

基于 EET 理论的离子氮化层性能研究

冯涛^{1,2}, 冯雅³, 段琼¹, 孙永兴¹

(1. 中国石油大学(华东) 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266580; 2. 哈尔滨工业大学 先进焊接与连接国家重点实验室, 哈尔滨 150001; 3. 青岛双星装备制造有限公司, 山东 青岛 266400)

摘要: **目的** 分析离子渗氮层中 Fe-N 金属间化合物的价电子结构与渗层性能之间的关系。**方法** 以 45 号钢为研究对象, 测试 45 号钢离子渗氮后的硬度、渗层厚度、物相组成、摩擦磨损性能、耐腐蚀性和力学性能。根据 XRD 测试结果, 应用 EET 理论, 对渗层中的 Fe-N 金属间化合物相的价电子结构、键能、结合能等进行计算, 并分析性能与 Fe-N 金属间化合物价电子结构之间的关系。**结果** 渗氮温度为 520 °C、氮氢流量比为 3 : 1 时, 渗层的硬度以及耐磨、耐腐蚀性均最高, 但渗层的脆性最高, 其冲击吸收功下降至母材的 26%。计算结果表明, α -Fe、Fe₄N、Fe₃N 和 Fe₂N 的共价电子密度计算值分别为 299.13、367.68、416.45、458.78 nm⁻³, 晶体的平均键合能分别为 412.65、444.02、472.48、486.61 kJ/mol, 晶格电子密度的计算值分别为 133.36、108.58、84.72、81.74 nm⁻³, 晶体的塑性因子分别为 76.20、14.75、3.66、3.65。**结论** ϵ 相对渗层的塑韧性影响最大, 适当降低离子渗氮温度以及氮氢流量比, 能够有效减少 ϵ 的含量, 以改善渗氮件塑性差的问题。

关键词: 45 钢; 离子渗氮; 经典电子理论; 价电子结构; Fe-N 金属间化合物

中图分类号: TG156.8; TB161 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)06-0298-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.06.034

Study on Properties of Ionic Nitriding Layer Based on EET Theory

FENG Tao^{1,2}, FENG Ya³, DUAN Qiong¹, SUN Yong-xing¹

(1. College of Material Science and Technology, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

3. Qingdao Doublestar Equipment Manufacturing Co., Ltd, Qingdao 266400, China)

ABSTRACT: This study aims to analyze the relationship between the valence electron structure of Fe-N intermetallic compounds in ionic nitriding layers and the performance of the layer. The 45 steel was used as the research object and the hardness, thickness of nitrided layer, phase composition, friction and wear properties, corrosion resistance, and mechanical properties were tested after ion nitriding. Based on the XRD results and EET theory, the valence electron structure, bond energy and bond energy of Fe-N intermetallic compound phase in the infiltrated layer were calculated, and the relationship of properties and valence electron structure were analyzed. The experimental results show that when the nitriding temperature was 520 °C and the nitrogen hydrogen flow ratio was 3 : 1, the hardness, wear resistance and corrosion resistance of the nitrided layer were highest, but the

收稿日期: 2020-05-18; 修订日期: 2020-10-19

Received: 2020-05-18; Revised: 2020-10-19

基金项目: 先进焊接与连接国家重点实验室基金资助项目 (AWJ-21M06)

Fund: Supported by State Key Lab of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology (AWJ-21M06)

作者简介: 冯涛 (1978—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为特种材料的焊接及材料的表面改性。邮箱: ft_210750@163.com

Biography: FENG Tao (1978—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: materials welding and surface modification. E-mail: ft_210750@163.com

引文格式: 冯涛, 冯雅, 段琼, 等. 基于 EET 理论的离子氮化层性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(6): 298-305.

FENG Tao, FENG Ya, DUAN Qiong, et al. Study on properties of ionic nitriding layer based on EET theory[J]. Surface technology, 2021, 50(6): 298-305.

brittleness was also the highest, and the impact absorption energy was reduced to 26% of the base metal. The calculation results indicated that covalent electron density of α -Fe, Fe_4N , Fe_3N and Fe_2N were 299.13, 367.68, 416.45, 458.78 nm^{-3} , crystal aerge bonding energies were 412.65, 444.02, 472.48, 486.61 kJ/mol. Covalent electron density of α -Fe, Fe_4N , Fe_3N and Fe_2N were 133.36, 108.58, 84.72, 81.74 nm^{-3} , crystal plasticity factor were 76.20, 14.75, 3.66, 3.65. Under the experimental conditions, the ϵ has the greatest influence on the plastic toughness of the nitrided layer, the content of ϵ phase could be effectively reduced by properly reducing the plasma nitriding temperature and nitrogen hydrogen flow ratio to improve the mechanical properties of nitriding parts.

