

# 纯铁氮化层时效的透射电镜研究\*

## TEM INVESTIGATION ON AGED ION-NITRIDING LAYER OF PURE IRON

张 津            胡振纪            周上祺  
Zhang Jin        Hu Zhenji        Zhou Shangqi  
(机械工程一系)        (冶金及材料工程系)

**摘 要** 用透射电镜研究了纯铁离子氮化缓冷后时效时,其扩散层中相的转变过程,并用实验力学中测定宏观应变的 Moire 法原理,通过对电镜水纹图象进行分析,测定了  $\alpha'$  与  $\alpha_{\text{N}}$  相间的共格应变值。

**关键词** 氮化; 时效 / 共格应变测量

中图法分类号 TG156.92

**ABSTRACT** The phase transformation in the diffusion layer after slow cooling and aging of pure iron ion-nitrided was investigated with TEM. Referring to principle of Moire method measuring macroscopical strain, the values of coherent strain at interfaces between  $\alpha'$  and  $\alpha_{\text{N}}$  phases were determined by means of TEM analyses.

**KEY WORDS** nitriding; aging / coherent strain measurement

## 0 前 言

离子氮化随炉冷却后的样品在适当条件下进行人工时效,其氮化层硬度将大大增加,耐磨性能也会提高<sup>[1-3]</sup>。离子氮化缓冷后时效工艺虽然已提出多年,但离子氮化层时效硬化的原因研究得还很不充分。

用 X 射线分析研究化合物层时发现,时效导致  $\epsilon \rightarrow \alpha'$  转变是化合物层硬化的原因<sup>[4]</sup>。本文采用了透射电镜观察时效过程中扩散层的相转变,旨在完善氮化层时效硬化机制,并为推广氮化后时效这一新工艺打下理论基础。

## 1 实 验

将纯铁试片  $40 \times 20 \times 30 \text{mm}^3$  作离子氮化和时效处理,其工艺为:  $520^\circ\text{C}$  氮化 8 小时后随炉冷却至  $150^\circ\text{C}$  出炉,然后在不同温度人工时效 2 小时。再将处理后的试片制样,并在 H-600 型透射电镜上观察拍照,加速电压为 100KV。

## 2 结果与讨论

\* 收文日期 1990-07-16

### 2.1 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 与 $\alpha_{\text{Fe}}$ 的共格取向

试片氮化后其氮化层组织由 $\epsilon$ 、 $\gamma'$ 和含氮 $\alpha\text{-Fe}$ 组成<sup>[4]</sup>。氮化缓冷时效后, 除存在 $\epsilon$ 、 $\gamma'$ 和含氮 $\alpha\text{-Fe}$ 外, 在铁素体基体上出现了许多弥散细小的析出物(图1)。由图可见, 析出物沿着一定方向平行排列, 质点周围存在着一定的应变。电子衍射分析证明这些析出物为 $\alpha''$ 相。

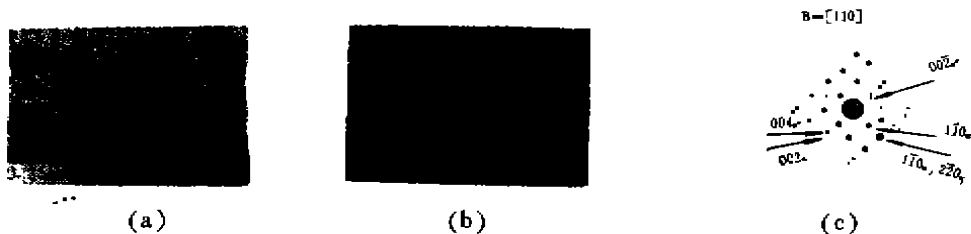


图1  $\alpha''$ 相从 $\alpha_{\text{Fe}}$ 相中共格析出(150℃时效)  
(a)  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 形貌CDF 6万倍 (b) 衍射斑 (c) 衍射斑标定

$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 单胞是由8个扭曲的 $\alpha\text{-Fe}$ 体心立方晶格的晶胞组成, 构成一个点阵常数为 $a=5.72\text{\AA}$ 的四方点阵, 且 $\alpha''$ 的 $\{2h\ 2k\ 0\}$ 和基体 $\alpha\text{-Fe}$ 的 $\{h\ k\ 0\}$ 晶面族完全重合, 所以图1(c)中 $(110)_{\alpha''}$ 和 $(002)_{\alpha}$ 的衍射斑重叠, C轴方向 $(004)_{\alpha}$ 的面间距比 $(002)_{\alpha}$ 的稍大, 由衍射基本公式 $L\lambda=Rd$ 可知,  $(002)_{\alpha}$ 衍射斑落在 $(004)_{\alpha}$ 的外侧。

