复型过程中不可避免地会有失真现象,同时复型材料本身亦有一定的顆粒性,很多最細微的结构不能显示出来,从而也就不能最有效地發揮现代电子显微鏡的极高的分辨能力(6—8埃)。复型技术的分辨能力約为 30—50 埃。

在含有大量的微小的第二相的复相合金中,可以利用侵刻或电解从基体中将第二相萃取在复型上,分別进行电子显微鏡观察及电子衍射分析。萃取复型的优点有二:(1)由于观察的是第二相实物,分辨本領高,同时反差大;(2)能同时观察第二相及复型,这样就可以知道第二相在基体中的分布以及相互間的取向关系。

萃取复型虽然改善了第二相的清晰度,但却无助于对基体的观察。此外,它仍保留了复型技术的本質上的缺点,即仅复制了金属在侵刻后的表面状态,而不是其內在的结构。众所周知,金属与合金中有着大量的各种各样的晶体缺陷(空位、杂质原子、位錯、层錯等),它們与金属与合金中的扩散、相变、再結晶、范性形变等有着极为密切的交互作用。撇开晶体缺陷是不可能了解这些现象的本質的。任何复型技术都属于表面观察,对揭示晶体的內部结构是无能为力的。因此,就有必要发展透射电子显微术,让电子束直接穿透厚約一、二千埃的金属薄膜然后成象,把金属的內部结构显露出来。此外,它还能最有效地利用现代电子显微鏡的极限分辨能力,将放大倍数提高到一百万倍。

Heidenreich 早在 1949 年就发展了电解抛光制造金属薄膜的技术,除了进行大量电子

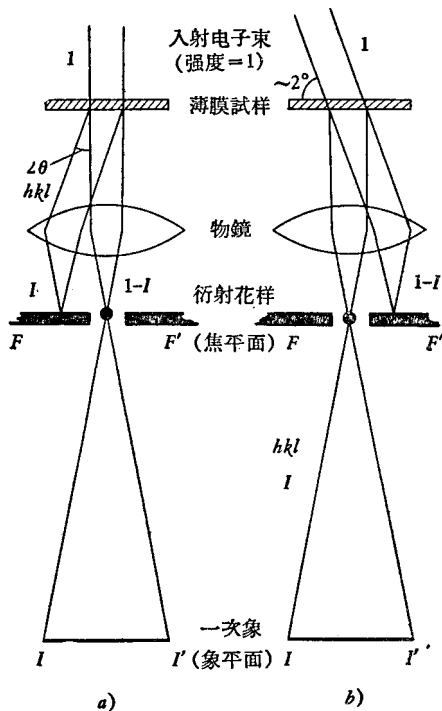


图 1a 与 b 衍射成象示意图

a) 明場象——透射綫通过物鏡光闌成象;

b) 暗場象——衍射綫通过物鏡光闌成象

显微鏡透射观察外,还进行了动力学衍射的理論分析,基本上奠定了所謂“薄膜技术”或“透射电子显微术”的實驗及理論基础。由于他没有利用这个有力的实验工具研究晶体缺陷及其与合金结构間的关系,他的工作未得到应有的重視。直到 1956 年 Hirsch 等及 Bollmann 分別使用这种技术来观察晶体中位錯的分布及运动后,才引起金属科学工作者的普遍重視。迄今仅不过六、七年的时间,薄膜技术就已经广泛地应用到金属学及金属物理的各个領域,把晶体缺陷与合金结构、相变、形变等联系起来,并已取得了良好的进展。

透射电子的成象原理是由于晶体的选择衍射(滿足布拉格衍射条件)而产生衬度(反差)差异,可以称为衍衬成象。当电子束穿透金属薄膜时,若某一(hkl)晶面适处于或接近于布拉格反射位置,就会产生 hkl 衍射,它与透射綫的夹角为 2θ (图 1)。经过物鏡的聚焦作用,透射綫及衍射綫聚焦在焦平面 FF' 上,在这里产生衍射花样。在焦平面上的物鏡光闌一般为 20 微米,可以用它来挡住所有衍射綫,只让透射綫通过光闌在象平面

II' 上成象。如果入射綫强度为 1,衍射綫强度为 I ,在忽略吸收的情况下透射綫的强度

是 $(1-I)$ ，比不产生衍射时为弱。晶粒的取向愈接近布拉格反射位置，衍射线愈强，透射线愈弱。由衍射而产生的象的明暗差异称为衍衬，有时也称为布拉格衬度。图 2a 是 Cu-8%Al 合金中孪晶的明场象，孪晶 A 及 E 处于衍射位置，呈暗象，孪晶 C 及 G 不处于衍射位置，呈明象。不过，合金膜在样品台上是任意放置的，可能不处于最理想的取向，所以除了整个孪晶呈明暗衬度不同外，并不能观察到其中的精细结构。

电子束的波长在 0.05 埃左右，由布拉格方程可以估计出 θ 仅为几度。若将合金膜随样品台转动 2 度，孪晶 G 进入衍射位置，在图 2b 中转而呈暗象，孪晶 A 及 E 不复处于衍射位置，改呈明象。不仅如此，还可以在孪晶中观察到大量位错线的衍衬象 (C)。在位错线附近，原子排列不规整，晶面取向及其接近布拉格反射位置的程度与其它区域有一定差异，因此所产生的衍射强度也有所不同，显示不同的衍衬。由此可见，金属膜的透射电子显微成象的衬度对晶体取向是非常敏感的，是研究金属内部结构及晶体缺陷的有力工具。

上述用透射电子束(亦即零级衍射)所成的象一般称之为明场象，仅有少数满足布拉格反射条件的区域呈暗象。当然也可以用衍射线成象，或者将物镜光阑移至衍射斑点处，或者将入射电子束倾斜少许(图 1b)，这都可以挡住透射线而只让衍射线通过光阑，在象平面 II' 成象。这样，一些满足布拉格反射条件的区域呈明象，其它区域为暗象，称之为暗场象。显然，明场象与暗场象的衬度正好相反。

这里的选择衍射成象与金相显微镜中的选择反射成象有一定相似之处，在后者中某些晶粒的反射线不再进入物镜，呈暗象。但是选择反射是一种表面现象，仅能显示金属表面处的结构，而在选择衍射的情况下整个晶体都参加成象。这是高速电子穿透金属薄膜成象的特点。

薄膜技术的另一优点是，除了进行透射电子衍射成象观察外，还可以进行电子衍射分析，以确定所观察晶粒的取向及结构。只要将电子显微镜的中间镜电流减弱，使其焦距变长，一次衍射花样适处于物距，这样就可以得到二次衍射花样，如图 3b 所示。在金属膜中对同一区域进行成象及衍射就可以将微观的形态观察与晶体结构分析结合起来，把相变与晶体缺陷结合起来。其方式有二：一、选择区域衍射(或微区衍射)；二、选择衍射成象。现分述如下。

