

② 7-12

纯铁离子渗氮扩散层中 Fe₁₆N₂ 的透射电镜研究 *

刘志权^{1,2,3)} 许晓磊²⁾ 黑祖昆²⁾ 关若男¹⁾ 李日升¹⁾ 李斗星¹⁾

1) 中国科学院金属研究所固体原子像开放研究实验室, 沈阳 110015
2) 大连海事大学材料工艺研究所, 大连 116026
3) 大连铁道学院材料科学与工程系, 大连 116028

TG156.8

摘要 利用透射电子显微镜对纯铁离子渗氮后扩散层中析出的 Fe₁₆N₂ 氮化物进行了研究。结果表明, 纯铁离子渗氮后炉冷过程中, 扩散层中析出的 Fe₁₆N₂ 呈非均质特征, 析出形貌为长条薄片状, 以 α 基体的 $\{100\}_\alpha$ 为惯习面, 长轴平行于 $\langle 011 \rangle_\alpha$ 取向。实验中获得 Fe₁₆N₂ 与 α 基体在 $[100]$, $[111]$, $[110]$, $[011]$, $[113]$, $[311]$, $[133]$, $[331]$, $[021]$, $[210]$, $[135]$ 和 $[351]$ 取向的两相电子衍射谱, 二者之间的取向关系为: $\langle 001 \rangle_{\text{Fe}_{16}\text{N}_2} // \langle 001 \rangle_\alpha$, $\{100\}_{\text{Fe}_{16}\text{N}_2} // \{100\}_\alpha$ 。选区电子衍射表明, Fe₁₆N₂ 的衍射谱符合体心消光规律, 未发现有符合面心消光规律的衍射谱存在。理论分析得出, Jack-2 ($x=0.222, z=0.306$) 结构的 Fe₁₆N₂ 与 Jack-1 ($x=0.25, z=0.3125$) 结构的 Fe₁₆N₂ 的衍射谱均满足体心消光规律。

关键词 离子渗氮, Fe₁₆N₂ 氮化物, 电子显微术分析

中图分类号 TG156.82, TG115.23

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)01-0007-06

纯铁 透射电镜 扩散层

TEM STUDY OF Fe₁₆N₂ NITRIDES IN THE DIFFUSION LAYER OF ION-NITRIDED IRON

LIU Zhiquan^{1,2,3)}, XU Xiaolei²⁾, HEI Zukun²⁾, GUAN Ruonan¹⁾, LI Risheng¹⁾, LI Douring¹⁾

1) Laboratory of Atomic Imaging of Solids, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015
2) Institute of Material and Technology, Dalian Maritime University, Dalian 116026
3) Department of Material Science and Engineering, Dalian Railway Institute, Dalian 116028

Correspondent: LIU Zhiquan, lecturer, Tel: (024)23843531-55712, Fax: (024)23891320

Manuscript received 1999-07-21, in revised form 1999-10-18

ABSTRACT Fe₁₆N₂ nitrides in the diffusion layer of ion-nitrided iron, have been studied with transmission electron microscopy (TEM). Three sets of Fe₁₆N₂ do not precipitate simultaneously from the diffusion layer, which is different from the normal homogeneous precipitation in Fe-N alloys. The morphology of Fe₁₆N₂ is ribbon-like lamella, which precipitates from $\{100\}_\alpha$ matrix plane and grows along $\langle 011 \rangle_\alpha$ direction. The Fe₁₆N₂ electron diffraction patterns of $[100]$, $[111]$, $[110]$, $[011]$, $[113]$, $[311]$, $[133]$, $[331]$, $[021]$, $[210]$, $[135]$ and $[351]$ zone axes, have been distinctly observed. The orientation relationship between Fe₁₆N₂ and α matrix is $\langle 001 \rangle_{\text{Fe}_{16}\text{N}_2} // \langle 001 \rangle_\alpha$, $\{100\}_{\text{Fe}_{16}\text{N}_2} // \{100\}_\alpha$. The theoretical analysis of diffracted waves shows that, all of the diffraction patterns coming from Jack-1 ($x=0.25, z=0.3125$) and Jack-2 ($x=0.222, z=0.306$) structures obey bcc extinction rule.