进一步的衍射分析表明氮化缓冷时效 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 和 $\alpha\text{-Fe}$ 具有与Fe-N合金淬火时效<sup>[5]</sup>相同的共格取向关系, 即

$$(001)_{\alpha''} \parallel (001)_{\alpha}, (100)_{\alpha''} \parallel (100)_{\alpha}$$

因为 $(100)_{\alpha}$ 和 $(200)_{\alpha}$ 具有相同的晶面间距, 而 $(002)_{\alpha}$ 和 $(001)_{\alpha}$ 有较大的错配, 因此 $\alpha''$ 以 $(001)_{\alpha}$ 作为惯习面, 按上述共格取向析出, 其总表面积和体积应变能最小。

### 2.2 共格产生的Moire条纹

由于 $\alpha''$ 从过饱和的含氮 $\alpha\text{-Fe}$ 中共格析出, 当薄片状 $\alpha''$ 相的 $(002)_{\alpha''}$ 晶面和母相 $\alpha\text{-Fe}$ 的 $(001)_{\alpha}$ 晶面重叠时, 若倾斜样品台, 在双衍射情况下就产生了图2所示的Moire水纹图<sup>[6]</sup>, 该图的形成可用图3的几何关系说明。设P是来自 $\alpha\text{-Fe}$ 晶体中 $(001)_{\alpha}$ 晶面组的衍射束(面间距 $d_1=2.866\text{\AA}$ ), 如该衍射束又被从 $\alpha\text{-Fe}$ 中析出且平行于 $(001)_{\alpha}$ 的 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相的 $(002)_{\alpha''}$ 晶面衍射(晶面间距 $d_2=3.145\text{\AA}$ ), 给出衍射束 $Q'$ , 当原点从O位移到P时, 光束 $Q'$ 同原始光束Q是等价的。如果 $OP = \frac{K}{d_1}$ ,  $OQ = \frac{K}{d_2}$ , 那么 $OQ' = \frac{K(d_1 - d_2)}{d_1 d_2}$ , 因此 $Q'$ 同来自晶面间距

为 $\frac{d_1 d_2}{|d_1 - d_2|}$ 的一组平面的布拉格反射等价。



图2 共格应变产生的Moire图(150℃时效)

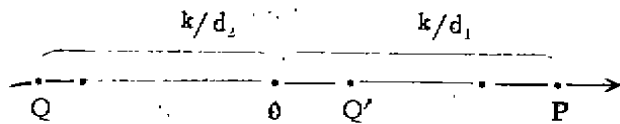


图3 Moire图二次衍射的几何关系

### 2.3 用Moire法原理测定共格应变

若将基体的晶面作为Moire法<sup>[7]</sup>中的二维基准栅, 沉淀相晶面作为二维试件栅, 那么 $\alpha''$ 从 $\alpha\text{-Fe}$ 中析出产生了一定的共格应变, 从而产生了图2所示的Moire水纹。 $\alpha''$ 相与 $\alpha\text{-Fe}$ 相的

晶面间距极小,一般的高压透射电镜难以观察到晶面的排列,但两晶面平行重叠产生了较晶面间距大得多的“条纹”后,透射电镜下就能捕获到这种微观信息。这种微观图案与肉眼观察到的宏观应变Moire图一样,根据Moire法测定共格应变的原理,条纹间距 $f$ 范围内的应变平均值 $\epsilon = p'/f$ <sup>[7]</sup>,这时 $p' = d_{(100)\alpha} = 2.866 \text{ \AA}$ ,经VAX-M<sub>75</sub>-S<sub>600</sub>图象处理系统测定 $f = 31.5 \text{ \AA}$ , $\alpha''$ 从 $\alpha$ -Fe中共格析出产生的应变

$$\epsilon = p'/f = 2.866/31.5 = 9 \times 10^{-2}$$

另一方面,从电子衍射原理可知,当 $(001)\alpha$ 与 $(002)\alpha$ 平行时,如果形成平行水纹图时,得条纹间距 $f = \frac{d_1 d_2}{|d_2 - d_1|}$ ,若将 $d_{(001)\alpha}$ 代 $d_1$ ,而将 $d_{(002)\alpha}$ 代 $d_2$ ,则不难求得 $f = 32.3 \text{ \AA}$ ,这与图相处理系统测定的 $f$ 非常吻合。

#### 2.4 扩散层中的相变过程

纯铁氮化后时效,表层 $\epsilon$ 相将发生分解<sup>[4]</sup>,同时伴随着多余 $N$ 原子向内扩散<sup>[8]</sup>,使 $\alpha_N$ 过饱和而析出 $\alpha''$ 相(图1)。低温(150℃)时效时,溶质原子局部偏聚,形成与 $\alpha_N$ 基体有较大应变的共格GP区(图1、图2),200℃时效时 $\alpha''$ 相逐渐增多,并且开始在某些部位聚集形成条