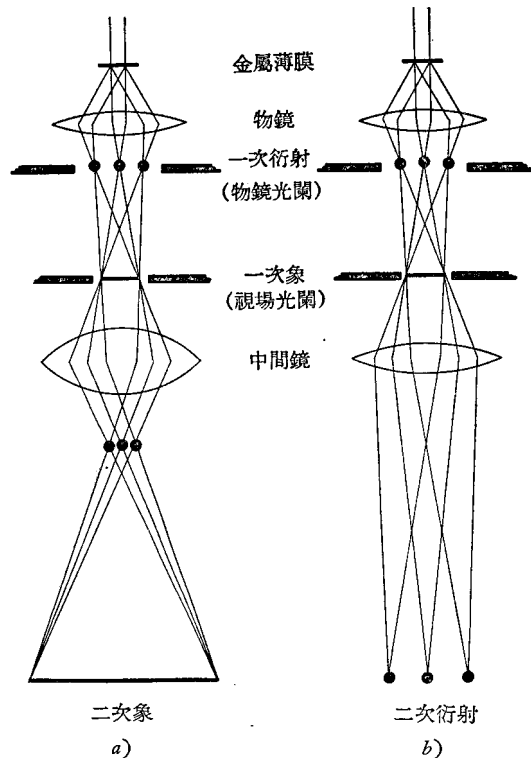


图 3a 与 b 电子显微镜的成象与衍射示意图

- a) 成象——中间镜电流较强；
b) 衍射——中间镜电流较弱

我们可以从明场象中选出一小区域使之产生衍射花样，进行微观相分析或取向鉴

定。通常是在一次象的象平面处加一个可移动的视场光阑(图 3), 限制参加成象及衍射的区域。物镜的放大倍数一般在 100 倍左右, 若视场光阑(即所选择的一次象)的直径为 50 微米, 这约相当于金属膜上一直径为 0.5 微米的区域。加上视场光阑, 去掉物镜光阑, 减弱中间镜电流, 就可以得到一个直径小于 0.5 微米区域的电子衍射花样。图 4 是 Fe-30% Ni 合金中马氏体的透射电子显微照相, 马氏体片中有许多斜方形明暗条纹, 最初曾认为是层错, 后经选择区域衍射证明是孪晶^[98-100]。图 4 中选区 *a* 及 *b* 的电子衍射花样分别示于图 5a 及 5b, 前者属于单一的体心立方结构, 后者为两套呈孪晶关系的体心立方结构的电子衍射花样。经过分析得知孪晶面是 {112}, 孪生切变方向是 $\langle 111 \rangle$ 。这种孪晶关系亦可由选择衍射成象证明, 若以图 5b 中画小圆圈的孪晶衍射 $0\bar{1}1'$ 成暗场象, 则得到与图 4 中相反的衍射象, 孪晶呈明象。

选择衍射成象亦可作微观相分析之用。例如在时效的 Al-4% Cu 合金中同时有沉淀相 θ 及 θ' 存在, 很难在明场象中区别它们。在进行了电子衍射分析并标定了 θ 及 θ' 的衍射斑点后, 先用物镜光阑选择 θ 的衍射线成暗场象, 仅 θ 相呈明象出现, 然后选择 θ' 的衍射成暗场象以显露 θ' 。将这两张暗场象与明场象对比就可以区别后者中的 θ 及 θ' , 分别研究它们的形态, 包括形状、大小、多少与分布。同理也可以用这种方法区别面心立方金属中的几套孪晶关系, 已如上述。

此外, 选择衍射成象亦可以用来确定位错线的柏氏矢量 \mathbf{b} 。当 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ 时, 位错线尽管存在, 亦无衍射效应, 其中 \mathbf{g} 为衍射矢量, 亦即参加衍射的 (*hkl*) 晶面的倒易阵点矢量。因为在这种情况下, \mathbf{b} 表征在 (*hkl*) 晶面上的平移, 这对 *hkl* 衍射强度毫无影响, 因此也不会产生任何衬度差异。选择 *hkl* 衍射成象, 当位错线不复出现时, 即可知其柏氏矢量 \mathbf{b} 与衍射矢量 \mathbf{g} 正交。柏氏矢量是位错线最重要的特征, 衍射成象不但可以观察位错线的形态及运动, 并且还可以确定其柏氏矢量, 由此可见这种方法对研究晶体缺陷的重要意义。关于衍射成象原理的浅易介绍, 见文献[1]及综合性评述[120—122]。

使用透射电子显微术对金属与合金的薄膜进行直接观察, 不但可以了解其中的精细结构, 并且可以把金属与合金的结构变化与晶体中存在的各种缺陷联系起来, 特别是相变中的生核及早期长大过程。最近几年来在这些方面进行了不少的研究工作, 也取得了一定的进展, 使我们可以从一些新的角度来了解相变的基本过程。本文就是从这种观点出发, 简单地介绍透射电子显微术在脱溶沉淀及马氏体相变研究方面的应用以及所获得的一些初步结果。应当指出, 这篇综合性报导不是写给本领域专家们阅读的, 所以无论是在内容还是在表达方式方面, 都力求简单易明了, 容易为具有一般金属学及金属物理知识的读者所接受。同时附有比较详尽的参考文献, 以供有兴趣的读者深究。

二、过饱和固溶体中的脱溶沉淀过程与机制

过去的 X 射线与物性研究指出, 过饱和固溶体中的脱溶沉淀过程一般是: G. P. 区 → 中间(亚稳定)沉淀相 → 稳定沉淀相。前二者的出现通常伴随有硬度增高现象, 而稳定沉淀相的出现却总是引起软化。这些研究比起单凭金相显微镜进行观察有了很大的发展, 但是仍未能阐明 G. P. 区及沉淀相的生成机制, 特别是有关生核地点及其格畸变问题。

随着我们对晶体缺陷的进一步了解, 特别是利用电子显微镜薄膜技术以显示出金属

内部的各种缺陷,目前我們已經可以把上述脫溶沉淀过程与金属的内在缺陷联系起来,并已在下列三个方面取得了一些进展:

- (1) 空位与溶质原子的交互作用使 G. P. 区可以以极高的速率形成;
- (2) 位错及层错与溶质原子的交互作用提供了沉淀相优先核的地点;
- (3) G. P. 区及共格沉淀相都会使基体产生显著畸变,非共格沉淀会在基体中产生大量位错.

下面将就这三点进行简单的讨论,详见原始文献及最近发表的一些综合性评述^[7-12].

1. 空位与 G. P. 区

在晶体中由于热运动的关系,总有一定数目的原子脱离其应有的位置,形成空位. 温度愈高,在平衡态下的空位数目愈多,在接近熔点时它的浓度可高达 10^{-3} . 图 6 就是从精

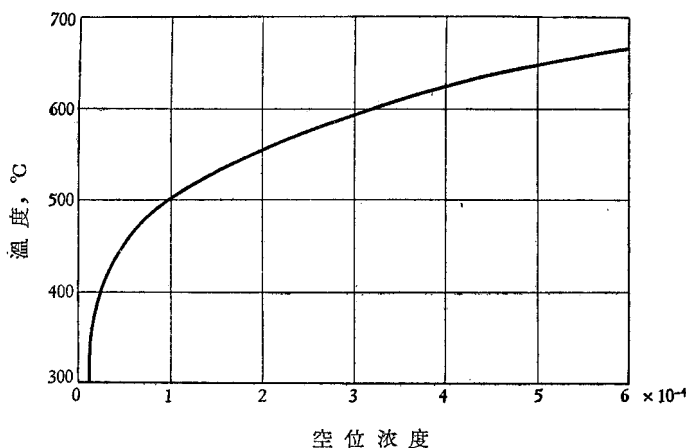


图 6 純鋁中空位浓度随温度的变化^[123]

确测量在不同温度淬火后铝的密度变化得出的空位浓度与温度间的关系,一如在固溶体中固溶度随温度的变化. 显然,在淬火后保留下来的过剩的空位有自发的脱溶趋势. 在純金属中,一小部分空位进入晶界或位错线,絕大部分空位聚集成空位片,崩坍后变为位错环. 图 7 是空位聚集(图 7a)变成位错环(图 7b)的示意图,图 8a 中 A 是位错环的透射电子显微象. 純鋁在 600°C 淬火后,位错环在密排面 {111} 上生成,平均直径约为 280 埃,平均密度是 $\sim 10^{15}$ /毫升^[7,124]. 由此计算出的空位浓度是 $\sim 10^{-4}$,在数量级上与图 6 所示的结果相符.

