

(8) 487-491

La 在脉冲离子渗氮表层中的扩散及其对氮分布和相结构的影响*

Sun, Y ✓

阎牧夫¹⁾ Y. Sun²⁾ T. Bell²⁾ 刘志儒¹⁾ 夏立芳¹⁾

1) 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001

2) 伯明翰大学冶金与材料系, Edgbaston B15 2TT, UK

摘要 研究了在脉冲等离子体稀土渗氮过程中稀土元素 La 对氮浓度分布和相结构的影响。揭示了 La 在化合物层中的扩散规律。结果表明: 与常规离子渗氮相比, 稀土元素的添加, 提高了表面氮浓度, 随处理时间的延长而增加; 当渗氮时间从 2 h 增加至 24 h 时, 化合物层由单相 $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}(\epsilon)$ 转化为 $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ 和 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}(\gamma')$ 双相。此外, La 可以扩散进入 ϵ 和 γ' 相中。La 的扩散规律受制于化合物层中 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 的比例。随时间延长, 化合物层中 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 的比例增加, La 的扩散加快, 且在 2—24 h 范围内其扩散遵循指数规律。

关键词 La 扩散, 相结构, 渗入元素分布
中图分类号 TG156.82, TG146.45

钢 渗氮

文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2000)05-0487-05

DIFFUSION OF La IN PLASMA RE ION NITRIDED SURFACE LAYER AND ITS EFFECT ON NITROGEN CONCENTRATION PROFILES AND PHASE STRUCTURES

TG156.8

YAN Mufu¹⁾, Y. Sun²⁾, T. Bell²⁾, LIU Zhiru¹⁾, XIA Lifang¹⁾

1) School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

2) School of Metallurgy and Materials, The University of Birmingham, Edgbaston B15 2TT, UK

Correspondent: YAN Mufu, associate professor, Tel: (0451)6415674, Fax: (0451)6413922,

E-mail: ymfzcy@mail.hrb.hl.cninfo.net

Manuscript received 1999-10-10, in revised form 2000-02-21

ABSTRACT The effects of rare earth (RE) on the nitrogen concentration and phase structures of the surface of steel En40B plasma RE ion nitrided at 520 °C for 2—24 h in a 75H₂—25N₂(volume fraction, %) mixed atmosphere with the flow rate 12 L/min were measured and the diffusion law of La in compound layer was revealed. The experimental results show that the surface nitrogen concentration is increased due to the addition of RE with increasing nitriding time. When the time exceeds 4 h the thickness of the compound layer is remarkably increased by the addition of RE. The surface phases constitution is changed from mono phase $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ for 2 h to dual phase $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ and $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ for 24 h RE ion nitriding. The La can diffuse into ($\epsilon + \gamma'$) phase range, and the surface concentration and the depth (corresponding to La concentration 0.05%) of La in compound layer increase with increasing nitriding time. The kinetics of La diffusion follows an exponential law during 2—24 h RE ion nitriding.

KEY WORDS La diffusion, phase structure, concentration profile

稀土元素与间隙原子(如 C, N 等)通过界面反应可以同时向奥氏体中进行扩散^[1]。在扩散过程中,气相中存在的稀土元素加快了界面反应速度;渗入钢中的稀土元素细化了组织,提高了表层的综合力学性能^[2-6]。在较低

的温度(450—550 °C)尤其是在等离子体渗氮条件下,钢的表面优先形成致密度较高的密排六方相($\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$)和面心立方相($\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$)时,稀土原子能否扩散进入 ϵ 和 γ' 相,进而透过它向扩散层中扩散,并达到稀土表面改性的目的,一直受到人们的关注。有关方面的研究工作目前尚未见报道。本文试图在脉冲等离子体渗氮过程中添加稀土元素,研究稀土原子是否可以扩散进入化合物层(即

* 收到初稿日期: 1999-10-10, 收到修改稿日期: 2000-02-21

作者简介: 阎牧夫,男,1963年生,副教授,工学博士

($\epsilon + \gamma'$) 相), 进而揭示它在其中的扩散规律及其对表层氮浓度和表面相结构的影响, 为进一步研究稀土元素的微合金化机制奠定基础.

1 实验材料和实验方法

实验用材料为 En40B, 其化学成分 (质量分数, %) 下同) 为: C 0.25, Cr 3.25, Mo 0.61, Mn 0.55, Si 0.27, Ni 0.13, Cu 0.11, 余为 Fe.