KEY WORDS ion-nitriding, Fe₁₆N₂ nitride, TEM analysis

自 50 年代初, Jack^[1] 在研究含氮马氏体低温回火过程中组织转变时发现 Fe₁₆N₂ 以来, 伴随着氮化工艺的发展人们便展开了对这种亚稳相的研究。70 年代初, Kim 和 Takahashi^[2] 首先报道了 Fe₁₆N₂ 的高饱和磁化强度, 进一步拓宽了该相的研究领域。Fe₁₆N₂ 以圆盘状均质析出的特

征已经为许多文献所报道^[3-6], 但多限于含氮量固定的 Fe-N 合金普通热处理过程中的析出研究, 对氮化层中 Fe₁₆N₂ 的析出研究还缺乏详尽的报道^[7]。除此之外, 由衍射谱所引起的对 Fe₁₆N₂ 结构的讨论也有待于进一步深入^[8]。

本文利用透射电子显微镜, 对纯铁离子渗氮扩散层中析出的 Fe₁₆N₂ 进行了详细的研究, 确定了 Fe₁₆N₂ 的析出特征, 并讨论了其电子衍射特点。

1 实验方法

实验材料选用工业纯铁, 在 550 ℃, 800—930 Pa 的

* 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: 1999-07-21, 收到修改稿日期: 1999-10-18

作者简介: 刘志权, 男, 1970 年生, 讲师, 博士生

NH_3 气氛中,经离子渗氮处理 4 h 后随炉缓冷至室温取出。用线切割切下氮化层,经机械研磨至 $50\ \mu\text{m}$ 冲成直径 3 mm 的电镜样品,后经离子减薄制成薄膜样品。采用 H-800 透射电镜进行显微组织的观察分析,加速电压为 200 kV。

2 实验结果及讨论

2.1 Fe_{16}N_2 的非均质析出

在 Fe-N 合金中, Fe_{16}N_2 的典型析出特征是均质析出 (homogeneous precipitation), 特点为 Fe_{16}N_2 沿基体 α 的 $\{100\}_\alpha$ 面析出时, 三组圆片状 Fe_{16}N_2 (其析出面分别是 $(100)_\alpha$, $(010)_\alpha$ 和 $(001)_\alpha$) 尺寸相近、分布均匀。纯铁离子渗氮扩散层中 Fe_{16}N_2 的析出则呈非均质特征, 如图 1 所示。在图 1a 中, 只有一个取向的 Fe_{16}N_2 从基体中析出; 在图 1b 中存在两个取向的 Fe_{16}N_2 ; 而在图 1c 中才存在典型的三个取向的 Fe_{16}N_2 。分析认为, Fe_{16}N_2 的三种分布状态对应于扩散层中不同的含 N 区域。离子渗氮工艺条件决定了材料显微组织中 N 的浓度由表及里逐渐降低, 在扩散层中不同深度处的 N 浓度不同, 这导致了在缓冷过程中 N 的过饱和程度的差异, 从而直接影响到 Fe_{16}N_2 的析出。图 1a 的取样位置距表面最远, 图 1b 和 c 的取样位置逐渐靠近渗层表面, 其对应的 N 过饱和程度是依次增加的。应当指出, 当存在外加磁场或拉伸应力的作用时, Fe-N 合金中 Fe_{16}N_2 的析出也呈非均质特征, 即只沿磁场或应力方向析出一组, 称为定向析出 (oriented precipitation)^[9-11]。但在离子渗氮过程中, 并无外加磁场或拉伸应力的作用。在 N 过饱和度相对较低的状态下, 从基体中优先析出一组或两组 Fe_{16}N_2 , 而不是三组同时均质析出, 这与表面离子渗氮工艺所导致的 N 原子从高浓度的表层向低浓度的内层的定向扩散有关。在 N 的过饱和度较低时, 由于其不足以在三个面

上同时聚集析出, 便直接在与渗氮扩散方向相关且最适宜 N 原子扩散偏聚的面上析出一组或两组。而在 Fe-N 合金淬火后退火或回火过程中, 由于 N 的浓度均匀其过饱和程度相同, 因而 Fe_{16}N_2 的析出呈均质特征。 Fe_{16}N_2 从扩散层中析出的这种非均质特征, 反映了离子渗氮工艺所引起的组织中 N 浓度的不均匀性。