在固溶体中,溶质原子与空位间往往有相当强的交互作用,有某种结合的迹象,从而增加空位的固溶度. 随着合金元素含量的增高,空位的过饱和度减小,脱溶趋势减弱. 其后果是:(1)位错环数目显著减少;(2)空位得以与位错线结合,产生与其柏氏矢

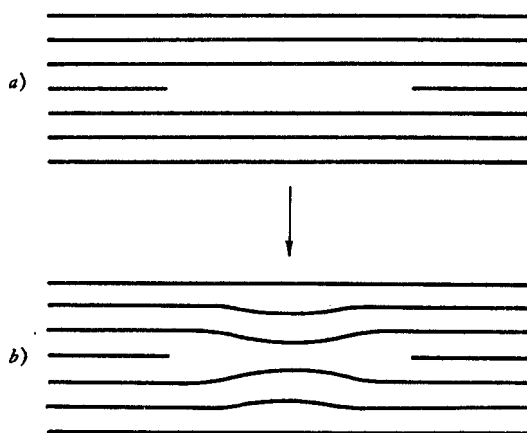


图 7a 与 b 空位聚集成空位片 a) 崩坍后变为位错环 b)

量 \mathbf{b} 正交的攀移运动 (图 9b), 终于形成以 \mathbf{b} 为轴的螺旋位错 (图 9c 及图 8a 中 B 处).

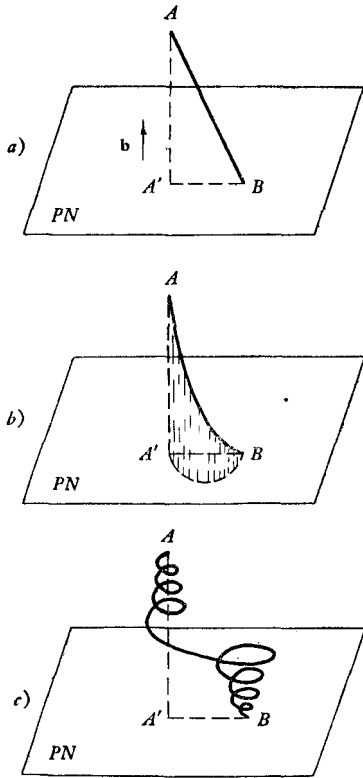


图 9a 至 c 螺旋位错的形成
a) 直线位错 AB 及其在 PN 面上的投影 $A'B'$. 柏氏矢量 \mathbf{b} 与 PN 面垂直;
b) 由于攀移 AB 绕成弧形, AB 在以 \mathbf{b} 为轴的柱面上, 并能在此柱面上滑移;
c) 更进一步的攀移, AB 变成螺旋

溶质原子与空位的交互作用愈强, 螺旋位错出现的亦愈多, 位错环则相应地减少. 根据这种判断, 在铝合金中溶质原子与空位的交互作用按 Zn, Mg, Ag, Cu 顺序增强^[124,125]. 应当指出, 关于这种交互作用的本质目前尚不甚了解, 弹性交互作用仅能解释较铝原子为大的镁原子与空位的结合, 而不能解释与铝原子一般大的银及较铝原子为小的铜原子与空位的交互作用.

G. P. 区是指固溶体中溶质原子在基体中聚集成的区域, 它与基体维持完全共格关系, 亦无固定边界. 这种固溶体不均匀性是首先由 Guinier 及 Preston 分别由异常 X 射线衍射效应发现的, 一般称之为 G. P. 区. 最近, G. P. 区已在许多铝、铜、铁及钛合金中用透射电子显微术观察到. 在 Al-4% Cu 合金中, G. P. 区呈片状 (图 10a 中的亮及暗线), 厚约为 6 埃, 长约为 90 埃, 平行于 $\langle 100 \rangle$. 在 Al-16% Ag 及 Al-6% Zn-3% Mg 合金中, G. P. 区呈球形 (图 10c 及 d), 直径约为 15 埃. 应当指出, 无论是在 G. P. 区的形状还是尺寸上, 这些观察都与 Guinier 从异常 X 射线衍射效应所得的结果几乎完全相符. 这不但证实了过去二十多年来积累的大量 X 射线研究的结果, 并指出 G. P. 区的生核是均匀的 (每毫升中约有 10^{17} — 10^{18} 个), 与晶体中不均匀分布的位错线无关. G. P. 区的形状由溶质与溶剂原子半径的差异所决定的: 当两者相差无几时 (例如 Al-Ag 及 Al-Zn), 点阵畸变非常小, G. P. 区呈球形; 当两者相差较大时 (Al-Cu), 如果 G. P. 区呈片状则与基体有较大的接壤面积, 可以减小点阵畸变. 在 Al-Mg-Si 合金中, G. P. 区是针状, 也有利于减小畸变.

图 10b 是如图 10a 所示的 Al-4% Cu 合金的电子衍射花样, 其中联结衍射斑点的十字格子就是由 G. P. 区引起. 这种异常电子衍射效应与 X 射线衍射的结果完全一致, 不过更清晰、更直观. 漫散衍射分布在 $\langle 100 \rangle$ 方向就相当于溶质原子集中在 $\{100\}$ 面上. 使用电子衍射判断 G. P. 区存在与否较 X 射线衍射为灵敏, 最近已用此方法在体心立方的 Fe-Au 合金中发现了 G. P. 区^[59].

G. P. 区研究中的一个关键性问题是其极高的形成速率及有关问题. 在铝合金中, 淬火并不能完全抑制 G. P. 区的出现, 它甚至在一 50°C 亦能逐渐形成, 这要比从扩散数据计算出的速率高 10^7 倍. 显然, 这样大的差异不是实验或计算时的简化所引起的误差所能解释的, 而应当从其基本过程上探讨其原因. 另一方面, 降低淬火温度及速率均能显著地降低 G. P. 区形成的速率. 在沒有考虑空位与溶质原子间的交互作用以前, 这些现象一直

没有得到完滿的解释。

溶质原子的聚集成区显然是一个扩散过程,扩散激活能由两部分组成:(1)产生空位的激活能;(2)空位运动的激活能。在铝合金中,前者约为 0.7 电子伏特,后者约为 0.5 电子伏特,合计 1.2 电子伏特^[126-128]。如果淬火温度足够高,速率又足够快,在高温平衡态下的绝大部分空位都可以保留在固溶体中。在有大量过饱和的空位的情况下,在铝合金中溶质原子的扩散激活能就不再是 1.2 电子伏特,而仅仅是 0.5 电子伏特。这种差异产生的扩散速率的差别正好是 10^7 倍,说明空位与溶质原子的交互作用是 G. P. 区高速生成的原因。关于空位输送溶质原子到 G. P. 区的假说;见文献[129]。

另一方面,如果淬火温度不够高,在高温平衡态下的空位浓度就较低;如果淬火速​​率不够快,空位可能在淬火过程中逸出。这都会显著降低淬火后固溶体中的过剩空位数目,从而减缓 G. P. 区形成的速率。所谓“回归”(Reversion)现象也与空位浓度有关,当铝合金中的 G. P. 区在 200°C 重新溶解再度冷却后, G. P. 区形成的速率较前此的高温淬火后的形成速率要慢几个数量级。显然,这是由于在回归后固溶体中所能保留下来的空位数目仅相当于 200°C 淬火后的数目,远较高温淬火后的空位数目为低。

由此可见, G. P. 区的形状是由溶质原子与溶剂原子尺寸差异所决定,但其形成速率以及大小、数目与分布是与淬火后保留下来的空位数目休戚相关的。

2. 位错(层错)与沉淀

沉淀硬化是许多实际合金赖以提高室温及高温强度的手段,过去曾进行了大量的热力学、动力学及晶体结构的研究。但是由于忽略了晶体缺陷与溶质原子的交互作用以及这些缺陷提供了不均匀生核的有利条件,而仅从溶质原子浓度涨落角度讨论均匀生核情况,自然很难对生核这个最关键过程得到完滿的解释。新相的生核会产生点阵畸变及新的界面,增加系统的能量。在位错线附近原子排列不规则,在位错墙及层错处有界面存在,很容易想象应当优先在这些晶体缺陷处生核长大。实际上,在晶粒间界面处及滑移带中优先生核长大已是众所周知的。自从透射电子显微术应用到相变的研究以来,晶体缺陷的不均匀生核作用日益引起重视^[130]。

