

离子轰击渗氮层的精细 结构和界面结构*

李凤照^{①②} 孙东升^{①②} 敖 青^{①②}
戴吉岩^② 李斗星^② 叶恒强^②

(^①山东工业大学材料科学与工程学院, 济南 250061; ^②中国科学院金属研究所固体
原子象开放研究实验室, 沈阳 110015)

摘要 使用电子显微镜研究了 550 °C, 6 h 离子轰击渗氮的 35CrMo 钢渗层的精细结构和界面结构. 结果表明, $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ 是等轴细晶粒组成的致密组织. 渗层外层为分层相间分布的 $\epsilon(\text{Fe}_{2-3}\text{N})$ - $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ 条带状组织. $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ 相中有着丰富的空位、位错、孪晶、层错等缺陷. $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ 相中的氮原子呈有序分布. $\epsilon(\text{Fe}_{2-3}\text{N})$ 和 $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ 相间界面平直、共格, 具有 $(1\bar{1}1)\gamma' \parallel (0001)\epsilon$, $[110]\gamma' \parallel [11\bar{2}0]\epsilon$ 取向关系. 除了观察到一个原子层的结构台阶, 也发现多个原子层高度的结构台阶. 大量晶体缺陷的存在是加速离子轰击渗氮过程的主要原因.

关键词 离子轰击渗氮层 精细结构 晶体缺陷 界面结构

Gerardin 等^[1]用透射电子显微镜对纯铁的离子轰击渗层进行了观察. 结果指出, 只有孪晶存在. 因此, 对其中位错是否存在, 其组态如何有待研究. 作者观察到渗层中有空位存在^[1], 但缺乏原子尺度上的证据. 对于 ϵ - γ' 相间的取向关系, Inokuti 等^[2]和 Gerardin 等^[1]的研究结果不同, 有待检验. 作者利用分析电子显微镜观察了离子轰击渗氮层的精细结构和晶体缺陷. 首次利用高分辨电子显微镜研究了相间的取向关系和渗层的界面结构. 截面离子渗氮层的薄膜样品. 样品经 JEM-H800 和 JEOL 200CX 分析电子显微镜以及点分辨率为 0.21 nm 的 JEM 2000 EX II 高分辨电子显微镜观察渗层的精细结构和界面结构原子象.

1 实验

采用 35CrMo 钢, 成分(质量分数)为 C 0.34%, Cr 0.95%, Mo 0.32%, Mn 0.95%, S 0.009%, P 0.004%. 首先将其进行预先热处理, 然后进行 550 °C, 6 h 的离子轰击渗氮. 使用标准技术, 包括机械磨光, 将具有渗氮层的样品自内层磨至 50 μm , 使用 Gatan Model 656 窝形研磨仪(dimple grinder)磨至圆形窝底厚度 20 μm , 再经离子束减薄仪在 6 kV 电压下制备横

1997-12-17 收稿, 1998-03-31 收修改稿

* 山东省自然科学基金资助项目

1) Li F Z, Sun D S, Zhang B R. In: Spalvins, T, Kovacs W L, eds. Proc of ASM's 2nd International Conference on Ion Nitriding/Carburizing, Cincinnati Ohio, USA, 18~20 Sept 1989. Ohio: ASM International Materials Park, 1990. 75~80

2 结果和讨论

2.1 渗层的精细结构

35CrMo 钢经 550 °C, 6 h 离子轰击渗氮层的金相组织见图 1(a), 渗层由致密的化合物层和扩散层组成. 图 1(b) 为渗氮层内层 $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ 的薄膜透射金相, 它是等轴细晶粒. $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ 层中有许多大小不一的空位圈(图 1(b) 和图 2(a)). 离子轰击渗氮层中的空位是由高能正离子的轰击而产生的. 经分析电子显微镜观察到空位盘尺度为 250 个原子间距¹⁾. 作者从高分辨象中确定的空位盘为 10~ 20 个原子尺度.