KEY WORDS: 45 steel; ion nitriding; EET; valence electron structure; Fe-N intermetallic compound

离子渗氮是一种经济有效的提高材料使用性能的技术,在高速电场中,氮的正离子和工件发生碰撞,在工件表面形成一层致密的渗氮层^[1-2]。该渗层具有硬度高、耐摩擦磨损、耐蚀等优点,但同时渗氮层的脆性较大,这也是阻碍渗氮工艺更广泛应用的一个致命因素^[3-6]。

渗层的性能取决于渗层的组织及结构。前人的研究表明^[7-9],渗氮层主要由 α -Fe、 γ' - Fe_4N 和 ϵ - $\text{Fe}_{2.3}\text{N}$ 组成,白亮层主要由 ϵ 相和 γ' 相组成,扩散层具有一定的强度和韧性,主要由 $\alpha+\gamma'$ 相及 α 相组成。 α 和 γ' 相具有良好的韧性, ϵ 相韧性较差。这些相的形成主要依靠原子间价电子的作用。而物质的原子构成、电子构成以及化学键构成决定了它们的物理化学性质^[10-11]。

“固体与分子经验电子理论”(EET 理论)以共价键理论、能带理论、电子浓度理论等为根据,用以分析晶体和分子结构^[12-14]。本文以 45 钢离子渗氮为出发点,通过 EET 理论研究离子渗氮后相组成与性能之间的关系,以揭示渗氮的微观机制以及氮原子影响渗透层微观组织结构和性能的物理本质。

1 试验材料及方法

采用控制变量法对 45 钢进行表面离子渗氮,固定渗氮电压 820 V,保温 4 h,其他渗氮参数见表 1。

表 1 离子渗氮工艺参数
Tab.1 Plasma nitriding process parameters

| Sample | Nitriding temperature/℃ | Gas flow ratio (N ₂ : H ₂) |
|--------|-------------------------|---|
| 1# | 480 | 1 : 3 |
| 2# | 520 | 1 : 3 |
| 3# | 480 | 3 : 1 |
| 4# | 520 | 3 : 1 |

渗氮后对试样进行表面硬度、渗层深度、耐磨性及耐蚀性测试。利用 Diamond 软件得到化合物的晶体结构图;利用 FindIt 软件计算化合物的单胞体积、晶格参数、晶格类型和原子空间坐标等晶体结构信息;利用 ACE 计算软件及 EET 中的 BLD 方法计算

每种化合物的试验键距及等同键数,得到该化合物的价电子结构,计算每种化合物的晶体结合能,分析晶胞结构对材料硬度、脆性、耐磨性、耐蚀性的影响。

2 结果及分析

2.1 渗层硬度分析

表 2 为离子渗氮后不同试样的表面硬度值,0# 为未渗氮 45 钢试样。由表 2 可见,经离子渗氮后,试样表面硬度提高了 3.1~3.7 倍,表面硬度最高的为 4# 试样。工艺参数对渗层显微硬度的变化见图 1。

表 2 渗氮层的表面硬度
Tab.2 Surface hardness of nitrided layer

| Sample | 0# | 1# | 2# | 3# | 4# |
|-----------------------------------|-----|-----|------|------|------|
| Microhardness(HV _{0.1}) | 220 | 672 | 713 | 695 | 816 |
| Nitriding layer thickness/mm | | 0.4 | 0.45 | 0.35 | 0.42 |