所有试样经加工、精磨, 并将氮化表面用 1200 号砂纸进一步磨光, 最终尺寸为直径 24.5 mm \times 7.5 mm. 渗氮设备为 Klöckner Ionon GmbH 公司制造的 25 kW 脉冲离子氮化炉, 把含 La 稀土合金 (10 mm \times 10 mm \times 18 mm) 与渗氮试样和带有热电偶的模拟试样一同置于阴极托盘上, 渗氮气氛为 25N₂-75H₂ (体积分数, %, 下同) 的混合气, 采用温度为 520 °C, 气压为 400 Pa.

用 X 射线衍射仪测定表面相结构, 电压 40 kV, 电流 30 mA, CuK α . 采用 LECO GDS-750 型辉光放电光谱 [7] 测定渗入元素分布.

2 实验结果

2.1 稀土元素对氮分布的影响

En40B 钢在 520 °C 气压为 400 Pa 的 25N₂-75H₂ 的混合气中, 经 2, 4, 7 和 24 h 传统离子渗氮和稀土离子渗氮后表层中氮分布的测量结果示于图 1. 由图可见,

稀土元素的加入明显地提高了表面氮浓度. 如经 2 h 渗氮后, 有无稀土添加的表面氮浓度 (质量分数, %, 下同) 分别为 10 和 8.2. 检测结果进一步证实了常规离子渗氮界面反应十分迅速, 即在较短的时间里, 表面氮浓度便达到平衡浓度, 并随时间延长保持不变 [6] (这里约为 8.2).

由于稀土元素的加入, 使得这一平衡氮浓度进一步提高, 即提高了 ϵ -Fe₂₋₃N 相 (见下节中 X 射线衍射结果) 的容氮量. 与无稀土离子渗氮不同, 稀土离子渗氮的表面氮浓度随时间延长而增加, 即从 2 h 的 10 增加至 24 h 的 16. 就化合物层厚度而言, 处理时间小于 4 h (如 2 h) 时, 稀土离子渗氮后的化合物层厚度 (取氮浓度为 2 所对应的深度) 较无稀土添加的小, 当渗氮时间大于 4 h 时, 随时间延长前者的化合物层厚度逐渐大于后者, 如经 7 h 渗氮后, 稀土添加较无稀土添加的化合物层厚度从 3.4 μ m 增加到 5 μ m.

2.2 稀土元素对表面相结构的影响

对 En40B 钢在 520 °C 经 2 和 7 h 传统离子渗氮和稀土离子渗氮后表面进行了 X 射线衍射分析, 结果示于图 2 和 3. 由图可见, 在上述渗氮条件下无论是有无稀土添加, 表面化合物层的相组成随时间变化规律是一致的, 随渗氮时间的延长, γ' 相的比例逐渐增加, 表现在 200 γ' 衍射强度的增加和 100 ϵ 衍射峰强度的下降, 说明化合物层中 ϵ -Fe₂₋₃N 相的比例在减少, 而 γ' -Fe₄N 相的比例却在增加.

比较图 2a 和 3a 可知, 经 2 h 稀土离子渗氮后 200 γ'