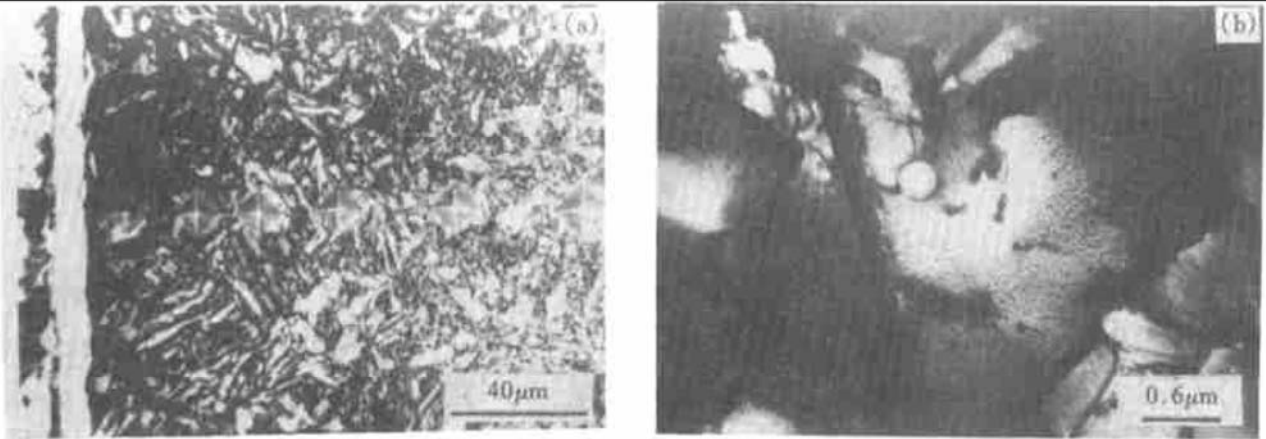


图 1 35CrMo 钢离子渗氮层组织(a) 和 $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ 的薄膜电子金相(b)

