纯铁离子渗氮扩散层中 $\alpha'' \rightarrow \gamma'$ 氮化物的转变 *

黑祖昆1) 刘志权1.2) 许晓磊1) 李斗星2) 关若男2)

1) 大连海事大学材料工艺研究所,大连 116026

2) 中国科学院金属研究所固体原子像研究实验室、沈阳 110016

摘 要 利用透射电子显微镜对纯铁离子渗氮扩散层中的 γ' -Fe₄N 氯化物进行微观分析时发现、组织中存在两种类型的 γ' -Fe₄N, 通过其内部是否含有高密度的单方向平行层错片可以将二者区分开来.实验中观察到了直接生长在 α'' -Fe₁₆N₂ 上的 γ' -Fe₄N 氮化物,证实组织中存在 $\alpha'' \rightarrow \gamma'$ 氮化物的转变.通过此氮化物转变生成的 γ' -Fe₄N,其内部含有单方向排列的平行层错片. 根据 α'' -Fe₁₆N₂ 和 γ' -Fe₄N 的晶体结构讨论了氮化物转变的结构条件.转变过程中二者保持如下的取向关系. (111)_{$\gamma'} # (110)_{\alpha''}$, [110]_{$\gamma'} # [111]_{<math>\alpha''}.</sub></sub>$ </sub>

关键词 离子渗氮、 $\alpha'' \rightarrow \gamma'$ 氮化物转变、电子显微术 中图法分类号 TG156.8, TG115.21 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2001)07~0697-06

INVESTIGATION ON $\alpha'' \rightarrow \gamma'$ NITRIDE TRANSFOR-MATION IN THE DIFFUSION LAYER OF ION-NITRIDED PURE IRON

HEI Zukun¹⁾, LIU Zhiquan^{1,2)}, XU Xiaolei¹⁾, LI Douxing²⁾, GUAN Ruonan²⁾

1) Institute of Materials and Technology, Dalian Maritime University, Dalian 116026

2) Laboratory of Atomic Imaging of Solids, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: HEI Zukun. professor, Tel: (0411)4727975, Fax: (0411)4727895, E-mail: heizk@dlmu.edu.cn

Manuscript received 2000-09-19, in revised form 2001-03-05

ABSTRACT Two kinds of γ' -Fe₄N nitrides precipitated from the diffusion layer of ion-nitrided pure iron during the furnace cooling process. One kind is full of finely spaced parallel striations, which are identified as stocking faults, while the other does not have such parallel stacking faults. $\alpha'' \rightarrow \gamma'$ nitride transformation was directly observed in the diffusion layer, which gives definite evidence for the *in situ* nucleation of γ' -Fe₄N on α'' -Fe₁₆N₂ nitride. The interior of the γ' -Fe₄N nitride transformed from α'' -Fe₁₆N₂ nitride has parallel stacking faults. This nitride transformation was discussed according to their crystal structures. There is a orientation relationship of $(1\overline{11})_{\gamma'} \parallel (1\overline{10})_{\alpha''}$, $[110]_{\gamma'} \parallel [111]_{\alpha''}$ during the transformation.

KEY WORDS ion-nitriding, $\alpha'' \rightarrow \gamma'$ nitride transformation, TEM

纯铁经渗氮处理后、最表面是一层由铁的氮化物组成 的化合物层、紧邻化合物层的内部便是由含氮铁素体和氮 的析出相组成的扩散层。在扩散层中析出的氮化物为 γ' -Fe₄N 和 α'' -Fe₁₆N₂ 相,随着距表层深度的增加、氮的 浓度降低,析出相的数量逐渐降低,直至消失. γ' -Fe₄N 的结构最先是由 Hägg^[1] 根据 X 射线衍射提出的、后来 又被 Jack^[2,3] 的研究所证实.此后、有关学者对钢铁气体 氮化层中 γ' -Fe₄N 的析出行为进行了大量的研究^[4-6]. 结果表明, γ' -Fe₄N 从 α 基体中析出时,其形貌为片状. 惯习面为 {012}_a.通常,其薄片内存在两个方向的细片 结构,夹角约为 45^{o[7,8]}.再后来、Dahmen^[9] 对氮化后 α -Fe 中 γ' 的析出行为进行了详细研究,提出了 γ' 的蝶形 形貌 (butterfly-like) 模型. 该模型从不同的取向观察,有 "V"字型、半圆形和细菱形三种典型形貌. α'' -Fe₁₆N₂ 的晶体结构是由 Jack^[10] 在 50 年代初用 X 射线衍射手 段确定的、并被其它实验方法所证实^[11-13].其在淬火后 回火块状样品中的典型析出形貌为圆盘薄片^[14-18],而在

^{*} 国家自然科学基金 59831020, 29675031 和国家教育部博士点基金 96013101 资助项目

收到初稿日期: 2000--09-19, 收到修改稿日期: 2001--03--05 作者简介: 黑祖昆, 男, 回族, 1941 年生, 教授

离子渗氮扩散层中的析出形貌为长条薄片^{[19},析出面均 为基体的 {100}_α面.