2.2 Fe_{16}N_2 的析出形貌

通常认为 Fe_{16}N_2 的析出形貌为从 α 基体 $\{100\}_\alpha$ 面析出的圆盘薄片状。当从 $\langle 001 \rangle_\alpha$ 取向观察时, 处于 edge-on 位置的两组 Fe_{16}N_2 互相垂直, 而第三组则刚好处于 face-on 位置呈现出圆盘形态, 且这种圆盘状的 Fe_{16}N_2 常具有“玫瑰花”衬度 (“rosette” contrast)^[3]。对扩散层中析出的 Fe_{16}N_2 进行大角度倾转时发现, 析出的 Fe_{16}N_2 虽为薄片状, 但并非圆盘形。将图 2a 所示的 Fe_{16}N_2 绕其长轴转至图 2b 时, 其短轴方向变窄, 可知其为薄片状, 而绕其短轴方向由图 2a 转至图 2c 时, 其长轴方向变短, 由此可知其形貌不一定是圆盘状 (标准的圆盘形绕其短轴转动时, 长轴长度即圆盘直径应不变)。进一步倾转分析时获得了图 3 所示的一组图片, 确认其形貌为长条薄片而非圆盘薄片。图 3a 所示膜面为 $(100)_\alpha$, 三组 Fe_{16}N_2 分别标为 1, 2 和 3。其中 1 组和 3 组互相垂直, 2 组沿 $[011]_\alpha$ 方向。由图 3a 绕 1 组的长轴转至图 3b, c 时, 1 组与 3 组的夹角由 90° 逐渐变大。最后至图 3d 的 $(001)_\alpha$ 膜面时, 1 组与 3 组的角度最大, 此时 2 组与 3 组的 Fe_{16}N_2 互相垂直。结合衍射谱对图 3a, d 进行迹线分析, 可确定扩散层中 Fe_{16}N_2 的惯习面亦为 $\{100\}_\alpha$ 面, 与 Fe-N 合金中相同。图 3a 中 1 组和 3 组及图 3d 中 2 组和 3 组的 Fe_{16}N_2 处于 edge-on 位置, 为薄片状; 而图 3a 中的 2 组与图 3d 中的 1 组的 Fe_{16}N_2 刚好处于 face-on 位置, 反映了其真实形貌为长条状而非



图 1 纯铁渗氮扩散层中不同深度处 Fe_{16}N_2 的析出特征

Fig.1 Morphologies of precipitated Fe_{16}N_2 with one set near matrix region (a), two sets at middle (b) and three sets near surface (c) of the diffusion layer of ion-nitrided iron



图 2 倾转时 Fe_{16}N_2 的形貌

Fig.2 Morphologies of Fe_{16}N_2 during tilting

(a) beginning morphology (b) thinner morphology after tilting around long axis
(c) shorter morphology after tilting around short axis