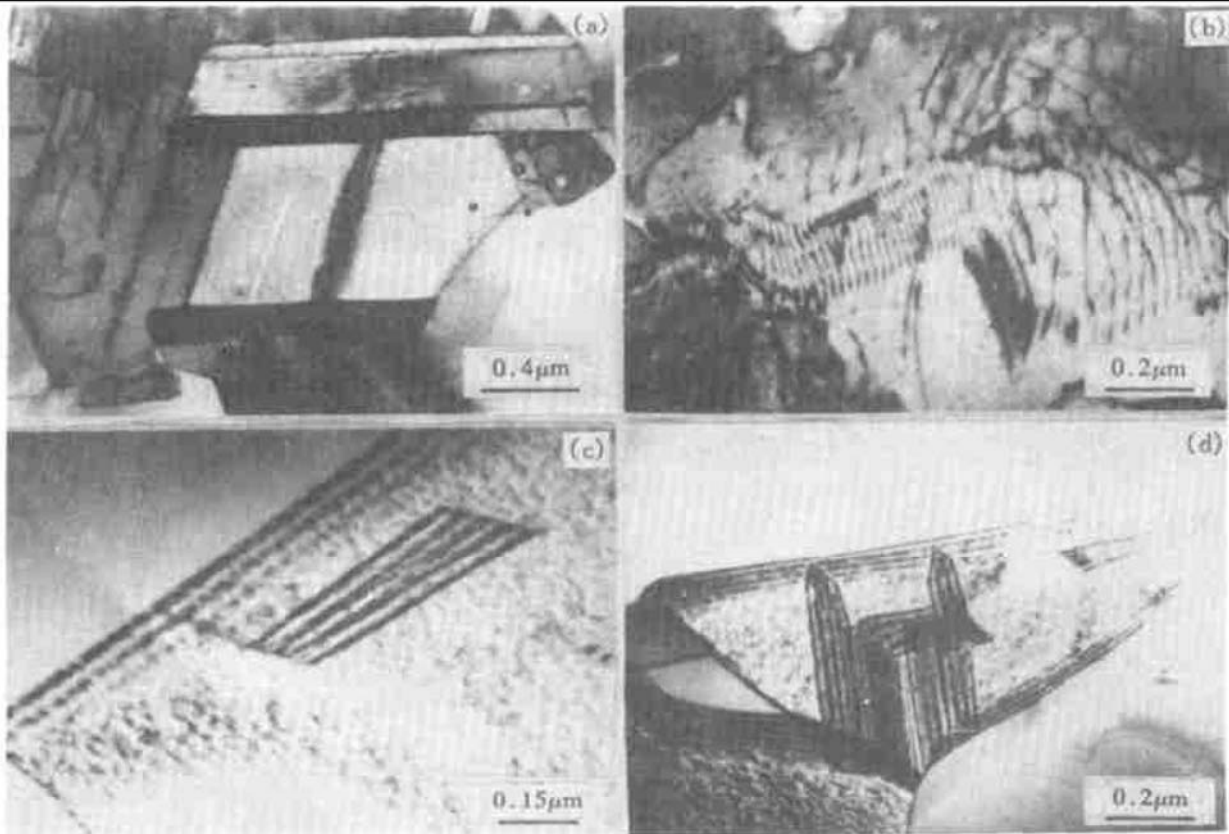


图 2 离子轰击渗氮层中 $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ 相中的位错圈和螺线位错(a) 小角度晶界及位错网络(b) 层错(c) 和堆垛层错四面体(d)

1) 同 289 页脚注 1)

2.2 $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ 相中的晶体缺陷

图 2(a) 为 $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ 渗层中的空位圈、小位错圈、扩展位错和蜷线位错。 $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ 相中的蜷线位错是由于高能离子轰击所产生的大量空位与位错结合而成。这也从另一方面证明了离子轰击产生空位的事实。图 2(b) 是平行位错构成的小角度晶界和晶内位错网络, 这种网络有着扩展和收缩的特性。图 2(c) 是 $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ 相中的堆垛层错。可以预见, 由于高能正离子的不断轰击, 使得 $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ 相形成时, 其 $\{111\}$ 密排面很容易产生错排, 从而形成堆垛层错。另外, Frank 位错圈本身就是低能的堆垛层错, 它不断地吸收大量的点缺陷而不断长大, 最终也能形成可见的堆垛层错。图 2(d) 是 $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ 相中的堆垛层错四面体。这种缺陷是 $\{111\}$ 面上的空位聚集体崩塌形成围以 Frank 不全位错的堆垛层错, Frank 不全位错再根据反应 $(a/3)[111] = (a/6)[101] + (a/6)[121]$, 分解为压杆 (Stair-rod) 位错和在相交滑移面中的 Shockley 不全位错, 然后不同 $\{111\}$ 面上的 Shockley 不全位错互相反应, $(a/6)[121] + (a/6)[\bar{1}\bar{1}\bar{2}] = (a/6)[011]$, 形成压杆位错, 于是 $\{111\}$ 面上的堆垛层错被 $(a/6)\langle 011 \rangle$ 型的压杆位错沿着四面体的棱环绕起来, 从而形成堆垛层错四面体。

2.3 离子轰击渗氮层的界面结构

2.3.1 渗层中的空位盘

$\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ 相中空位盘的高分辨象和 $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})[010]$ 晶带的电子衍射图见图 3。空位盘大小有 10~20 个原子尺度。这种空位盘很多, 只是大小不同, 它不仅在 $\{111\}$ 晶面上存在, 而且在 $\{110\}$ 甚至 $\{001\}$ 上也存在。通常晶体的自由表面是明显的空位源, 因为在这里原子脱离正常振动的限制小, 而离子渗氮时正离子高速轰击的溅射作用, 促成了空位的形成, 然后在高温下扩散到完整晶体中, 即产生了平衡空位。当空位达到一定的过饱和度, 将趋于聚集成团, 而这些团靠吸收空位能够很容易地长大, 成为平行于最密排面的单层、双层或者三层圆盘。由于离子的持续轰击, 大量的空位点缺陷不断产生, 导致点缺陷集团不断发展。