以往对含氮马氏体 $(\alpha'_N)^{[10]}$ 及含氮铁素体 $(\alpha_N)^{9!}$ 的 研究都表明, $\alpha'' \neq \alpha'_N \rightarrow \alpha' + \gamma' \otimes \alpha_N \rightarrow \alpha + \gamma' \Rightarrow$ 解过程的中间产物.因此, α'' 被认为是析出 γ' 的中间 过渡相.理论分析认为,在含氮马氏体或含氮铁素体退火 或回火时, N 过饱和度较低的情况下,先析出 α'' 氮化 物,然后才析出 γ' .当 γ' 析出时,将伴随着 α'' 的溶解, N 原子重新有序化, γ' 在溶解的 α'' 处或其附近形核析 出. Dahmen^[9] 在装备有加热样品台的 1500 kV 高压 电镜上,进行了 γ' 析出行为的原位观察,证实在析出的 γ' 附近存在无 α'' 的区域,而在远离 γ' 的基体内 α'' 仍 均匀分布,但是, γ' 是否可以在未溶完的 α'' 上直接形 核析出,还没有令人信服的实验报道,本文利用透射电子 显微镜对纯铁离子渗氮扩散层中的 γ' -Fe4N 进行了观察 分析,获得了 $\alpha'' \rightarrow \gamma'$ 氮化物转变的直接证据,并讨论 了转变的结构条件.

1 实验方法

实验材料选用工业纯铁,在 50 kW 的 Linz-Donawit 离子氯化炉中进行表面渗氮,其工艺参数如下:实验温度 为 550 C、压强为 800—930 Pa,气体为 NH₃,电压为 800 V,电流为 10 A,时间为 4 h.试样氮化后随炉缓冷 至室温取出。

电镜观察采用平面样品. 先用数控线切割机床切下表 面氮化层,从基体侧研磨至 50 μm 后冲成直径为 3 mm 的电镜样品,再将双面精细研磨至 30 μm,经离子减薄制 成观察用薄膜样品. 显微组织观察分析在 JEM-2010 高 分辨电子显微镜上进行、工作电压为 200 kV.

2 实验结果及讨论

2.1 扩散层中的 γ'-Fe₄N

在扩散层中析出的 ~' 有两种类型: 一类带有明显的层

片特征、而另一类则无此特征、通常将它们分别称为棒状 (rod-like) γ' -Fe₄N 和针状 (needle-like) γ' -Fe₄N^[20,21]. 由于含层错片的所谓"棒状" γ' 的端部也呈类似针状的 锥形、因而从形态上用"棒状"和"针状"来区分二者似 并不科学.本文以内部微结构中是否含有平行层错片作为 区分二者的依据,将这两类 γ' 分别称为"层错片型 γ' " 和"非层错片型 γ' ".根据这个标准,无论从形貌上还是 从衍射上两者都明显不同,极易通过平行层错片的特征将 二者区分开来.

2.1.1 层锯片型 γ' 在讨扩散层中析出的层错片型 γ' 进行组织分析时、未观察到 Dahmen^[9]所报道的相交"V"字型及半圆形形貌的 γ' 、只观察到了类似于长菱形的扁透镜片型 γ' .图 1a 即为扩散层中观察到的层错片型 γ' 的典型形态、从图可见该型 γ' 为两头尖的透镜片状、内含平行的片层.可以观察到 γ' 的端部 A 处为针状形态、内角投影约为 5°.但在中部 B 处、 γ' 两侧与基体 α 的界面几乎平行,为典型的捧状形态.可见该层错片型 γ' 的形貌兼有针状 (端部)和棒状 (中部) 持征.图 1b 为与图 1a 对应的 α 和 γ' 两相电子衍射谱.可以看到 γ' 的衍射斑点沿 $\langle 1\overline{11} \rangle_{\gamma'}$ 方向存在拉长条纹,说明其内部 $\{1\overline{11} \}_{\gamma'}$ 面上含有片层结构.