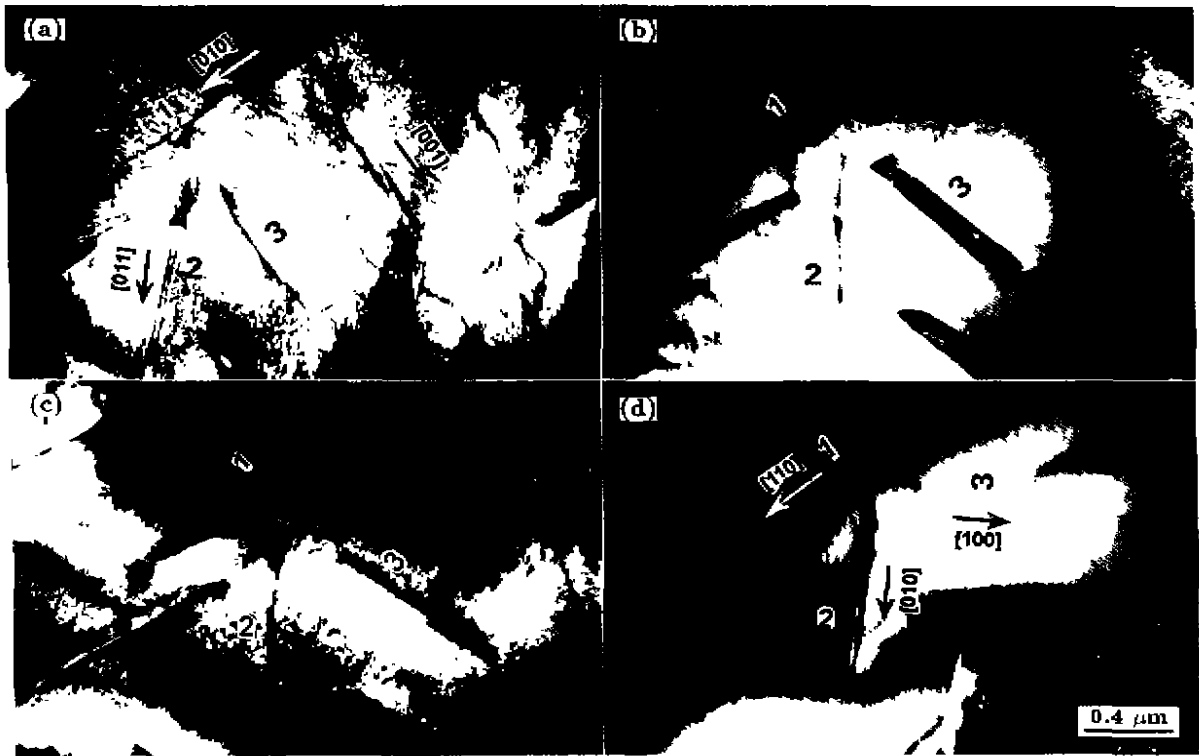


图 3 由 $[100]_{\alpha}$ 转至 $[001]_{\alpha}$ 时三组 Fe_{16}N_2 的形貌

Fig.3 Morphologies of three sets Fe_{16}N_2 tilting from $[100]_{\alpha}$ axis (a), through (b), (c) to $[001]_{\alpha}$ axis (d)

圆盘状, 长轴分别平行于 $[011]_{\alpha}$ 及 $[110]_{\alpha}$ 晶向。另外, 鉴于第 2 组 Fe_{16}N_2 的厚度在图 3d 中比图 3b 中的要宽, 说明其在图 3d 中不是精确的 edge-on 位置 (否则其厚度应最窄), 即其析出面从 $\{100\}_{\alpha}$ 面稍有偏离, 这与理论预测结果^[12]相一致。倾转过程中发现在 $(111)_{\alpha}$ 膜面时, 三组 Fe_{16}N_2 的

长轴分别近似平行于 $[1\bar{1}0]_{\alpha}$, $[10\bar{1}]_{\alpha}$ 和 $[0\bar{1}1]_{\alpha}$ 晶向, 并大约互成 60° 角, 如图 4 所示。通过上述讨论分析, 可以确定扩散层中 Fe_{16}N_2 以长条薄片状从基体的 $\{100\}_{\alpha}$ 面析出, 其长轴平行于 $\langle 011 \rangle_{\alpha}$ 取向, 图 4 所示即为三组 Fe_{16}N_2 在 $\langle 111 \rangle_{\alpha}$ 方向上的投影。同理, 图 1, 2 亦为 Fe_{16}N_2 在基体

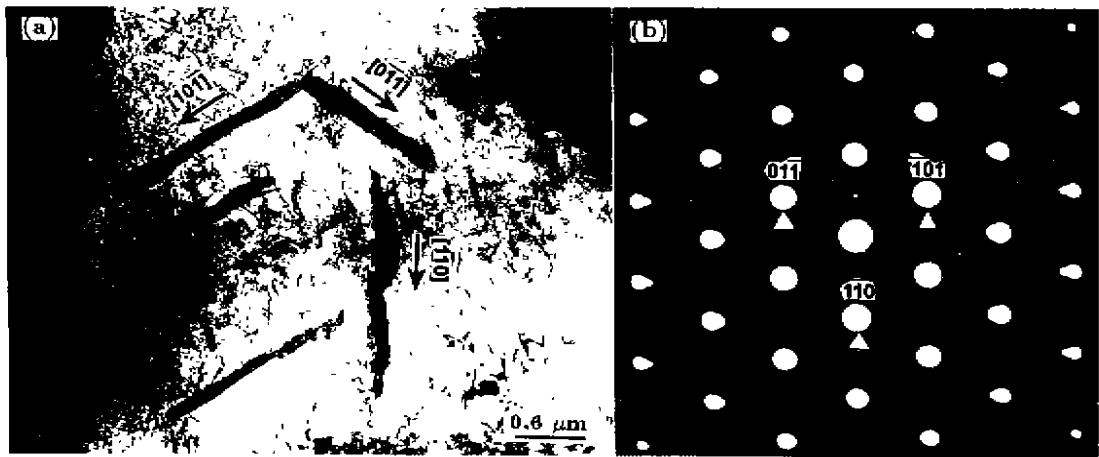


图 4 α 基体 $(111)_\alpha$ 面上 $Fe_{16}N_2$ 的分布及对应 $[111]_\alpha$ 晶带衍射花样
 Fig.4 Distribution of $Fe_{16}N_2$ on $(111)_\alpha$ plate of α (a) and corresponding $[111]_\alpha$ diffraction pattern (b)