刃型位错周围的一方面是压缩区,另一方面是膨胀区,当溶质与溶剂的原子半径不同时,位错线与溶质原子间将产生相当强的弹性交互作用。如果溶质原子半径较小,它将偏聚在位错线周围的压缩区;反之,则将偏聚在膨胀区,这都会降低位错线所引起的弹性畸变。溶质与溶剂的原子半径差异愈大,这种吸引就愈强。另一方面,纯螺型位错产生的应力场中只有纯切应力,法向应力为零,它与溶质原子间几乎无弹性交互作用。但是螺型位错在淬火后会吸收空位而攀移成蜷绕位错(图 9),从而获得主要为刃型位错的特征,这就会有利于溶质原子在蜷绕位错上的富集。

在铝合金中,镁原子较铝大,铜原子较铝小,银原子与铝原子相差无几。透射电子显微观察结果是,在 Al-Mg 及 Al-Cu 合金中比较容易观察到沉淀优先在位错线上生核长大的现象,这是容易理解的。但是,在 Al-Ag 合金中也有时可以观察到类似现象,银原子与位错线的交互作用显然不会是弹性作用,而可能是化学或电子性的作用。

图 11a 是 Al-7% Mg 合金在淬火后的结构^[32],有五个斜方形位错环围绕着一个夹杂物,后者很可能就是一个位错源,不断地产生位错环。当位错环长大到与合金膜的上下表

面接触时就会裂开,图 11a 中的 X 及 Y 即位错环裂开后在表面的露头点。经过 100°C 时效两小时后,就在这些斜方形位错环处优先析出针状的沉淀相,如图 11b 所示。这种沉淀相优先在位错线上析出现象在其它二元及三元铝合金中也得到证实,例如在 Al-Cu 合金中经常发现沉淀相在螺旋位错上生核长大(图 8b), Nicholson^[18] 对此还进行了深入的分析。 θ' 与基体呈部分共格关系,在基体的{100}上保持完整的共格,但是在其法线方向的错配达~30%。如果错配方向与螺旋位错的柏氏矢量垂直,就不能利用该位错线生核长大。螺旋位错的柏氏矢量是 $(a/2)[011]$, 此亦即螺旋轴的方向(见图 9)。当薄膜的表面是(100)时,如果在这个面上生成 θ' , 其错配方向与[011]垂直,这种可能性极小。在(010)及(001)面上生成 θ' , 其错配方向与[011]间的夹角为 45°, 可以降低螺旋位错所引起的畸变能。这种分析与图 8b 中所显示的两套 θ' 相符, 它们与螺旋位错轴交角均为 45°。

在 Fe-1.14% Au 及 Fe-1% Cu 合金中也观察到沉淀相优先在位错线上生核长大的现象^[59]。图 12a 是 Fe-1% Au 合金在淬火后的位错线的透射电子显微照相,在 500°C 时效一昼夜后,位错线上析出了许多金粒,有如一串串珠子一样(图 12b)。这些金粒逐渐长大而成片状沉淀,从电子衍射花样可以确定金片的(111)平行于基体的(110),二者都是密排面。在 Fe-1% Cu 合金的脱溶沉淀过程中亦有类似优先在位错线上生核长大的情况,不过铜粒子始终是球形的。正如 C. P. 区的形状一样,沉淀相的形状也是受原子半径差异所控制。铜与铁的原子半径相仿,生成稳定的球状沉淀;金比铁原子大 13%, 最后生成片状沉淀。 α -Fe 在时效过程中,碳化物^[40-45]及氮化物^[46-49]亦优先在位错线上生核长大。

在层错能较低的面心立方金属中,全位错可能分解为两个不全位错,中间夹有一片层错,统称之为扩展位错(详见下文及图 19)。合金化往往能进一步降低层错能,使层错面积增大。铃木(Suzuki)^[130]曾讨论过溶质原子与层错的交互作用,以及溶质原子在层错面上富集产生所谓化学强化。一则溶质原子在层错处富集,二则层错处有类似孪晶界面的界面存在,这自然是沉淀相优先生核长大的有利地点。最近对铍青铜^[9]及含铌不锈钢^[50-57]的研究已证实层错与溶质原子的交互作用,以及在层错处优先析出 NbC。在淬火的含铌不锈钢中有大量的位错线,在 700°C 保温 5 小时后,位错线开始转变为扩展位错,24 小时后有较多的扩展位错出现,72 小时后就有大量微小的 NbC 在层错处生核长大(图 13 中 A 处是层错的干涉条纹, B 处是层错上的沉淀)。这显然是由于铌扩散到位错线上,降低层错能,促进扩展位错出现,最后终于在层错处生成 NbC 沉淀。在较低的温度保温则并无位错分解现象,虽然在这些温度铌的扩散极慢,但是碳的扩散还是可能的。由此可见,位错的分解及在层错处的沉淀不是由碳所促成的。

应当指出,不均匀沉淀现象在过饱和度比较小时容易出现,而在过饱和度极大时,脱溶沉淀过程进行的极快,合金中无足够的位错线及层错提供足够多的优先生核地点,或者合金元素来不及进行较长距离的扩散,就会有普遍或均匀沉淀现象出现。例如,镍基高温合金在平衡态时约含有 50% Ni₃Al, 而在淬火后铝基本上固溶于基体中。在时效过程中,大量 Ni₃Al 很快析出,均匀地分布在晶粒中,无优先在位错线上生核长大的征象^[75,76]。鉴于 Ni₃Al 与基体有非常近似的晶体结构及点阵常数,以及非常大的过饱和度, Ni₃Al 的均匀沉淀是不难理解的。另外,早期的优先在位错线上生核长大大会使基体中的位错线数目急剧下降,从而使后期的脱溶沉淀方式改为在基体中的普遍生核。图 14 清楚地说明在

Fe-1.8% P 合金中,位错线上生核在先,基体中普遍生核在后^[60]。

3. 共格与非共格畸变

G. P. 区与基体保持完全共格关系,但是在溶质原子与溶剂原子半径相差较大的情况下,这会产生共格畸变。在 G. P. 区的周围,基体中的原子偏离其正常位置,这种畸变会使 G. P. 区周围显示特殊的衍衬效应,其衬度与一般基体不同。图 10a 中片状 G. P. 区周围就有暗色的畸变区,表征这里的基体处于畸变状态。在铍青铜中, G. P. 区的生成亦会产生共格畸变。

亚稳定沉淀相可以与基体维持完全共格关系,亦可以是部分共格,例如共一个

面的二维共格关系。在这种情况下,无论是沉淀相的晶体结构还是比容都与基体不同,从而沉淀相的生成会较 G. P. 区产生更大的共格畸变。当钴在 Cu-3%Co 合金中析出时,如果球状沉淀相的直径小于 100—300 埃时,就可能维持完全共格关系(在 600°C 时,钴与铜有相同的面心立方点阵,晶格常数相差仅 2—3%),它所产生的共格畸变如图 15 所示^[66-68]。在每一个畸变区中都有一个无衍衬平面,它有一定的取向,与选择衍射成象的衍射矢量 g 垂直。倾斜光源或试样使另一晶面进入衍射位置,无衍衬的平面亦随之改变,但与衍射矢量 g 正交的关系不变。球形共格沉淀会产生球对称的畸变区,但是在与 g 垂直的区域内,位移矢量 R 与 g 正交,不产生衍衬,其原因一如位错线的柏氏矢量 b 与衍射矢量 g 正交时不产生衍衬一样。在 Cu-Be 及 Cu-Al 合金的内氧化过程中,当 BeO 及 Al₂O₃ 颗粒小于几十个埃时,亦会产生共格畸变^[70-71]。不言而喻,无论是 G. P. 区还是共格沉淀相所产生的共格畸变都会使基体强化。一般说来, G. P. 区提高合金的屈服强度,而沉淀相更有助于改善合金的加工硬化特征^[65]。