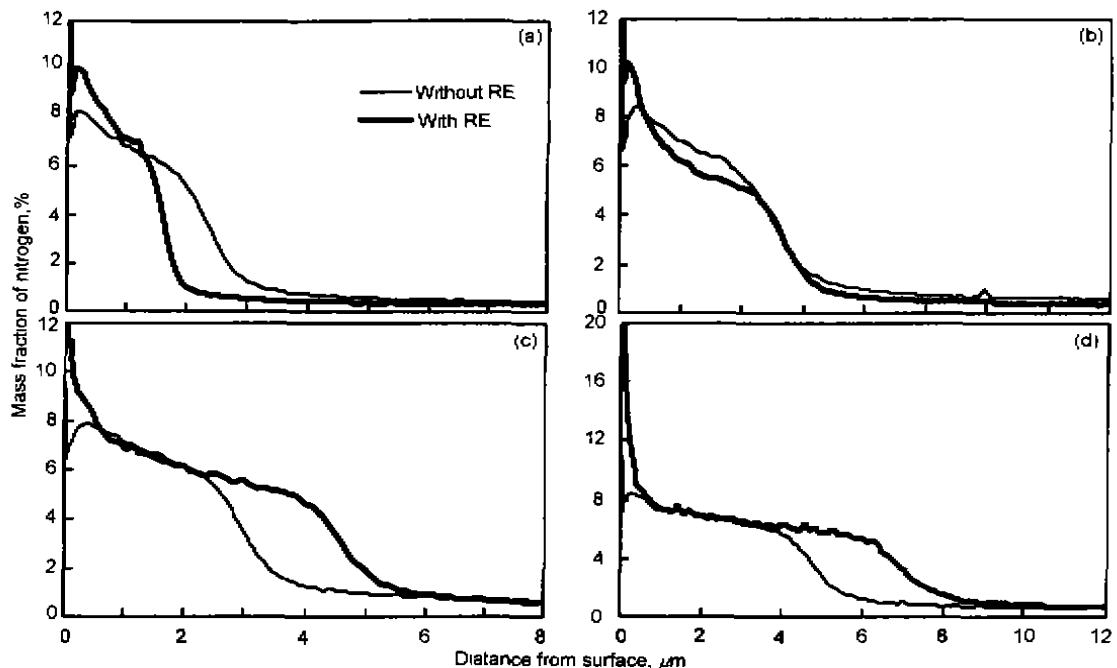


图 1 En40B 钢在 520 °C 经 2—24 h 常规离子渗氮和稀土离子渗氮后表层中氮分布测量结果

Fig.1 Nitrogen profiles in surface layer of steel En40B plasma nitrided at 520 °C for 2 h (a), 4 h (b), 7 h (c) and 24 h (d) with and without RE

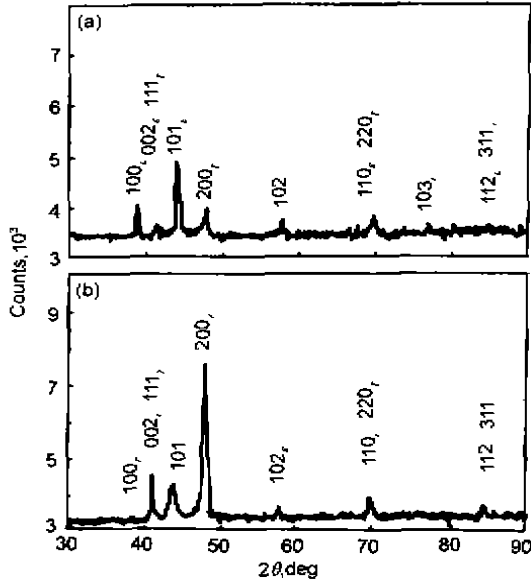


图 2 En40B 钢在 520 ℃ 经 2 和 24 h 离子渗氮后表面层的 X 射线衍射图
 Fig.2 X-ray diffraction patterns of the surface layer of steel En40B plasma nitrided at 520 ℃ for 2 h (a) and 24 h (b)

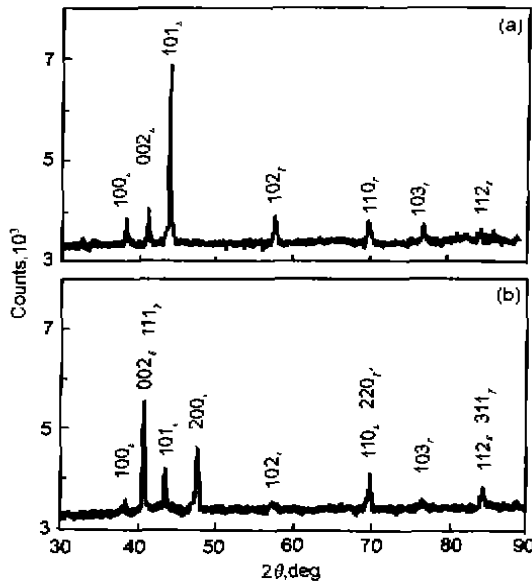


图 3 En40B 钢在 520 ℃ 经 2 和 24 h 稀土离子渗氮后表面层的 X 射线衍射图
 Fig.3 X-ray diffraction patterns of the surface layer of steel En40B plasma RE nitrided at 520 ℃ for 2 h (a) and 24 h (b)