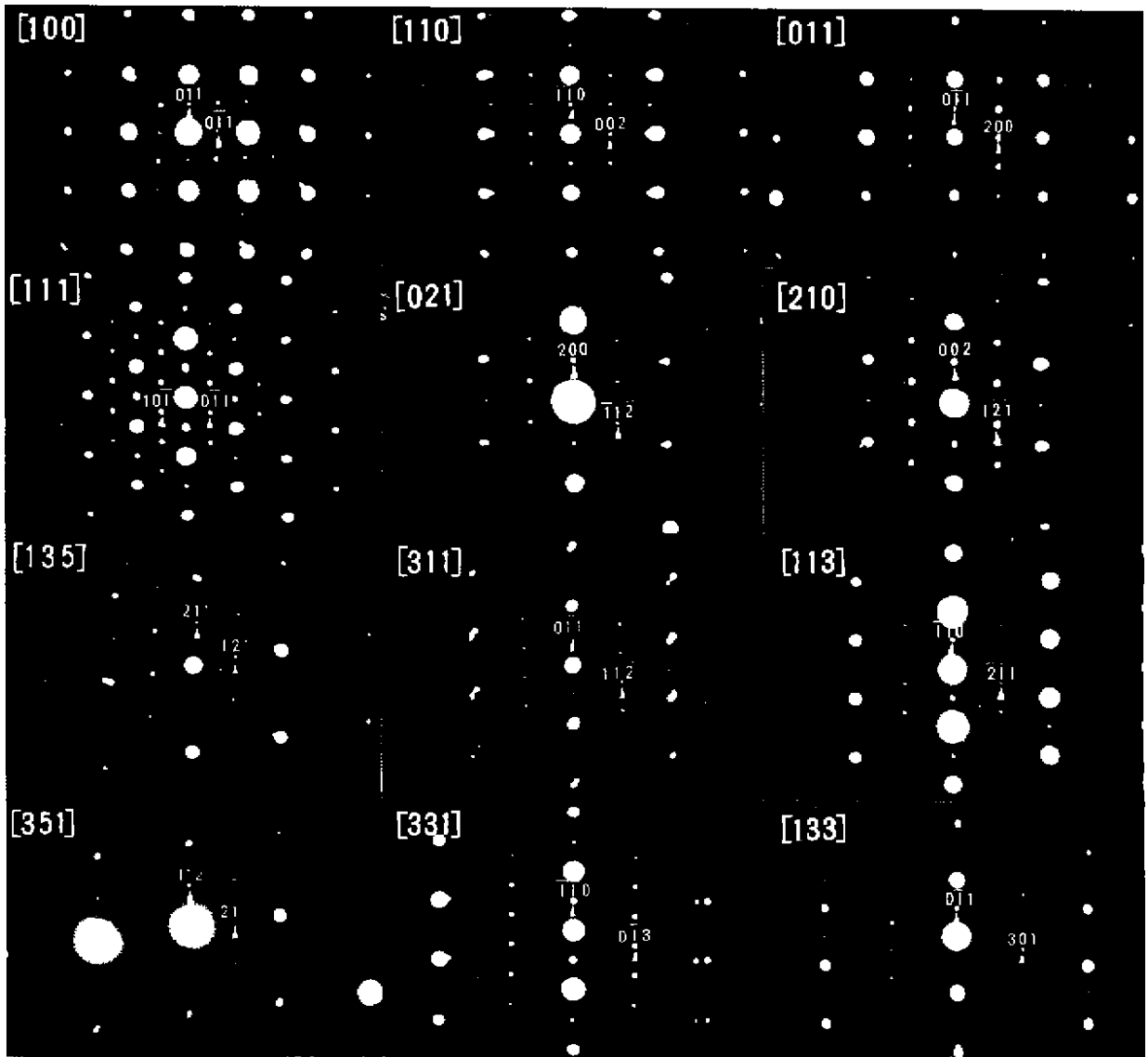


图 5 从 α 中析出的 $Fe_{16}N_2$ 系列倾斜电子衍射谱
 Fig.5 Diffraction patterns of $Fe_{16}N_2$ and α phases (indexed spots are that of $Fe_{16}N_2$)