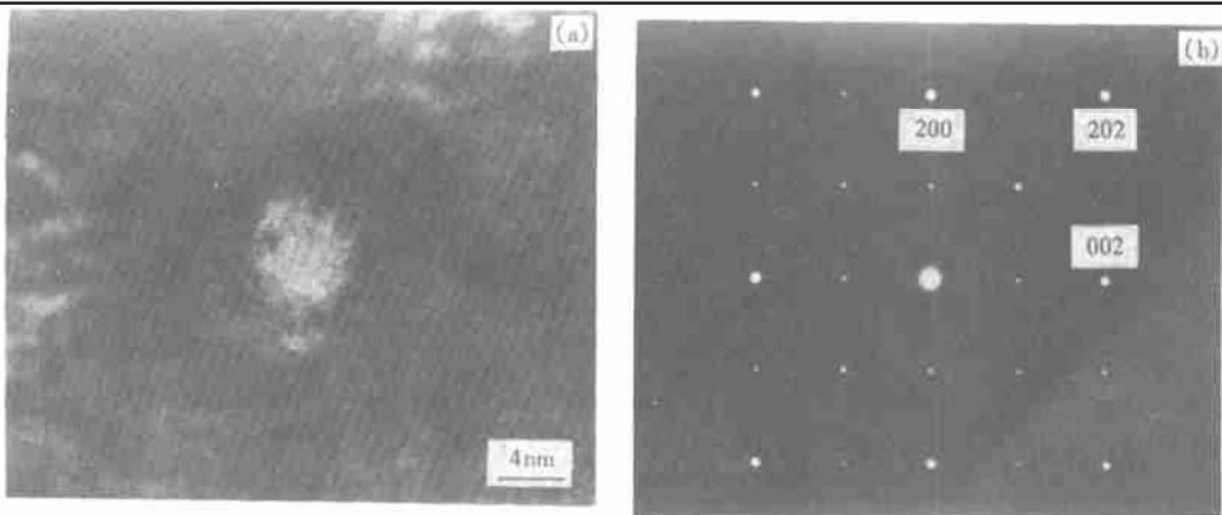


图 3 $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ 相中的空位盘 (a) 和 $[010]$ 晶带电子衍射图 (b)

2.3.2 $\epsilon(\text{Fe}_{2-3}\text{N})$ - $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ 相间的界面结构

图 4 是 ϵ 和 γ' 相多层结构的高分辨象及 ϵ 和 γ' 相的合成电子衍射图, 表明, γ' 与 ϵ 相存在 $(\bar{1}11)_{\gamma'} \parallel (0001)_{\epsilon}$, $[110]_{\gamma'} \parallel [11\bar{2}0]_{\epsilon}$ 的取向关系。其中 $(00\bar{1})_{\gamma'}$ 斑点的出现是由于 γ' 相的有序化产生的, 这个结果与文献[1]一致。 ϵ 和 γ' 相的层厚为几个或几十个 nm 不等。可见, 两相界面平直, 无中间相存在, 保持良好的共格关

系, 两相界面上的错配度完全由弹性应变所容纳. 因为样品较薄, γ' 相[001]方向没有出现两倍周期, 有序化引起的超结构效应未显示出来, 而样品较厚区域已观察到有序结构的高分辨象.