当上述亚稳定沉淀相长大超过一定尺寸后,共格畸变超过弹性形变所允许的范围,沉淀相与基体间的共格关系就遭到破坏,产生新相的界面。稳定沉淀相与基体无共格关系,有明显的界面。在适当的情况下,可以在界面处观察到界面位错所构成的网络。图 16 就是 74% Ni-20% Cr-6% Ti 合金系中 Ni₃Ti 片状沉淀所产生的界面位错网络^[71]。如果沉淀相与基体的比容相差较大,它的析出不但会在界面产生位错,并且还会在附近的基体中引起形变及许多位错。图 17 是钴在氩气气氛中淬火由于吸收了 10⁻⁴—10⁻³ 的氩而产生的氩化钴沉淀,其两侧基体中有许多位错线,或者与沉淀相的尖端連結,或者是长条形的

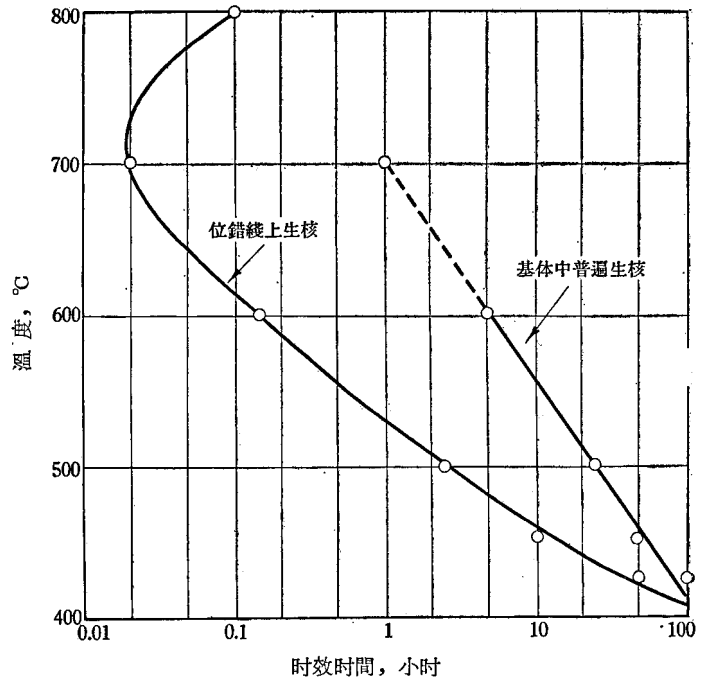


图 14 Fe-1.8% P 合金在时效过程中的两种生核方式^[60]

位錯环^[84]。

沉淀相与位錯綫的关系是相当复杂的，位錯綫提供了优先生核的地点，而沉淀相又可能产生新的位錯綫，为繼續产生新的沉淀相粒子創造了条件，如此循环不已。这种相互促进的作用已在含鈮的不銹鋼中发现^[57]。

三、馬氏体的結構、生成与分解

馬氏体相变是指在无扩散的情况下，晶体由一种結構通过切变轉变为另一种結構的变化。在相变过程中，点陣的重組是由原子的集体的、有規律的、近程的迁动完成，并无成分的变化。由于这种剪切运动特征，馬氏体可以在很低的温度（例如 4°K）以很高的速率（例如 10⁵ 厘米/秒）进行。尽管如此，馬氏体仍然是經過生核与长大生成的，并且在有些情况下，还可能是不均匀生核为主导的过程。电子显微鏡透射观察表明，在面心立方→六角密堆的馬氏体相变中，层錯即六角密堆相的二維核，它可以借助于极軸位錯长大。由此可见，晶体缺陷对于馬氏体的生核与长大也是有重要作用的。

在馬氏体相变过程中，既要切变产生新点陣，又要維持新相与母相在界面上的連結，这就不免要产生形变，在晶体表面表现为宏观的傾动，在晶体内部表现为微观的孳生与滑移，以及因此而产生的晶体缺陷。在許多合金系的馬氏体中，已經用透射电子显微术发现有大量孳晶及层錯。从这些微观結構不但可以推測馬氏体相变中的切变过程，并且可以了解馬氏体分解时新相析出的形态，特别是鋼在回火过程中碳化物的析出与轉变。

馬氏体相变的切变特征的另一后果是有非常明显的晶体几何关系，这表现为特定的慣态面、切变系統、以及新相与母相的取向关系。过去对此曾进行了大量細致的X射綫研究，对馬氏体相变的机制提供了有用的晶体学数据。近来使用薄膜进行的电子衍射研究除了基本上肯定了X射綫研究的結果外，还得出一些新的晶体几何关系。

下面将就上述問題的最近发展作簡單討論，詳見原始文献及綜合性評述^[86-88]。

1. 层錯与六角密堆馬氏体

密排金属的面心立方及六角密堆两种結構非常类似，惟一差別就是密排层的堆垛順序不同。面心立方結構 γ 的 (111) 密排层的順序是 $ABCABC \cdots$ ，每三层一循环（图 18a）。六角密堆結構 ϵ 的 (0001) 密排层的順序是 $ABAB \cdots$ ，每两层一循环（图 18b）。如果面心立方金属的堆垛順序中錯排或少排了一层，例如 $ABCAB \perp ABC$ (\perp 表示层錯处)，則其中就有四层属于六角密堆的 $ABAB$ 順序。換言之，面心立方金属中的层錯就是一个六角密堆的二維核胚。

在面心立方金属(111)面上的一根全位錯綫的柏氏矢量 \mathbf{b}_1 代表图 19a 中的从一个 C 位置到另一个最近邻 C 位置的單位滑移。这要爬过一个 B 原子峯，可能不如经过两个 B 原子間的谷、繞道 A 分两部滑移 $C \rightarrow A \rightarrow C$ 方便，后两者的滑移矢量分別是 \mathbf{b}_2 及 \mathbf{b}_3 。显然， $\mathbf{b}_1 = \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3$ 。如果 C 原子停留在 A 位置不再繼續滑移，亦即只进行了部分滑移，就会在晶体中产生 $ABAB$ 四层六角密堆順序，此即层錯。层錯区与无层錯区的边界称之为不全位錯，因为由 \mathbf{b}_2 所代表的位置关系在面心立方晶体中是不存在的，它仅是 \mathbf{b}_1 中的一部分（图 19b）。于是可見，一根全位錯可以分解为两根不全位錯，中間夹有一片层錯，統称之为扩展位錯。全位錯分解为两个不全位錯会导致能量降低，因此两个不全位錯間

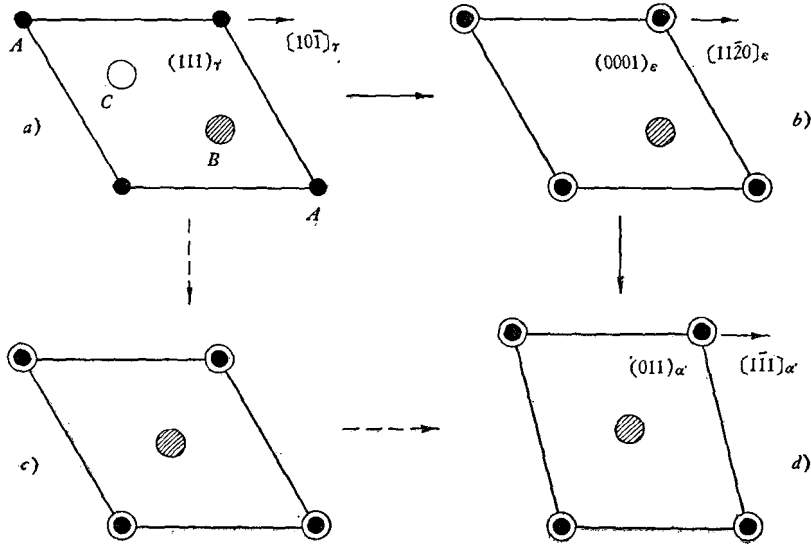


图 18a 至 d 馬氏体相变晶体关系

Kelly-Nutting-Venables (实线)^[82-107]: $\gamma(a) \rightarrow \varepsilon(b) \rightarrow \alpha'(d)$
 Курдюмов-Sachs (虚线)^[133]: $\gamma(a) \rightarrow (c) \rightarrow \alpha'(d)$
 K-S 取向关系: $(111)_\gamma \parallel (011)_{\alpha'}$ $[10\bar{1}]_\gamma \parallel [1\bar{1}1]_{\alpha'}$