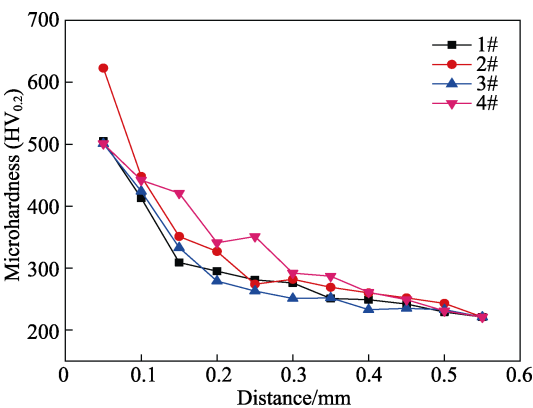


图 1 渗氮层显微硬度变化曲线
Fig.1 Hardness curve of nitrided layer

根据 GB/T 11354—2005《钢铁零件渗氮层深度测定标准》,可得出不同工艺下的渗层厚度,也列于表 2。可见氮氢比为 1 : 3 的 1#、2# 试样的渗层厚度比氮氢比为 3 : 1 的 3#、4# 试样大。合适的氮氢比可以降低 N_2 的离解能,延长活性 N 原子的存在时间,增强氮化效果^[15]。提高温度有利于增加渗氮层的厚度,温度越高,元素扩散系数越大,更利于活性原子渗入试样^[16]。

2.2 物相分析

图 2 为不同参数下试样的 XRD 衍射图谱。由图 2 可见, 45 钢试样的 XRD 图谱为单一的 α -Fe 衍射峰。渗氮后的四组试样的衍射峰, 主要为 ϵ -Fe_{2.3}N 和 γ' -Fe₄N。根据 XRD 衍射结果, 计算得到不同工艺下相组成物的体积百分比, 见表 3。在本试验条件下, 当氮氢比一致时, 温度为 520 °C 时的 ϵ -Fe_{2.3}N 的含量较高; 当渗氮温度相同时, 氮氢流量比为 1:3 时的 γ' -Fe₄N 的含量最高。

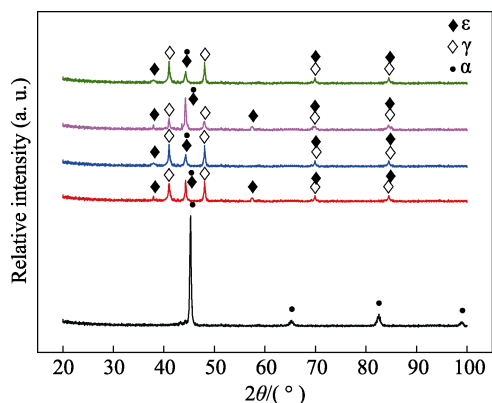


图 2 不同工艺参数试样的 XRD 衍射图谱

Fig.2 X-ray diffraction pattern of samples under different process parameters

表 3 不同工艺下相组成体积百分比

Tab.3 Phase volume percentage in different parameters %

| Sample | α -Fe | γ' -Fe ₄ N | ϵ -Fe _{2.3} N |
|--------|--------------|------------------------------|---------------------------------|
| 1# | 7.3 | 78.1 | 14.6 |
| 2# | 5.8 | 66.0 | 28.2 |
| 3# | 7.1 | 75.2 | 17.7 |
| 4# | 5.5 | 60.2 | 34.3 |

渗氮后, α 相衍射峰发生了略微的左移以及宽化。这是因为试样经渗氮后, N 原子溶入 α 相会导致晶格点阵畸变, 使晶面间距增大, 晶格常数变大, 从而使衍射峰变宽^[17-20]。

2.3 耐磨性分析

不同工艺下离子渗氮试样的摩擦磨损数据见表 4。由表 4 可见, 经离子渗氮后, 试样的失重和平均

表 4 摩擦磨损试验数据

Tab.4 Data of friction and wear test

| Sample | Friction loss/g | Average friction coefficient | Wear rate/ ($\times 10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) |
|--------|-----------------|------------------------------|---|
| 0# | 0.0080 | 0.587 | 2.0189 |
| 1# | 0.0042 | 0.480 | 1.1600 |
| 2# | 0.0028 | 0.397 | 0.6186 |
| 3# | 0.0032 | 0.428 | 0.8052 |
| 4# | 0.0018 | 0.343 | 0.4579 |

摩擦系数较基体都下降, 四组渗氮试样的平均摩擦系数为原始试样的 58%~82%。在本试验条件下, 当渗氮温度相同时, 氮氢比为 3:1 的试样平均摩擦系数更低, 耐磨性更好; 氮氢比相同时, 渗氮温度更高的试样耐磨性更好。

2.4 耐蚀性分析

盐雾腐蚀试验结果见表 5。由表 5 可见, 渗氮后, 试样的腐蚀速率比基体小, 为基体的 40.4%~67.4%。在本试验条件下, 渗氮温度相同时, 氮氢比越高, 耐蚀性越好; 而氮氢比相同时, 渗氮温度越高, 耐蚀性越好。