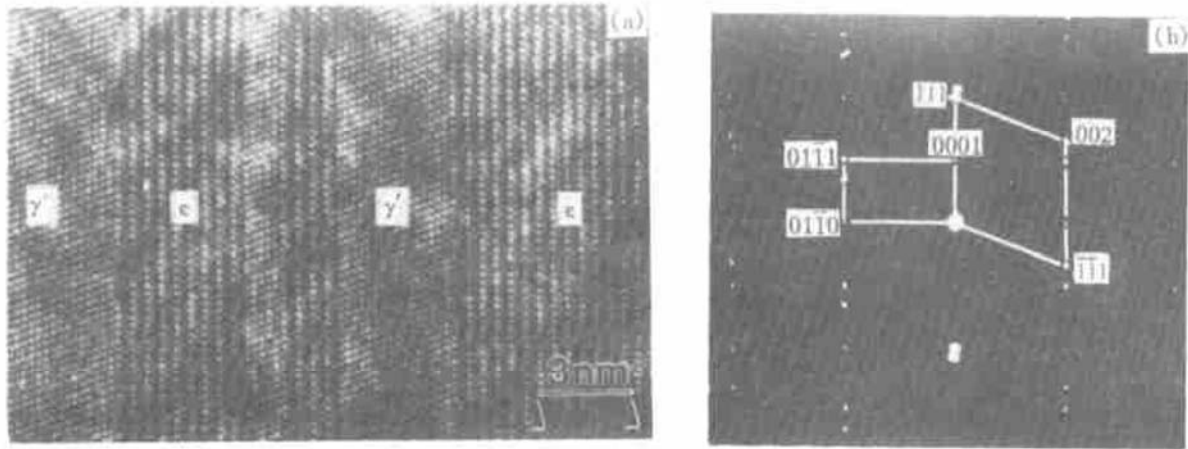


图 4 ϵ/γ' 相界面结构(a) 及其衍射斑点(b)

2.3.3 $\epsilon(\text{Fe}_{2-3}\text{N})-\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ 相界面结构 图 5(a) 为 ϵ/γ' 相界面高分辨原子象以及 ϵ 和 γ' 相结构单胞. 在界面处存在一个单原子层的台阶. 按照 Howe 的理论^[3], 根据图中所示的 Burgers 回路可以确定其为 30° Shockley 不全位错台阶, 表明, ϵ 相以台阶机制长大. 实际上, 除了一个原子层的结构台阶, 也观察到多个原子层高度的结构台阶(图 5(b) 中水平箭头所指), 图 5(b) 给出 ϵ/γ' 界面台阶和位错交互作用的高分辨象, 除了 Burgers 矢量平行于界面方向的 Shockley 不全位错, 由于 ϵ 和 γ' 相原子在水平方向不等高的畸变结果, 使原子偏离正常的点阵位置, 产生了 Burgers 矢量为 $(1/2)\langle 0001 \rangle$ 的垂直于界面的位错, 如图中箭头所示. 图 5(a) 中的 D 区, 是在 ϵ 相层的一端存在的一个空位盘.