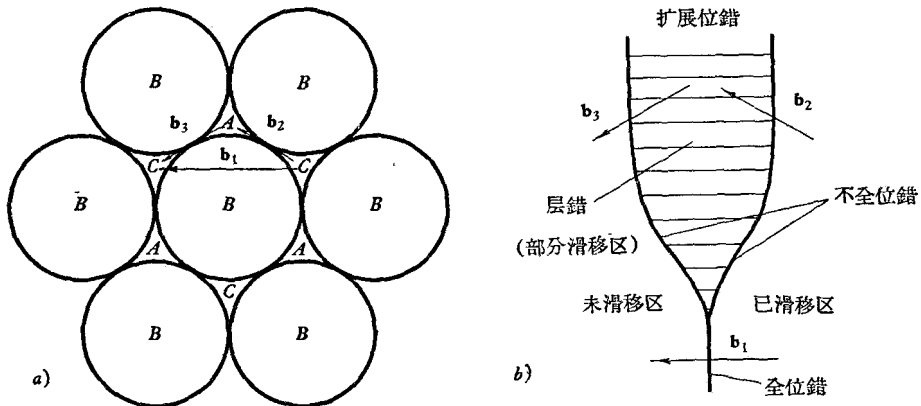


图 19a 与 b 全位错分解为不全位错及一片层错带

a) 面心立方金属中全位错柏氏矢量 b_1 与不全位错柏氏矢量 b_2 及 b_3 间的关系:
 $b_1 = b_2 + b_3$;

b) 扩展位错

好似有一斥力,使之尽可能的扩展开来。另一方面,全位错的分解会引入层错界面,对整个系统的能量添加一项层错界面能。这又会限制两个不全位错的扩展。显然,金属的层错能愈低,扩展位错的面积愈大。合金化可能降低层错能,促进全位错的分解,增加金属中的层错部分。从图 20 可以看出镍铬不锈钢在电子显微镜中拉伸时,有一些全位错发源于右下角处的晶界,在(111)面上向左上方运动(A),有一些全位错已经分解(B),图中的长而平行的条纹就是两个不全位错所夹的层错区的衍衬象。图 13 中可见层错干涉条纹的高倍放大象。

钴的多型性转变(面心立方 \rightleftharpoons 六角密堆)就是一种马氏体相变。对钴^[89,90]及钴合

金^[91]薄膜进行的电子显微镜观察结果及初步分析如下:

(1) 面心立方钴中有许多位错及层错。在电子显微镜中降温时,一部分全位错转变为扩展位错,已有的层错的干涉条纹不断加长加宽。升温时层错区域减小,不全位错又复合为全位错(图 21)。层错的可动性是比较突出的,只要略微改变照明电子束强度就可以观察到层错区的增长或缩短。电子衍射结果是,层错区域增大,六角密堆相亦增多,反之亦然。由此可见二者的密切关系,层错可能即六角密堆相的核。

(2) 在多次加热及冷却循环处理后,面心立方钴中的全位错数目减少,可能是在高温保温过程中一部分全位错自基体中逸出。其后果是在冷却后马氏体的量亦相应减少:一则说明全位错分解产生层错对钴中的马氏体相变的重要性;二则对奥氏体稳定化也提出了可能的解释。此外,几次冷却后所得到的层错位形可能不同,说明全位错可以在几套 $\{111\}$ 面上分解。

(3) 与大块金属中的马氏体相变比较,薄膜中面心立方钴的过冷度比较大,转变量比较少。根据 Seeger^[132] 的假说,二维马氏体核长大为三维的六角密堆相是由不全位错充当扫动位错,围绕与它正交的一个具有 $(2/3)a[111]$ 螺型分量的全位错为极轴旋转,两个不全位错分别向上和向下呈螺旋形运动,使 (111) 展开为一个螺旋面的层错,螺距为 $(2/\sqrt{3})a$,正好是每两层 (111) 产生一个类似图 19a 的 $C \rightarrow A$ 部分滑移。在钴的薄膜中的确观察到位错结点,可能充当产生三维六角密堆相的源,但是在薄膜中极轴位错线段不可能很长,不全位错的扫动很快就会遇到膜面而终止。应当指出,对马氏体的三维长大问题也还有另外的解释^[90]。

层错对奥氏体钢中马氏体相变的重要作用最近亦在镍铬不锈钢^[92-94,107] 及高锰钢^[95,96] 中受到重视。电子显微镜观察除了证实过去用 X 射线发现的层错及 ϵ 六角密堆相外,还发现面心立方的奥氏体是经过一个六角密堆 ϵ 相的中间状态才最后转变为体心立方的马氏体的。

镍铬不锈钢在室温时为单一的奥氏体结构,冷至液氮温度或冷加工后就会有更多的层错、 ϵ 六角马氏体及 α' 立方马氏体出现。随着冷加工度增大,层错量亦增多,并逐步转变为厚达 1000 埃的 ϵ 相。一片 ϵ 相在一个 $\{111\}_r$ 面上生成,可以促成另一 ϵ 片在另一 $\{111\}_r$ 面上出现,因此经常可以看到两片 ϵ 交于 $\langle 110 \rangle_r$ (图 22 及 23)。微区域电子衍射花样中所有 $h-k \equiv 3n$ 的斑点均在 $[0001]_\epsilon$ 方向拉长,说明 ϵ 马氏体中有大量无规分布的层错。 ϵ 相的惯态面是 $\{111\}_r$,取向关系与图 18a 及 b 所示相同,详见下文。

体心立方马氏体 α' 总是在与 ϵ 接壤处出现,特别是在二片 ϵ 相交处,如图 22 及 23 所示。在图 22 中,针状 α' 在两个 $\{111\}_r$ 上生成的 ϵ 的交界线 $\langle 110 \rangle_r$ 上生成,这是 α' 在开始时的惯态方向。当 α' 长大时,它可能在一片较厚的 ϵ 相中优先长大,从而继承了 ϵ 相的惯态面 $\{111\}_r$,但也可能在基体中的 $\{225\}_r$ 面上长大,于是获得 $\{225\}_r$ 惯态面。图 23 中的一片 α' 就是由右上角的两片 ϵ 交界处生成,在基体中的 $\{225\}_r$ 面上长大,贯穿整个晶粒终止在左下角晶界处 (B),并在相邻晶粒内引起畸变产生一个新层错带。如果上述的 $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ 生核过程具有普遍意义, $\epsilon \rightarrow \alpha'$ 相变会产生新的层错及 ϵ ,随后又转变为 α' ,如此循环不已。这种链式反应可能说明马氏体相变的“爆发”性。

微区域电子衍射分析所获得的 $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ 取向关系是:

$$(111)_\gamma \parallel (0001)_\epsilon \parallel (011)_{\alpha'},$$

$$[10\bar{1}]_\gamma \parallel [11\bar{2}0]_\epsilon \parallel [1\bar{1}1]_{\alpha'}.$$

γ 与 ϵ 的取向关系与钴中马氏体相变相同, γ 与 α' 的取向关系与碳钢中的 Курдюмов-Sachs 取向关系相同. 应当指出, 上述取向关系可以根据新的相变顺序 $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ 直接导出, 如图 18a, b 及 d 所示; 但 Курдюмов 及 Sachs 并没有考虑 ϵ 相, 他们是假设另外两种切变过程而直接由 γ 得到 α' 的, 如图 18a, c 及 d 所示. 虽然仍然有人认为不能排除 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 直接转变的可能性^[94], $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ 转变顺序的存在是有一定直接观察的根据的.