衍射线几乎没有出现，化合物层主要以 ε-Fe₂₋₃N 相为主。当渗氮时间为 24 h 时，无稀土添加的几乎观察不到 100_c 衍射峰，化合物层主要以 γ'-Fe₄N 相为主（见图 2b）；而经稀土离子渗氮后的 100_c 衍射峰依然存在，化合物层仍然由 ε-Fe₂₋₃N 和 γ'-Fe₄N 两相组成，如图 3b 所示。

2.3 稀土元素对渗氮组织的影响

稀土元素的添加对常规脉冲离子渗氮的金相组织也有了良好的改善，渗氮温度越高，其作用越明显。图 4 给出了 En40B 钢在 560 ℃ 经 4 h 有无稀土添加时脉冲离子渗氮后的金相组织。可见，无稀土添加所获得的渗层组织较为粗大（见图 4a），稀土离子渗氮后化合物层较厚且致密，扩散层组织弥散细小（见图 4b）。进一步证实了稀土元素的对脉冲离子渗氮过程同样具有催化和微合金化作用。

2.4 稀土元素在 ε-Fe₂₋₃N 和 γ'-Fe₄N 相中的扩散规律

En40B 钢在 520 ℃ 气压为 400 Pa 的 25N₂-75H₂ 的混合气中，经 2—24 h 稀土离子渗氮后化合物层中稀土元素 La 分布的检测结果显示于图 5。由图可见，La 原子确实能够扩散进入 ε-Fe₂₋₃N 和 γ'-Fe₄N 相中，并且在其中具有较高的溶解度，如经 24 h 扩渗后表面的 La 浓度可以超过 1.6。结合氮浓度分布的测定结果，利用 ε-Fe₂₋₃N 相中含氮量与晶格常数的关系曲线^[9]，可以间接获得渗入的 La 对点阵常数的影响。以 2 h 渗氮为例，常

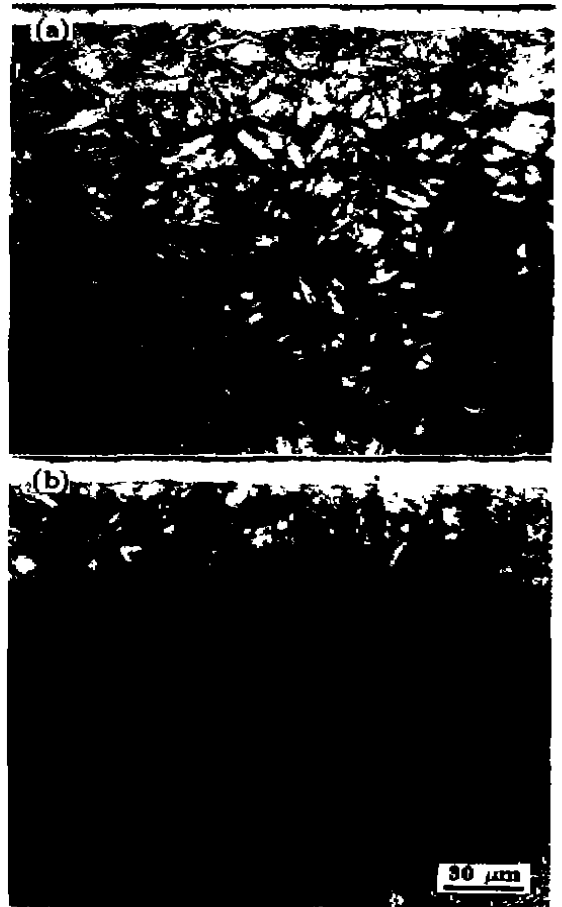


图 4 En40B 钢在 560 ℃ 经 4 h 离子渗氮后的金相组织
 Fig.4 Microstructure of surface layer of steel En40B plasma nitrided at 560 ℃ for 4 h
 (a) without RE (b) with RE

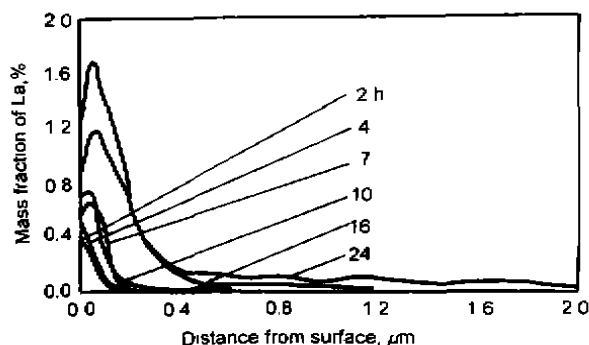


图5 En40B 钢在 520 °C 经 2—24 h 稀土离子渗氮后化合物层中 La 分布的检测结果

Fig.5 La concentration profiles in compound layer of steel En40B plasma RE nitrided at 520 °C for 2—24 h