表 5 盐雾试验结果

Tab.5 Salt spray test results

| Sample | Corrosion loss/g | Corrosion rate ($\times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) |
|--------|------------------|---|
| 0# | 0.0322 | 0.4472 |
| 1# | 0.0217 | 0.3014 |
| 2# | 0.0174 | 0.2417 |
| 3# | 0.0188 | 0.2611 |
| 4# | 0.0130 | 0.1806 |

2.5 力学性能分析

对母材和渗氮试样进行拉伸试验后, 得到各组试样的断面收缩率 Ψ 和伸长率 δ , 见表 6。由表 6 可见, 经离子渗氮处理的试样, 其断面收缩率为母材的 3.4%~36%, 延伸率为母材的 2.4%~52%。这说明渗氮后, 试样的塑性均有所下降^[21]。在本试验条件下, 1# 试样的塑性最好。

表 6 各组试样的断面收缩率 Ψ 和伸长率 δ

Tab.6 Section shrinkage and elongation of samples

| Sample | $\Psi/\%$ | $\delta/\%$ |
|--------|-----------|-------------|
| 0# | 41.12 | 24.7 |
| 1# | 14.78 | 12.9 |
| 2# | 2.69 | 2.4 |
| 3# | 5.27 | 5.9 |
| 4# | 1.4 | 0.59 |

对母材和渗氮试样进行冲击性能测试, 结果见表 7。冲击吸收功数值越大, 材料的抗冲击能力越强, 发生脆性断裂的可能性越小^[22]。渗氮后, 试样的冲击功下降为母材的 26%~35%。

表 7 各组试样的冲击吸收功

Tab.7 Impact absorbed energy of samples

| Sample | 0# | 1# | 2# | 3# | 4# |
|----------------|------|-----|-----|-----|-----|
| A_k/J | 15.0 | 5.3 | 4.2 | 5.0 | 3.9 |

3 Fe-N 系各相价电子结构计算

3.1 价电子结构计算

根据 XRD 测试结果, 渗层以 Fe_4N 、 Fe_3N 和 Fe_2N 为主。其中 Fe_4N 为立方晶体结构, 空间群为 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (No.221), Fe 原子处于点阵的 8 个顶点 (a 位置) 和 6 个面心位置 (c 位置), N 原子处于立方点阵的体心 (b 位置), 单胞含有 4 个 Fe 原子和 1 个 N 原子。晶格常数 $a=b=c=0.380\text{ nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, 单胞体积 $V=0.0547\text{ nm}^3$ 。 Fe_3N 为三方晶系, 空间群为 P312 (No.149), 每个晶胞中含 6 个占据 l 位置的 Fe 原子、1 个占据 e 位置的 N 原子和 1 个占据 d 位置的 N 原

子, 即 Fe_3N 单胞含有 6 个 Fe 原子和 2 个 N 原子。晶格常数 $a=b=0.472\text{ nm}$, $c=0.439\text{ nm}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, 单胞体积 $V=0.0846\text{ nm}^3$ 。 Fe_2N 为三方晶系, 空间群为 P312 (No.149), 每个晶胞中含有 6 个占据 l 位置的 Fe 原子、1 个占据 e 位置的 N 原子、1 个占据 d 位置的 N 原子和 1 个占据 a 位置的 N 原子, 即单胞含有 6 个 Fe 原子和 3 个 N 原子。晶格常数 $a=b=0.479\text{ nm}$, $c=0.442\text{ nm}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, 单胞体积 $V=0.0877\text{ nm}^3$ 。三种金属间化合物的晶体结构见图 3, 晶胞中原子的等效位置及坐标参数见表 8。

Fe-N 各相的实验键距 $\bar{D}(n_a)$ 及等同键数 I_a 见表 9—11。 σ 表示原子杂阶; C_h 和 C_t 表示 σ 杂阶 h 态和 t 态的成分; n_T 为 σ 杂阶时的总价电子数; n_c 为共价