层错片型 γ' 的高分辨像如图 2 所示,中间的析出 相为 γ' ,取向为 $(011)_{\gamma'}$.其内部平行的线状衬度即为层 错、是由 $(1/6)\langle 112 \rangle_{\gamma'}$ Shockley 不全位错在 $\{111\}_{\gamma'}$ 面 上滑移形成的.从图中可以观察到只在一个 $\{111\}_{\gamma'}$ 面上 存在层错缺陷,大量层错片贯穿整个 γ' 截面并在 γ'/α 界 面上终止,构成了低倍下的平行层片形貌.如图 2 中的箭 头所示, γ'/α 相界面较为平直、大致为 $(\overline{5}32)_{\alpha}($ 或 $(11, \overline{3}, 3)_{\gamma'})$.根据电子衍射分析,两相中 $(1\overline{1}1)_{\gamma'}$ 与 $(10\overline{1})_{\alpha}$ 面. $(\overline{1}11)_{\gamma'}$ 与 $(0\overline{1}1)_{\alpha}$ 面近似平行.由于 γ' 内大量层错 终止在界面上,使界面结构变得极其复杂,此时理想的界 面失配理论已不适用.



图 1 层错片型 ~′ 的形貌及对应的两相电子衍射谱

Fig.1 Morphology (a) of stacking fault γ' and corresponding two phase EDP (b)

2.1.2 非层错片型 γ' 在扩散层中、非层错片型 γ' 的数量相对较少,这可能是造成对其进行的研究报道 较少的原因.图 3a,b 分别为扩散层中存在的非层错片型 γ' 的明场和暗场像,与层错片型 γ' 不同的是,从其形貌 上看不到明显的层片结构.这种非层错片型 γ' 的尺寸较 为粗大,在其内部常观察到不同取向的亚晶粒.图 3a 中 γ' 上端孔边缘部分的亚晶粒与下部的晶粒主体之间存在 位向差,这在暗场像 (图 3b) 中表现得更加清晰、如图中 箭头所示处的亚晶粒、其与主体晶粒的衬度不同.

图 4a 为非层错片型 γ' $\langle 011 \rangle_{\gamma'}$ 取向的高分辨像. 从图 可见、不存在类似层错片型 γ' 的高密度平行层错片贯穿 整个截面. 观察其右上角的插图 $\langle 011 \rangle_{\gamma'}$ 晶带的电子衍射 诸. 亦无反映结构中面缺陷的拉长条纹 虽然 γ' 内部仍然 具有层错缺陷,如图中箭头所示的 A - B, C - D, E - F和 G - H 处. 但层错密度很低,存在于 γ' 内部而非贯穿整 个截面. 此外,与层错片型 γ' 中只在一个 $\{111\}_{\gamma'}$ 面上产 生层错不同,在图 4a 所示非层错片型 γ' 的两个 $\{111\}_{\gamma'}$ 面上都产生了层错: A - B 和 C - D 层错在 $(111)_{\gamma'}$ 面 上, 而 E - F 和 G - H 层错在 $(111)_{\gamma'}$ 面上. 图 4b 给 出了图 4a 中层错 A - B 的精细结构,从中可以看出缺陷 A - B 确为层错,而不是孪晶面或其它缺陷.

2.2 扩散层中的 $\alpha'' \rightarrow \gamma'$ 氮化物转变

图 5a 即为在 α'' 上形核析出的 γ' 的形貌像, 左侧扁 透镜状的为 γ' -Fe₄N, 右侧箭头状的为 α'' -Fe₁₆N₂, 二者



昭2 层错片型 γ'-Fe₄N(011)_{γ'} 取向的高分辨像 Fig.2 HREM image of stacking fault γ'-Fe₄N in (011)_{γ'} direction



配 3 扩散层中非层错片型 γ' -Fe₄N 的明场和暗场像 Fig.3 BF image (a) and DF image (b) of non stacking fault γ' -Fe₄N in diffusion layer



图 4 非层错片型 γ'-Fe4N(011)_{γ'} 取向的高分辨像

Fig.4 HREM image of non stacking fault γ' -Fe₄N in (011)_{γ'} direction (a) and fine structure of fault A-B (b)