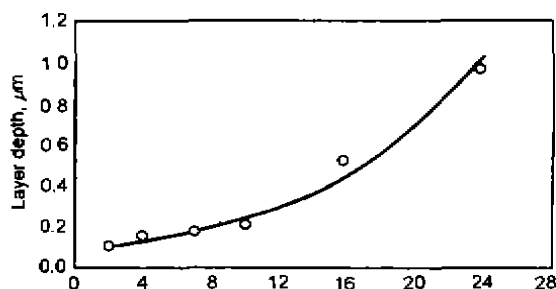


图6 En40B 钢在 520 °C 经 2—24 h 稀土离子渗氮后 La 在化合物层中的扩散深度

Fig.6 La diffusion depth (δ_{La} , μm) in compound layer of steel En40B plasma RE nitrided at 520 °C for 2—24 h, showing $\delta_{La} = 0.08e^{0.106t}$

规的和稀土离子渗氮的表面氮浓度分别为 10.1 和 8.15, 因此对应的 ϵ 相的 α 轴为 2.662 和 2.687, 提高 0.94%。此外, 表面 La 浓度及其扩散深度均随扩散时间延长而增加。由为了研究 La 在 ϵ 和 γ' 相中扩散的动力学规律, 在 La 浓度分布曲线上取 La 含量 0.05 所对应的离表面距离为其扩散深度, 从而得到了 La 在化合物层中扩散深度随时间变化的动力学曲线, 如图 6 所示。可见, 在 2—24 h 范围内, La 原子在 ϵ 和 γ' 相中的扩散规律与间隙原子(如碳、氮等)的扩散不同, 即随时间延长, 其扩散速率并不减小, 而是逐渐增加。这一扩散规律类似于提高温度对间隙原子扩散的作用。对图 6 的实验数据进行回归, 得出 La 原子在白亮层中的扩散规律如下

$$\delta_{La} = 0.08e^{0.106t} \quad (1)$$

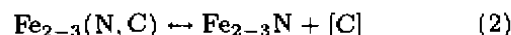
式中, δ_{La} 为 La 原子的扩散深度, μm ; t 为 La 原子的扩散时间, h。

由式 (1) 可见, 稀土离子渗氮过程中 (2—24 h) La 原子在化合物层中的扩散近似遵循指数规律。

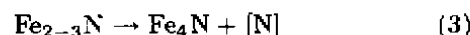
3 讨论

3.1 常规离子渗氮层形成

本实验采用的氮氢比例为 $N_2/H_2=1/3$, 钢的碳含量 (质量分数, %, 下同) 为 0.25 (γ' - Fe_4N 相固溶碳量 $<0.2^{[10]}$), 具备了辉光放电开始表面优先形成 ϵ - $Fe_{2-3}(N, C)$ 的条件。随着氮原子不断渗入表面, ϵ 相中不断分解出活性碳原子 [C] 向等离子体区中扩散 (脱碳), 即



上述反应进行有利于 $Fe_{2-3}N$ 不断分解出活性氮原子 [N] 扩散进入基体和析出 γ' 相。即



由此在表面形成了 ($\epsilon + \gamma'$) 双相。持续上述过程, 使得化合物层中 γ' 相比比例不断增加; 当脱碳过程进行得较充分时, 白亮层中 ϵ 相比比例达到最小, 如图 2b 所示。

3.2 稀土离子渗氮层形成

稀土离子渗氮过程中, 较 Fe 原子半径大 40% 的 La 渗入后必然在表面产生较大的晶格畸变, 伴随着氮的渗入和脱碳过程的进行, 在表面将形成一个高的氮和碳浓度区, 有利于 $Fe_{2-3}(N, C)$ 的形成。