α 不同方向上的投影。

片状的 Fe_{16}N_2 的厚度方向为其体心四方单胞的 c 轴方向^[1]。根据 Fe_{16}N_2 的点阵常数 ($a = b = 0.572 \text{ nm}$, $c = 0.629 \text{ nm}$), 可计算出其 (100), (010) 及 (001) 面与基体 $\{100\}_\alpha$ 惯习面的错配度分别为 0.21%, 0.21% 和 9.28%。以体心立方 α 中最短的全位错 Burgers 矢量 $(1/2)\langle 111 \rangle_\alpha$ 来估算, 可知在 Fe_{16}N_2 的 [100] 和 [010] 方向上的位错间距为 136.7 nm, 将其投影到长轴 [110] 方向上则为 193.3 nm。即当 Fe_{16}N_2 以共格关系从基体形核析出后, 长大过程中长轴方向尺寸超过 193.3 nm 时 (考虑到弹性应变, 实际尺寸要大于 193.3 nm), 与基体的共格关系将被破坏变为半共格关系。图 1—4 所示 Fe_{16}N_2 的长轴尺寸皆大于 300 nm, 其与基体间应保持半共格关系。

2.3 Fe_{16}N_2 的衍射分析

Fe_{16}N_2 的体心四方 (body centered tetragonal) 结构最早是由 Jack^[1] 通过 X 射线衍射给出, 但电子衍射分析结果尚不多见。由于 N 原子在 c 轴方向有序占据八面体间隙位置, Fe_{16}N_2 单胞中 Fe 原子有三类等效位置^[1]: $(0, 1/2, 1/4) \dots$, $(0, 0, z) \dots$ 及 $(x, x, 0) \dots$ 。最近, Sun 及其合作者^[8] 对 Fe-N 薄膜中的 Fe_{16}N_2 进行电子衍射分析后提出, 存在类体心 (bcc-related, 基于 [111] 和 [113] 衍射花样) 和类面心 (fcc-related, 基于 [001] 和 [011] 衍射花样) 结构的 Fe_{16}N_2 , 其晶体学参数分别对应于 $x=0.25$, $z=0.3125$ (Jack-1) 和 $x=0.222$, $z=0.306$ (Jack-2)。为了进一步获取相关信息, 本文作者对扩散层中的 Fe_{16}N_2 做了大量的电子衍射实验, 获得了图 5 所示的系列电子衍射谱, 分析可得 Fe_{16}N_2 与 α 的取向关系为

$$\langle 001 \rangle_{\text{Fe}_{16}\text{N}_2} \parallel \langle 001 \rangle_\alpha, \{100\}_{\text{Fe}_{16}\text{N}_2} \parallel \{100\}_\alpha$$

分析表明, 包括 [100] 和 [011] 在内的所有衍射谱都满足体心消光规律。由于从形貌无法区分具有 Jack-1 和 Jack-2 结构的 Fe_{16}N_2 , 因而也无法确认这些满足体心消光规律的衍射谱是否都来自于 Jack-1 结构, 或其间有无 Jack-2 结构的衍射谱。对 Jack-2 结构的衍射振幅计算结果表明, 如图 6 所示, 即使是 [001] 晶带, 其 (110) 衍射束在 0—100 nm 厚度范围内也一直存在, 而且当厚度大于 34 nm 时, 其强度还大于 (200) 的强度。这就是说, 即使是 Jack-2 结构, 其 [001] 晶带衍射谱中 (110) 斑点也出现, 满足体心消光规律。对于 Jack-2 结构的 Fe_{16}N_2 [011] 晶带衍射分析亦取得了相同的结论。进一步模拟计算 Jack-2 结构的其它晶带衍射谱时, 亦未获得满足面心消光规律的衍射花样。通过上述分析可以确认, 无论是 Jack-1 还是 Jack-2 结构, 其衍射谱均满足体心消光规律。因此, 文献 [8] 所给出的满足面心消光规律的衍射谱, 似不能用 Jack-2 结构来解释, 尚有待于进一步的验证和讨论。还应当指出, 文献 [8] 给出的 Fe_{16}N_2 [113] 和 [111] 晶带衍射谱, 与图 5 中 Fe_{16}N_2 [111]