在高碳高锰钢中也观察到大量层错, ϵ 及 α' 马氏体^[95,96]. 锻压后在 $\{111\}_\gamma$ 产生有大量层错的 ϵ 相, 而在拉伸后则产生更多的 α' 马氏体, 其惯态面与高碳钢相同, 即 $\{259\}_\gamma$. Roberts^[96] 认为有增高高锰钢层错能趋势, 使 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 转变困难, 故有 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 直接转变发生. 在锻压时可能会脱碳, 同时产生大量位错可以吸牢碳原子, 从而降低层错能使 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 转变变为可能. Nishiyama 和 Shimizu^[97] 认为这种钢的特殊加工硬化特征与 ϵ 及层错有关. 这些观察及解释还有待更多的电子显微镜直接观察验证, 不过层错会促进马氏体相变是无庸置疑的, 这也为冷加工有助于上述金属与合金的马氏体相变提供了可能的解释.

2. 马氏体的精细结构与相变晶体学

马氏体相变不但包括微观的点阵重组, 还会产生宏观变形, 任何马氏体相变机制都应完满地解释这两种变化. 早期的马氏体相变理论(例如 Курдюмов 和 Sachs^[133]) 皆属于过于简单的单纯均匀切变类型, 仅考虑了新相与母相的点阵及取向关系, 完全忽略了宏观变形及惯态面问题, 这显然是不正确的. Greninger 和 Troiano^[134] 首先提出二重切变的假设, 第一切变是沿惯态面的均匀切变, 产生全部宏观变形(表面倾动), 但是在切变后原子排列仍与马氏体中不同, 第二切变是宏观不均匀切变, 在不继续发生宏观变形的条件下, 使原子经过迁动变为马氏体的结构. 当然, 把切变分为两个步骤仅是为了易于进行分析, 并不意味着把相变过程划分为两个完全分割开的阶段. 这两种切变除了要能符合马氏体相变中微观点阵重组的取向关系与宏观变形外, 还受惯态面为“不畸变平面”的约束(应当指出, 上述条件并不是完全独立的). 惯态面是马氏体长大过程中与基体相连接的界面, 它在相变进行中要保持既不发生变形亦不转动, 否则就会产生极大的范性形变及空洞, 使马氏体与基体分割开来不再有可能继续长大. 换言之, 在惯态面上仅能承受不畸变平面应变, 如沿此平面的切变及在法线方向的收缩与膨胀. 近代马氏体相变理论大都是由上述约束条件出发导出相变晶体学关系, 包括取向关系, 惯态面及切变系统, 以之与实验结果比较.

均匀切变亦称可见切变, 可以比较容易地从晶体的宏观表面倾动确定之. 不均匀切变牵涉到微观结构变化, 亦称不可见切变, 不易直接测定. 不均匀切变可能是在平行晶面上的滑移, 也可能是往复的孪生形变. 图 24 是其示意图, 均匀变形(图 24b)不但使单胞由正方变为斜方形, 并且使晶体的外形由 $ABCD$ 变为 $A'B'C'D'$, 单胞与晶体的切变是一致的. 不均匀切变(图 24c 及 d)可以产生相同的微观结构变化, 但晶体无宏观变形, 其中 c 表示滑移, d 表示往复的孪生形变.

电子显微镜透射观察可以显示马氏体的精细结构, 有助于了解不均匀切变的性质. 目

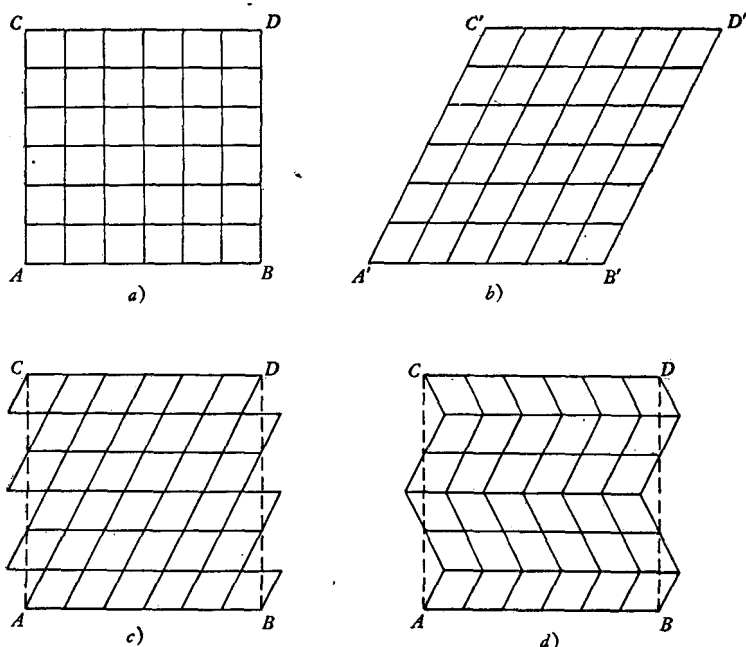


图 24a 至 d 晶体的几种切变方式

a) 切变前; b) 均匀切变(宏观变形); c) 与 d) 不均
切变(无宏观变形); c) 为滑移; d) 为孪生切变

前已在許多合金的馬氏体片中观察到大量微細孪晶、层錯及位錯綫,其中以对 Fe-Ni^[97-104]及 Fe-Ni-C^[102,105,107]合金进行的研究工作最多,簡述如下。

在 Fe-30% Ni 合金中馬氏体内的孪晶如图 4, 25 及 26 所示,其形态虽然有很大差异,但均經下列三种試驗方法验证确属孪晶。(1)微区衍射显示两套呈孪晶关系的衍射斑点,孪晶面是 $\{112\}_{\alpha'}$, 孪生方向是 $\langle 111 \rangle_{\alpha'}$; (2) 如果选择孪晶衍射成暗場象,則孪晶条呈明象,基体呈暗象,与这三张显微象的衬度适相反; (3) 从膜面取向及膜面上的条紋痕迹可以确定切变平面是 $\{112\}_{\alpha'}$, 即上述孪晶面。图 25 右下角是图中左上方的一个小长方形区域内的放大象,每条孪晶带中有 3—4 个干涉条紋,孪晶带的真实厚度为 30—70 埃。在图 26 中有許多平行的馬氏体片,其中有些孪晶亦显示干涉条紋。在这三张图片中孪晶的形态之所以不同是由于窄长的孪晶带与膜的取向关系不同所引起的,在图 25 中孪晶带在长的方向与膜面相交,故呈长条形;在图 4 中孪晶带在窄的方向与膜面相交,故为短而窄的斜方条。在图 26 中有許多平行的馬氏体片,片中的孪晶带亦是在窄的方向与膜面相交。应当指出,由于只有处于衍衬位置的孪晶才能成象,所以馬氏体中的孪晶数目要远較电子显微镜中能观察到的为多。

在 γ_0 与 α' 共存处的电子衍射分析指出,惯态面不是 $\{225\}_{\gamma}$ 就是 $\{259\}_{\gamma}$, 視热处理条件而定,但是孪晶面 $\{112\}_{\alpha'}$ 总是由 $\{110\}_{\gamma}$ 产生的。此外, γ 与 α' 的取向关系与过去用 X 射綫所测定的 Курдюмов-Sachs 或 Greninger-Troiano 取向关系相同。

上述电子显微镜观察除了基本上肯定了二重切变理論中的第一切变是在 $\{110\}_{\gamma}$ 面上产生 $\{112\}_{\alpha'}$ 及第二切变是在 $\{112\}_{\alpha'}$ 面上沿 $\langle 111 \rangle_{\alpha'}$ 方向进行外,并指出第二切变是孪