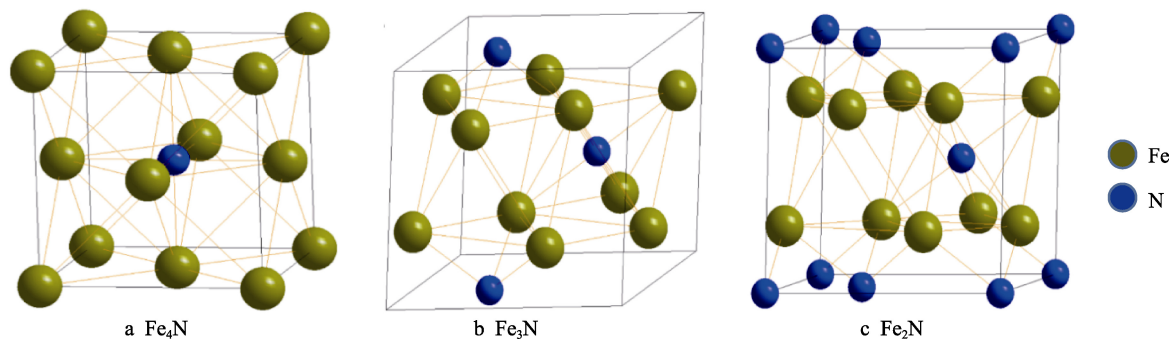


图 3 三种金属间化合物的晶体结构
Fig.3 Crystal structure of the three intermetallic compounds

表 8 晶胞中原子的等效位置及坐标参数
Tab.8 Equivalent position and coordinate parameters of atoms in crystal cells

| Crystal cell | Atom | # | Site | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> |
|-----------------------|------|---|------|----------|----------|----------|
| Fe_4N | Fe | 1 | 1 a | 0 | 0 | 0 |
| | Fe | 2 | 3 c | 0 | 0.5 | 0.5 |
| | N | 1 | 1 b | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| Fe_3N | Fe | 1 | 6 l | 0 | 0.6667 | 0.25 |
| | N | 1 | 1 e | 0.6667 | 0.3333 | 0 |
| | N | 2 | 1 d | 0.3333 | 0.6667 | 0.5 |
| Fe_2N | Fe | 1 | 6 l | 0 | 0.6667 | 0.25 |
| | N | 1 | 1 e | 0.6667 | 0.3330 | 0 |
| | N | 2 | 1 d | 0.3333 | 0.6667 | 0.5 |
| | N | 3 | 1 a | 0 | 0 | 0 |

表 9 Fe_4N 价电子结构
Tab.9 Valence electron structure of Fe_4N

| Atom | σ | n_{T} | C_{h} | C_{t} | n_{c} | n_{l} | $m^{3\text{d}}/\mu_{\text{B}}$ | $R(\text{l})/\text{nm}$ |
|----------|-------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------------------------|-------------------------|
| Fe | 9 | 5.258 | 0.258 | 0.741 | 3.774 | 1.483 | 2.225 | 1.105 |
| N | 1 | 5 | 0 | 1 | 5 | 0 | / | 0.7 |
| α | Bond | | I_{α} | | n_{α} | | $\bar{D}(n_{\alpha})/\text{nm}$ | $\Delta D/\text{nm}$ |
| 1 | 3c-Fe—1b-N | | 12 | | 0.762 330 | | 0.188 96 | 0.000 79 |
| 2 | 3c-Fe—3c-Fe | | 24 | | 0.222 224 | | 0.267 56 | 0.000 79 |
| 3 | 3c-Fe—1a-Fe | | 24 | | 0.222 224 | | 0.267 56 | 0.000 79 |
| 4 | 1a-Fe—1b-N | | 16 | | 0.008 427 | | 0.327 87 | 0.000 79 |
| 5 | 1a-Fe—1a-Fe | | 6 | | 0.006 044 | | 0.378 71 | 0.000 79 |
| 6 | 1b-N—1b-N | | 6 | | 0.000 434 | | 0.378 71 | 0.000 79 |
| 7 | 3c-Fe—3c-Fe | | 18 | | 0.006 044 | | 0.378 71 | 0.000 79 |