及 [113] 晶带衍射谱不同, 类似于本工作得到的氮化表层中 ε 相 [1101] 和 [0001] 晶带的衍射谱 (含超点阵衍射斑点), 见图 7。

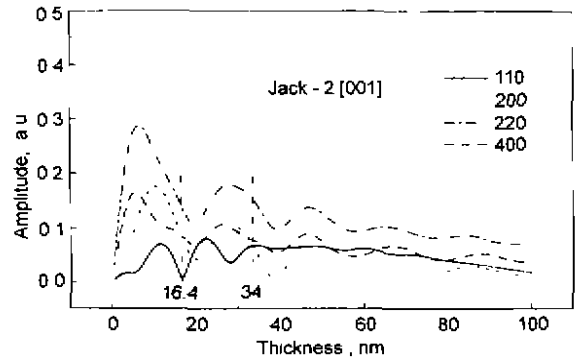


图 6 具有 Jack-2 结构的 Fe_{16}N_2 [001] 晶带衍射束振幅随厚度的变化

Fig. 6 Thickness dependence of the amplitudes of diffraction waves in [001] zone axis for Jack-2 structure of Fe_{16}N_2

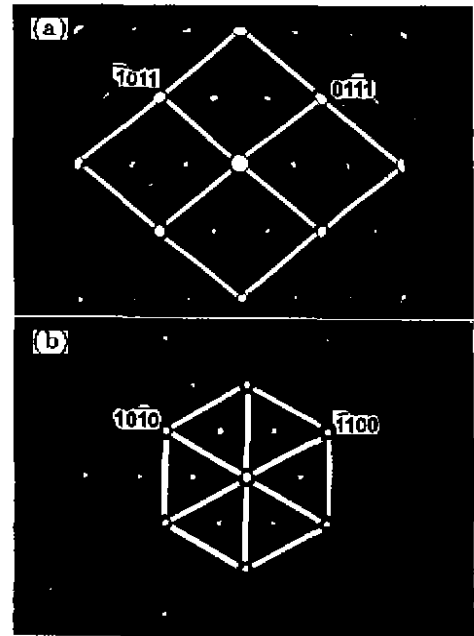


图 7 ε 相的 [1101] 和 [0001] 衍射谱

Fig. 7 Diffraction patterns of ε phase in [1101] (a) and [0001] (b) zone axes

3 结论

(1) 纯铁离子渗氮后扩散层中 Fe_{16}N_2 的析出具有非均质特征, 在一定条件下将优先析出一组或两组, 而不是三组同时析出。

(2) 扩散层中析出的 Fe_{16}N_2 具有长条薄片状形态, 从基体的 $\{100\}_\alpha$ 晶面上析出并稍有偏离, 其长轴平行于 $\langle 011 \rangle_\alpha$ 晶向。

(3) Fe_{16}N_2 的衍射谱满足体心消光规律, Fe_{16}N_2 与

基体 α 的取向关系为

$$\langle 001 \rangle_{\text{Fe}_{16}\text{N}_2} // \langle 001 \rangle_{\alpha}, \{100\}_{\text{Fe}_{16}\text{N}_2} // \{100\}_{\alpha}.$$

(4) 具有 Jack-1 和 Jack-2 结构的 Fe_{16}N_2 的衍射谱都满足体心消光规律.

参考文献

- [1] Jack K H. *Proc R Soc London*, 1951; A208: 216
- [2] Kim T K, Takahashi M. *Appl Phys Lett*, 1972; 20: 492
- [3] Ferguson P, Dahmen U, Westmacott K H. *Scr Metall*, 1984, 18: 57
- [4] Beaven P A, Butler E P. *Acta Metall.* 1980; 28:1349
- [5] Hayes P, Roberts W, Grieverson P. *Acta Metall.* 1975; 23: 849
- [6] Keh A S, Wriedt H A. *Trans Metall Soc AIME*, 1962: 224. 560
- [7] Xu X L, Wang L, Yu Z W, Hei Z K. *Acta Metall Sin (Engl Lett)*. 1998; 11: 183
- [8] Sun D C, Jiang E Y, Sun D Q. *Thin Solid Films*, 1997; 298: 116
- [9] Watanabe Y, Nozaki H, Kato M, Sato A. *Acta Metall Mater*, 1991; 39: 3161
- [10] Sauthoff G, Pitsch W. *Philos Mag*, 1987; 56B: 471
- [11] Ferguson P, Jack K H. *Philos Mag*, 1985; 52A: 509
- [12] Hong M, Wedge D E, Morris Jr J W. *Acta Metall*, 1984; 32: 279