生切变或者以孪生切变为主导的不均匀切变。但这并不排除在某些情况下，第二切变亦可以通过滑移方式进行。例如，Warlimont^[102]最近发现马氏体片的中部有大量孪晶，但在其它地点则无孪晶而有位错(图 27)。离中心愈远位错数目愈多，并且多是在 $\{110\}_a$ 面上沿 $\langle 111 \rangle_a$ 方向排列，一如铁在低温或高速形变后的情况一样。这种观察使他认为在马氏体长大的后期，相变所产生的畸变施以很大的应力，不均匀切变可能是由滑移产生的。清水(Shimizu)^[103]也观察到孪晶带的表面并非严格的 $\{112\}_a$ ，而与之偏离 $3-21^\circ$ 不等，但在每一马氏体片中有相同的偏离，据此他提出了孪晶内部有滑移切变的假说，以解释上述现象。显然，为了完全阐明马氏体相变的切变机制，还有待更多的电子显微镜直接观察工作。

在铜合金的马氏体相变的电子显微镜透射观察中，也在马氏体片中发现了辉纹形精细结构，经过选择区域衍射证明是层错^[116-118]，而不是孪晶^[87]，如图 28 所示。这种马氏体相变不产生硬化。马氏体结构及切变机制比较复杂，目前已进行的工作还太少。

3. 钢中马氏体的结构与分解

在前两节已经指出，镍铬不锈钢及 Fe-Ni-C 合金有不同的马氏体结构与相变机制。前者呈针状，其轴向方向 $\langle 111 \rangle_a$ 平行于 $\langle 110 \rangle_r$ ；后者呈片状，其中有大量孪晶，惯态面是 $\{225\}_r$ 或 $\{259\}_r$ 。对淬火碳素钢的电子显微镜透射观察表明^[106-111]：低碳钢($<0.2\% C$)中马氏体的形态及取向与镍铬不锈钢中相同，只不过是还没有发现有中间过渡状态的六角密堆相 ϵ ；高碳钢($0.8-1.4\% C$)中马氏体的形态及取向与 Fe-Ni 及 Fe-Ni-C 合金相同。显然，低碳与高碳钢中的马氏体相变可能属于不同机制，但是其间并无明显界限，即使在碳含量为 0.2% 的钢中亦有少量有孪晶的片状马氏体，它的百分数随碳含量增高而增多。碳的影响似乎不是它本身的直接作用，而是通过改变马氏体开始转变温度 M_s 而影响马氏体相变过程。低碳钢的 M_s 点较高($\sim 400^\circ C$)，可以生成切变量较大的针状马氏体，碳含量为 0.2% 的钢的马氏体相变终止温度 M_f 与碳含量为 0.8% 的钢的 M_s 点相当，所以当最后一些马氏体在较低的温度生成时，可能具有高碳钢的片状马氏体形态。Kelly 和 Nutting^[106,107]认为孪晶界可以阻碍位错线的运动，这与钢中的碳含量愈高，马氏体中的孪晶愈多，硬度愈高一事相符。

可以预期，不同的马氏体结构当会有不同的回火过程及碳化物分布^[106,107,110]。在低碳钢中，由于 M_s 点较高，早期生成的马氏体在继续冷却过程中会有自回火现象，所以在淬火组织中就有针状碳化物呈魏氏组织分布，而在高、中碳钢中就无此现象。在 $200-600^\circ C$ 间回火时，碳含量为 0.14% 及 1.0% 的钢中的结构变化如下页表。碳含量为 0.4% 的钢的回火特征界于上述二者之间，不过更接近高碳钢的碳化物优先在孪晶界面析出的情况^[110]。

在贝氏体相变中切变与碳化物析出同时发生，前者与马氏体中的切变类似，后者与马氏体分解有关。因此，不难理解对贝氏体进行的电子显微镜透射观察的初步结果是：上贝氏体的结构类似在较高温度生成的针状马氏体，下贝氏体则更接近片状马氏体^[86]。贝氏体中的碳化物在 $\{112\}_a$ 面上析出，取向关系与高碳钢回火后的碳化物相同，针状碳化物的轴向方向 $[010]_{Fe_3C}$ 平行于基体的孪生方向 $\langle 111 \rangle_a$ 。

高合金钢在较高的温度回火时还会有合金碳化物自基体中析出，同时有二次硬化现象。钒、钼钢在淬火后的结构为针状马氏体，残留奥氏体及大量位错线^[113-115]，后者可能

在含碳量为 0.14% 和 1.0% 的鋼中的結構变化

不同含碳 鋼結構 回火溫度 °C	0.14% C		1.0% C	
	基 体	碳 化 物	基 体	碳 化 物
200	針狀馬氏体	針狀碳化物 (1000埃长)	片狀馬氏体, 孪晶	碳化物在孪晶界析出
300	針狀馬氏体	电子衍射証明为 Fe_3C	片狀馬氏体, 孪晶	电子衍射証明为 Fe_3C , 軸向方向 $[010]_{Fe_3C}$ 平行于孪生方向 $\langle 111 \rangle_{\alpha'}$
400	位錯綫开始变直	在馬氏体針的边界处 优先长大	孪晶消失	—
500	多边化	球状化	多边化	球状化
600	已再結晶	长大	已再結晶	长大

是由于馬氏体相变引起的。在 500°C 以上回火时, Fe_3C 逐渐消失, 但位錯网络仍然存在, 并在鉬鋼中出現螺綫位錯^[115], 合金碳化物 VC 及 Mo_2C 就优先在这些位錯綫上析出。由于鉬的原子半径与鉄相差較大, Mo_2C 在位錯綫上优先析出也較明显。在高鉻鋼中, $(Cr, Fe)_7C_3$ 有自 $(Fe, Cr)_3C$ 直接轉变得来的趋势^[112]。

結 語 与 展 望

透射电子显微术的优点有:

- (1) 可以最有效地發揮电子显微鏡的极限分辨能力;
- (2) 可以对同一小区域(直径小于 0.2 微米)进行衍衬成象及电子衍射的研究, 把金相观察和結構分析結合起来;
- (3) 能够观察金属与合金的内部結構, 把相变与晶体缺陷联系起来;
- (4) 能够进行动态观察, 研究在变温情况下相变的生核长大过程, 以及位錯等晶体缺陷在受应力下的运动与交互作用。

从本文所举的一些例子可以看出, 运用电子衍衬成象及选择区域衍射可以有力地解决金属与合金中馬氏体的精細結構及可能的切变过程, 脫溶沉淀的成核地点及长大方式, 沉淀相与位錯綫的交互作用, 共格与非共格畸变等課題。应当指出, 这仅是电子衍衬金相学所取得成就的一部分。关于金属与合金的范性形变方面, 諸如加工硬化(詳見綜合性报导[135])、脆性断裂、疲劳、蠕变等, 亦进行了大量的透射电子显微观察并取得了显著的成績, 本文并未涉及。关于位錯的几何学方面也进行了大量电子衍衬金相观察, 我們仅就与合金結構变化有关的部分, 略作介紹。就是在相变方面也并未作全面的討論, 例如有序化相变就付諸闕如(詳見綜合性报导[136])。因此, 可以认为, 在过去六、七年中透射电子显微技术已取得了較大的成績, 一門电子衍衬金相学已初步形成, 但这仅不过是一个良好的开端, 今后还会以更高的速度发展。

現阶段的电子衍衬金相技术还是有一定的缺点, 其中最主要的是电子显微鏡的电压不够高(100 仟伏), 电子束仅能透过几千埃厚的金属膜。在減薄制膜过程中, 可能引入形变, 同时金属与合金的結構亦可能发生变化。例如: 位錯可能从表面逸出, 数量有时高达 50%^[137, 138], 又如脫溶沉淀的方式^[15, 29]及馬氏体相变^[101, 102]亦与大块金属中不同。为了克服