相连构成"V"字型.可以看到 γ' 一侧已经生长得较为 充分、为典型的扁透镜尖端形态,是层错片型 γ' ,内含单 方向排列的层错.而 α'' 的形态与文献 [19] 所述的长条 薄片状相比并不完整、类似箭头状以粗端与 γ' 的尖端相 连,内部没有平行的层错缺陷.为详细观察两相连接处的 情况,对样品进行倾转改变衬度、获得了如图 5b 所示图 像.图中 γ' (A 区),接头 (B 区)和 α'' (C 区)处对应的 选区电子衍射花样分别如图 6a,b和 c 所示.图 6a、c 中 用白色虚线标定的左侧大单元为 α 的斑点、而右侧标定 的小单元斑点分别为 γ' (图 6a) 和 α'' (图 6c) 的.根据图 6a, c.可以分别确定 $\gamma' 与 \alpha$,以及 $\alpha'' 与 \alpha$ 间的取向关 系为: $(1\overline{1}1)_{\gamma'}$ # $(1\overline{1}0)_{\alpha}$, $[110]_{\gamma'}$ # $[111]_{\alpha}$; $(1\overline{1}0)_{\alpha''}$ # $(1\overline{1}0)_{\alpha}$, $[111]_{\alpha''}$ # $[111]_{\alpha}$.前者即所谓 K-S 关系.图 6a 内 γ' 衍射谱中 $(111)_{\gamma'}$ 方向的拉长条纹、显示在该面上有 面缺陷存在.这种衍射条纹在图 3b 中同样存在.据此结合 α'' 及 α 的衍射谱可以确定三者的取向关系为: $(1\overline{1}1)_{\gamma'}$ # $(1\overline{1}0)_{\alpha''}$ # $(1\overline{1}0)_{\alpha}$, $[110]_{\gamma'}$ # $[111]_{\alpha''}$ # $[111]_{\alpha}$.由 此画出 γ'/α'' 间取向关系的极图 (图 7),显然,与 γ'/α





Fig.5 Morphology (a) of $\alpha'' \rightarrow \gamma'$ nitride transformation and HREM image of relative area (b) $A - \gamma' = B$ -relative area $C - \alpha''$



图 6 对应图 5b 中 γ'(A 区) 与 α"(C 区) 及相连部分 (B 区) 的电子衍射花样

Fig.6 EDPs of A(a), B(b) and C(c) positions in Fig 5b

之间的 K-S 关系相比较, γ'/α'' 之间的关系具有更大的 位向差.

上述实验观察结果表明、在扩散层中确实存在 $\alpha'' \rightarrow \gamma'$ 氮化物转变,这种化合物之间的转变现象在碳化物中 也同样存在 ^[22],应该指出的是、虽然扩散层中存在"层 错片型"和"非层错片型"两种形态的 γ' 氮化物、但实验 观察表明,只有层错片型 γ' 才与 α'' 相连、发生 $\alpha'' \rightarrow \gamma'$ 氮化物转变.





固态相变包括成分转变和结构转变两个方面. 分析认 为、在 γ' 形核析出前、部分 α'' 溶于基体、为转变创造 了成分条件。此外、 α'' 还具有 γ' 析出的结构条件、最 终导致 γ' 在未溶完的 α'' 上形核析出并直接长大、发生 $\alpha'' \rightarrow \gamma'$ 氮化物转变, 图 8a 为 α'' 的体心四方单胞示意 图. 该 α" 单胞可以看作是由 N 原子有序占据 1/24 八面 体间隙位置的 8 个 $(2 \times 2 \times 2)$ 体心胞 $(\alpha \ {\rm or} \ \alpha')$ 构成. 如 果沿单胞的 [110](或 [110]) 方向观察, 则其单胞也可以看 作是由图 8b 所示的 N 原子有序占据对角八面体间隙位 置的 4 个面心胞组成. 在 $\alpha'' \rightarrow \gamma'$ 转变初期、部分 α'' 溶 解并释放出 N 原子进入基体. 当这些 N 原子重新进入未 溶的 α"晶格并占据图 8b 所示的无 N 原子的对角单胞 时、便会引起晶格调整. α'' 的晶格破坏、而一个 α'' 单 胞由于 N 原子的重新有序化变为 4 个 γ' 的单胞、从而使 γ' 在原 α'' 基础上析出长大。在晶格转变过程中、原 α'' [110] 和 [110] 变为 γ' 的 [100] 和 [001], 原 α" 的 [001] 变为 γ' 的 [010]. 当 γ' 依据上述取向关系在 α" 上形核 析出时、 γ' 的三个基面 (100), (001) 和 (010) 同 α'' 母 体对应的 (110), (110) 和 (002) 面之间的错配度分别为 6.43%, 6.43% 和 18.73%. 而当 γ' 从 α 基体析出时、 γ' 的基面 {100} 与对应 α 中 {110} 面的错配度为 6.57%. 显然, γ' 在 α" 上析出生长其结构间的平均位向差要大 于 γ′ 与 α 之间的位向差,因而在转变过程中生成了大量 的层错以平衡较大的晶格失配。由于 γ'/α" 间晶格失配 不均衡、在 [010] 方向失配最大、导致位错的形成有择优 取向,因而只形成一个方向排列的平行层错,而不是三个 方向上同时生成。而从 α 基体析出的 γ' , 由于 γ'/α 两