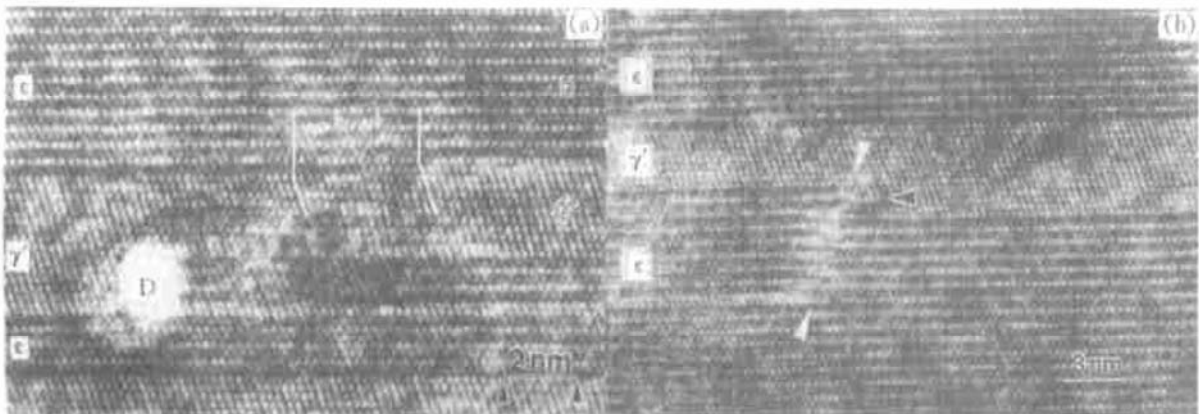


图 5 ϵ/γ' 相界面单原子层结构台阶(a) 和多个原子层结构台阶(b)

空位盘出现在 γ' 相中, 它的存在给 $\epsilon \rightarrow \epsilon + \gamma'$ 相变创造有利条件, 因而空位盘出现在 ϵ/γ' 相界面处. 这些空位盘是在渗氮初期形成 γ' 时产生, 在形成 ϵ 相之后以及在冷却时 ϵ 相的转变过程, 它既不能增加, 也不会减少, 但它可以凝聚、长大或产生其他缺陷.

关于离子渗氮过程产生空位的点缺陷以及其他缺陷形成机制有待研究. 对空位浓度的贡献主要来自位错. 此外, 自由表面和晶粒边界也是空位源. 在离子轰击渗氮过程中, 有足够

能量的高速移动的正离子轰击阴极(工件或样品)表面,造成金属表面强烈畸变,产生空位,即自由表面是空位源所在.同时,离子轰击使材料表面产生强烈的溅射作用,促使大量空位形成,这些空位在离子轰击作用下扩散到完整晶体中,使空位浓度达到平衡.空位聚合的难易程度依赖于空位的形成能和形成熵.对于一定的空位过饱和度,空位将趋于凝聚成大团.大约由5或6个空位组成的这种团依靠进一步吸收空位而很容易地长大.由于离子的持续轰击,大量的空位点缺陷不断产生.观察结果指出,它不仅能在 $\{111\}$ 面上凝聚,而且也在 $\{110\}$ 等其他面上产生.所形成的空位盘大小在10~20个原子尺度范围.

在离子轰击渗氮层中除产生大量空位点缺陷外,像蜷线位错等其他缺陷也常发现.蜷线位错是由于空位凝聚使螺型位错攀移而形成;空位的盘形聚集体可以崩塌,产生二次缺陷而形成围以不滑动位错环的堆垛层错.

2.4 $\epsilon + \gamma'$ (Fe₄N)相中的孪晶高分辨象

$\epsilon + \gamma'$ 双相层的次层为 γ' 单相层.上面已经讨论过 γ' 相内的晶体缺陷并且已指出, γ' 相形貌为等轴细晶粒,它是面心晶体的超点阵结构,其中有丰富的空位、位错、蜷线位错和层错等缺陷.在单相 γ' 中除上述晶体缺陷外,还有孪晶结构.图6(a)是孪晶电子显微图象.从图中可见到颗粒状的 γ' 相晶粒.在 γ' 相内有穿叉的孪晶和平行的孪晶结构(箭头所指).图6(b)为孪晶区的高分辨象.