此外, 一方面, La 的渗入减缓了表面较高浓度的碳向等离子体区中的扩散进程 (减缓了反应 (2) 的进行), 即推迟了 γ' 相的形成 (见图 3a)。另一方面, 随时间的延长, 表面 La 不断增加, 表面氮浓度随之提高, 即使经过 24 h 渗氮, 表面仍存在 ($\epsilon + \gamma'$) 双相 (见图 3b)。由于氮在 ϵ - $Fe_{2-3}N$ 相中的扩散系数^[11] 较其在 γ' - Fe_4N 相中的小^[12], 因此在较短的时间 (如 2 h) 稀土离子渗氮的化合物层厚度较常规离子渗氮的小 (如图 1a 所示)。随着时间的延长 (如 2 h), 化合物层中 γ' 相比比例逐渐增加。渗氮表面由于离子轰击作用产生的缺陷不断增加, 有利于 La 进一步向 γ' 相中扩散并在其中产生相应的晶格畸变。上述作用也必然导致氮在 γ' 相中的扩散系数增大, 因此促进了化合物层的生长。由此可以很好地解释渗氮时间超过 4 h 后, 稀土离子渗氮能够获得较厚的化合物层。

3.3 La 扩散规律

首先, 随着渗氮时间的延长, 离子轰击带来的缺陷密度不断提高, 使除晶界以外 La 的扩散通道进一步增加, 有利于其快速扩散。其次, 随着 La 的渗入, 表面 La 浓度不断增加, 化合物层中的晶格畸变和 La 浓度梯度随之增大, 确保了后续 La 的供给及其扩散驱动力, 有利于 La 向深层扩散。随着化合物层中 γ' - Fe_4N 的比例增加以及 La 不断通过 γ' 相扩散进入基体, 因此, 在 La 的扩散路径中, 原子排列致密度在下降, 使 La 在其中的扩散变得容易。由此可以解释式 (1) 所示的 2—24 h 范围内

La 原子在化合物层中的扩散深度随稀土离子渗氮时间的延长而按指数增长的规律。

4 结论

(1) 脉冲稀土离子渗氮过程中, 稀土元素 La 可以扩散进入 ϵ -Fe₂₋₃N 和 γ' -Fe₄N 相中。随时间延长, 表面 La 浓度增加, 其在化合物层中的扩散遵循指数规律。

(2) 脉冲稀土离子渗氮过程中, 表面氮浓度并不恒为常数。随时间延长, 表面氮浓度增加, 并且表面相结构由 2 h 的单一 ϵ -Fe₂₋₃N 相逐渐转变为 ϵ -Fe₂₋₃N 和 γ' -Fe₄N 双相。

(3) 当脉冲稀土离子渗氮时间小于 4 h 时, 稀土元素 La 对化合物层增长的催渗效果并未显现。但时间超过 4 h 后, 化合物层的生长被明显加速。与无稀土添加比较, 经 7 h 脉冲稀土离子渗氮后化合物层被增加 45%。

参考文献

[1] Wei Y D, Liu Z R, Wang C Y, Fan A L, Cheng J M. *Acta Metall Sin*, 1983; B19: 197

(韦永德, 刘志儒, 王春义, 范爱龄, 程建民. 金属学报, 1983; B19: 197)

[2] Wang C G, Wang S Q, Wang L Z. *Heat Treat Met*, 1991; (3): 12

(王成国, 王世清, 王立泽. 金属热处理, 1991, (3): 12)

[3] Liu Z R, Zhu F Y, Cui Y X, Shan Y X. *J Rare Earths*, 1993; 11: 196

[4] Zhu Y N, Wei F M, Xia F X. *Heat Treat Met*, 1994; (1): 3

(朱雅年, 魏馥铭, 夏复兴. 金属热处理, 1994; (1): 3)

[5] Zhu F Y, Cai C H, Meng Q C, Yan M F, Liu Z R. *J Rare Earths*, 1996; 14: 154

[6] Bell T, Liu Z W, Yan M F, Sun Y. *Mater Prot*, 1999; 32: 1

[7] Sun Y, Li X, Bell T. *Surf Eng*, 1999; 15: 49

[8] Xia L F, Yan M F. *Acta Metall Sin*, 1989; B25: 18

[9] Inokuti Y. *Metall Trans*, 1975; A6: 773

[10] Klumper-Westkamp H, Hoffmann F, Mayr P, Edenhofer B. *Heat Treat Met*, 1992; 4: 112

[11] Wang F X. *The Physics of Metals*. Beijing: Mechanical Industrial Press, 1981: 163

(汪复兴. 金属物理. 北京: 机械工业出版社, 1981: 163)

[12] Marcinik A. *Proc 4th Int Conf on Heat Treatment of Materials*, Vol I, Berlin, West Germany, 1985: 591