图 8 用体心胞和面心胞构造的 α"晶体结构示意图

Fig.8 Crystal structure of α'' made of BC cell (a) and FC cell (b)

🔿 Fe atom 🛛 🔵 N atom

晶格间失配较小且各向均衡,所以生成的 ~′ 内部并无单 方向的高密度层错,从而在形貌及衍射上也未出现层片结 构特征.

3 结论

(1)扩散层中存在层错片型和非层错片型两种类型的 γ'-Fe₄N. 层错片型 γ'-Fe₄N 内部含有大量的高密度平行 层错片,层错只在一个 {111}_{γ'} 面上产生并贯穿整个截 面. 非层错片型 γ'-Fe₄N 结构内部无平行片状特征,层 错尺寸较小且在不同的 {111},, 面上都存在.

(2) γ' -Fe₄N 氮化物可以在 α'' -Fe₁₆N₂ 上直接形核 析出、从而发生 $\alpha'' \to \gamma'$ 氮化物转变.通过此氮化物转 变生成的 γ' -Fe₄N 为层错片型 γ' -Fe₄N,内部含有单方 向平行层错片.其转变过程中的取向关系为: (111)_{γ'} # (110)_{α''}, [110]_{γ'} # [111]_{α''}. 从基体中析出的则无单方 向层错片型结构.

(3) α'' -Fe₁₆N₂ 氮化物具有 γ' -Fe₄N 析出的结构条件, 但 γ' 在 α'' 上析出时二者结构间的平均位向差要大于 γ' 与基体 α 之间的位向差.

参考文献

- [1] Hägg G. Nature, 1928; 122: 314
- [2] Jack K H. Proc R Soc London, 1948; 195A: 34
- [3] Jack K H. Proc R Soc London, 1948; 195A: 41
- [4] Josefsson A, Kula E. J Met, 1952; 4: 161
- [5] Hopkins B E, Tipler H R. J Iron Steel Inst, 1954; 177: 110
- [6] Wert C A. Acta Metall, 1954; 2: 361
- [7] Booker G R. Acta Metall, 1961; 9: 590
- [8] Mehl R F, Barrett C S, Jerabek H S. Trans Am Inst Min Metall Eng, 1934; 113: 211
- [9] Dahmen U, Ferguson P, Westmacott K H. Acta Metall, 1987; 35: 1037
- [10] Jack K H. Proc R Soc London, 1951; 208A: 216
- [11] Driver J H, Papazian J M. Acta Metall, 1973; 21: 1139
- [12] Wagner R, Breuner S S. Acta Metall, 1978; 26: 197
- [13] Liu Z Q, Xu X L, Wang L, Hei Z K, Li D X. J Mater Sci Technol, 2000; 16: 362
- [14] Hayes P, Roberts W, Grieveson P. Acta Metall, 1975; 23: 849
- [15] Beaven P A, Butler E P. Acta Metall. 1980; 28: 1349
- [16] Ferguson P, Jack K H. Philos Mag, 1984: 50A: 221
- [17] Ferguson P, Dahmen C, Westmacott K H. Scr Metall, 1984; 18: 57
- [18] Watanabe Y, Nozaki H, Kato M, Sato A. Acta Metall Mater. 1991; 39: 3161
- [19] Liu Z Q, Xu X L, Hei Z K, Guan R N, Li R S, Li D X. Acta Metall Sin, 2000; 36: 7
 (刘志权, 许晓磊, 黑祖昆, 关若男, 李日升, 李斗星, 金属学报, 2000; 36: 7)
- [20] Xu X L, Yu Z W, Hei Z K. Trans Met Heat Treat. 1994; 15: 35

(许晓磊,于志伟,黑祖昆,金属热处理学报, 1994; 15: 35)

- [21] Xu X L, Wang L, Yu Z W, Wang T G, Hei Z K. J Chin Electron Microsc Soc, 1995; 14: 189
 (许晓磊,王 亮,于志伟、王天贵,黑祖昆,电子显微学报, 1995: 14: 189)
- [22] Liu Z Q, Yang D X, Zhao X J, Chen C H, Hei Z K. Chin Weld (Engl Lett), 1998; 7: 100