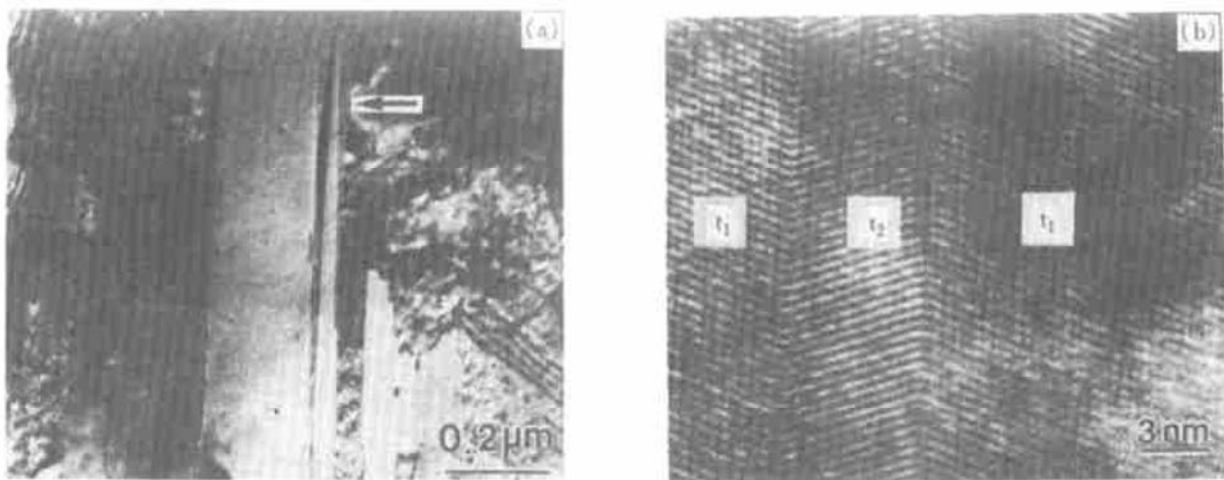


图6 γ' 相中孪晶形貌(a)及其高分辨象(b)

以上说明离子轰击渗氮层是由化合物层和扩散层组成.化合物层的外层是 $\epsilon + \gamma'$ 的双相层;内层是单相的 γ' 相. γ' 相是等轴的细小晶粒超点阵结构,它的内部含有大量空位、位错、层错和孪晶的精细结构组织.在离子轰击渗氮过程中,可以形成上述各种缺陷并且它们相互结合和转化.高分辨的原子象进一步证实了这些缺陷的存在.

ϵ/γ' 相间界面平直光滑,具有严格的取向关系并且两相间存有单原子层和多个原子层高度的结构台阶.

各种缺陷的结构比较“松散”,氮原子沿着这些缺陷的跳动频率比在正常点阵中高.位错核心的存在使杂质(氮原子)原子扩散增强.位错的效用是作为氮原子扩散的管道.这种沿位错核心的所谓管道扩散增强和加速了氮原子的扩散,是离子轰击加速渗氮的主要原因.

3 结 论

(1) 离子轰击渗氮层是由化合物层和扩散层组成. 化合物外层是 $\epsilon + \gamma'$ 双相层; 内层为 γ' 单相层. γ' 相为等轴细小晶粒组成, 组织致密.

(2) γ' 相内有大量的空位、位错、层错和孪晶等各种缺陷.

(3) ϵ, γ' 的双相层是两相分层相间分布. 两相间界面平直且光滑, 它们之间完全共格, 具有 $(1\bar{1}1)\gamma' \parallel (0001)\epsilon$, $[110]\gamma' \parallel [11\bar{2}0]\epsilon$ 的取向关系.

(4) ϵ/γ' 相界处有单原子层和多个原子层高度的结构台阶.

(5) γ' 相层中有丰富的各种缺陷, 特别是位错可作为原子扩散的管道, 它们是加速离子渗氮的主要原因.

参 考 文 献

- 1 Gerardin D, Michel H. On microstructures of ion-nitrided layer in pure iron. Mem Sci Rev Metall, 1977, 74: 457
- 2 Inokuti Y, Nishida N, Ohashi N. Formation of Fe_3N , Fe_4N , Fe_{16}N_2 , on the surface of iron. Metall Trans, 1975, 6A: 773~ 784
- 3 Howe J M, Dahmen U, Gronsky R. Atomic mechanisms of precipitate phase growth. Phil Mag, 1987, A56(1): 31