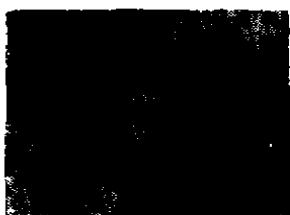


图4 条带状的 $\alpha''$ 相(200℃时效6万倍CDF)



图5  $\alpha''$ 与 $\gamma'$ 共存(250℃时效6万倍CDF)



图6 由 $\alpha''$ 转变成的 $\gamma'$ 相(350℃时效6万倍)

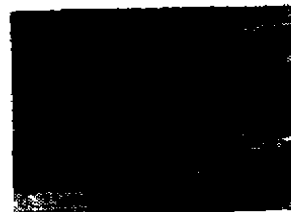


图7  $\gamma'$ 的长大(450℃时效6万倍CDF)



图8 沿一定方向生长的 $\gamma'$ 相(500℃时效6万倍)



图9  $\gamma'$ 的精细结构(6万倍)

带(图4),从图中可以看出这些条带及薄片状的 $\alpha''$ 仍具有一定期有序,共格关系部分被破坏;250℃时效时, $\alpha''$ 完全从基体中沉淀析出,且有部分转变成亚稳相 $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N(图5);时效温度提高到350℃, $\alpha''$ 大部分云集变成 $\gamma'$ (图6),随着时效温度的进一步提高,亚稳相 $\alpha''$ 消失, $\gamma'$ 逐渐长大(图7、图8)。时效过程中析出的 $\gamma'$ 与氮化时形成的 $\gamma'$ 形貌不完全相同,前者(图5~图8)无规则的边界,无层状结构,尺寸较小,后者边界比较规整有层状结构(图9)尺寸较大。

仔细观察  $\gamma'$  相, 可见  $\gamma'$  实际是由明暗相间的薄片与生长方向成一定夹角排列而成的(图9), 经分析这些平行的薄片是堆垛层错, 当层错发生移动时出现孪晶结构。因为  $\gamma'$  具有面心立方结构, 当其密排面(111)上原子的堆垛顺序发生改变, 即出现堆垛层错时, 如果每一个(111)面上恰好都有一个  $\frac{a}{6}[\bar{1}\bar{1}2]$  不全位错, 并且它们依次从晶粒一端扫到另一端, 即每一个(111)面都相对邻近的晶面在  $[\bar{1}\bar{1}2]$  方向滑动了  $a/6$ , 于是就形成了面心立方的孪晶。这种精细结构保证了  $\gamma'$  相具有较高的硬度和较好的韧性。

综上所述, 氮化缓冷时效时, 其扩散层发生了从  $\alpha_N$  中析出与其具有共格的亚稳相  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$ , 当时效温度升高时,  $\alpha''$  转变成为  $\gamma'$  相, 从而时效能使扩散层得到强化。

## 4 结 论

- (1) 纯铁氮化缓冷时效, 其扩散层中有与基体共格取向的  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相析出。
- (2) 将 Moire 法原理与透射电镜观察相结合, 测定出  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相从含氮  $\alpha - \text{Fe}$  中析出的平均共格应变为  $9 \times 10^{-2}$ 。
- (3) 随着时效温度的升高, 亚稳相  $\alpha''$  相逐渐转变成为  $\gamma'$  相, 其形貌与氮化时形成的层状结构不相同。时效时  $\alpha''$  和  $\gamma'$  相的析出将使扩散层得到强化。

左汝林同志协助拍摄了部分电镜照片, 在此表示衷心感谢。

### 参 考 文 献

- 1 周上祺, 严金淮等. 45钢离子氮化后时效对性能的影响, 全国离子氮化会议论文, 1983, 北京
- 2 周上祺, 胡振纪等. 40Cr 钢离子氮化后时效的初步研究, 全国离子氮化会议论文, 1986, 大连
- 3 周上祺, 胡振纪等. 38CrMoAl 钢离子氮化后时效的研究, 全国低温化学热处理会议论文, 1987. 5, 武汉
- 4 周上祺, 张津. 纯铁离子氮化后时效的 X 射线衍射分析, 重庆大学学报, 1989, 12(6): 70~74
- 5 Jack. K·H Results of further X-ray structural investigation of the iron-carbon and iron-nitrogen systems and of related interstitial alloys Acta Cryst. 1950. (3)392~393
- 6 赫什等. 薄晶体电子显微学, 北京, 科学出版社, 1983
- 7 曹起骥等. 密栅云纹法原理及应用, 北京, 清华大学出版社, 1983
- 8 张津. 工业纯铁及碳钢离子氮化缓冷时效的研究, 重庆大学硕士学位论文, 1988