表 10 Fe₃N 价电子结构
Tab.10 Valence electron structure of Fe₃N

| Atom | σ | n_T | C_h | C_t | n_c | n_l | m^{3d}/μ_B | $R(l)/nm$ |
|----------|-------------|-------|------------|------------|-------|------------------------|----------------|---------------|
| Fe | 11 | 5.402 | 0.402 | 0.597 | 4.207 | 1.195 | 1.792 | 1.705 |
| N | 4 | 5 | 0 | 1 | 5 | 0 | / | 0.82 |
| α | Bond | | I_α | n_α | | $\bar{D}(n_\alpha)/nm$ | | $\Delta D/nm$ |
| 1 | 6l-Fe—1e-N | | 12 | 0.950 323 | | 0.191 08 | | 0.000 57 |
| 2 | 6l-Fe—1d-N | | 12 | 0.950 323 | | 0.191 08 | | 0.000 57 |
| 3 | 6l-Fe—6l-Fe | | 36 | 0.170 979 | | 0.269 48 | | 0.000 57 |
| 4 | 6l-Fe—6l-Fe | | 36 | 0.160 501 | | 0.271 43 | | 0.000 57 |
| 5 | 1e-N—6l-Fe | | 12 | 0.009 788 | | 0.332 17 | | 0.000 57 |
| 6 | 6l-Fe—1d-N | | 12 | 0.009 788 | | 0.332 17 | | 0.000 57 |
| 7 | 1d-N—1e-N | | 12 | 0.002 473 | | 0.349 08 | | 0.000 57 |
| 8 | 6l-Fe—1e-N | | 12 | 0.003 433 | | 0.364 48 | | 0.000 57 |
| 9 | 1d-N—6l-Fe | | 12 | 0.003 433 | | 0.364 48 | | 0.000 57 |
| 10 | 6l-Fe—6l-Fe | | 36 | 0.004 345 | | 0.382 72 | | 0.000 57 |

表 11 Fe₂N 价电子结构
Tab.11 Valence electron structure of Fe₂N

| Atom | σ | n_{T} | C_{h} | C_{t} | n_{c} | n_{l} | $m^{3\text{d}}/\mu_{\text{B}}$ | $R(\text{l})/\text{nm}$ |
|------|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------------------|-------------------------|
| Fe | 11 | 5.402 | 0.402 | 0.597 | 4.207 | 1.195 | 1.792 | 1.705 |
| N | 3 | 5 | 0.817 | 0.198 | 5 | 0 | / | 0.797 |

| α | Bond | I_{α} | n_{α} | $\bar{D}(n_{\alpha})/\text{nm}$ | $\Delta D/\text{nm}$ |
|----------|-------------|--------------|--------------|---------------------------------|----------------------|
| 1 | 1a-N—6l-Fe | 12 | 0.804 828 | 0.193 94 | 0.000 02 |
| 2 | 6l-Fe—1e-N | 12 | 0.804 828 | 0.193 94 | 0.000 02 |
| 3 | 6l-Fe—1d-N | 12 | 0.804 828 | 0.193 94 | 0.000 02 |
| 4 | 6l-Fe—6l-Fe | 36 | 0.155 208 | 0.272 47 | 0.000 02 |
| 5 | 6l-Fe—6l-Fe | 36 | 0.138 060 | 0.276 08 | 0.000 02 |
| 6 | 1a-N—1e-N | 6 | 0.022 779 | 0.276 08 | 0.000 02 |
| 7 | 6l-Fe—1d-N | 12 | 0.007 676 | 0.337 40 | 0.000 02 |
| 8 | 6l-Fe—1e-N | 12 | 0.007 676 | 0.337 40 | 0.000 02 |
| 9 | 6l-Fe—1a-N | 12 | 0.007 565 | 0.337 85 | 0.000 02 |
| 10 | 1e-N—1d-N | 8 | 0.001 842 | 0.353 63 | 0.000 02 |
| 11 | 1d-N—1a-N | 12 | 0.001 841 | 0.353 64 | 0.000 02 |
| 12 | 1a-N—1d-N | 12 | 0.001 822 | 0.353 96 | 0.000 02 |
| 13 | 1e-N—1d-N | 4 | 0.001 804 | 0.354 28 | 0.000 02 |
| 14 | 1a-N—6l-Fe | 12 | 0.002 863 | 0.367 81 | 0.000 02 |
| 15 | 6l-Fe—1e-N | 12 | 0.002 863 | 0.367 81 | 0.000 02 |
| 16 | 1d-N—6l-Fe | 12 | 0.002 863 | 0.367 81 | 0.000 02 |
| 17 | 6l-Fe—6l-Fe | 36 | 0.003 674 | 0.387 90 | 0.000 02 |

电子； n_l 为晶格电子数； $R(l)$ 为原子单键半径； α 键为晶体中任意一条不可忽略的共价键； ΔD 为 α 键的实验键距与理论键距之差的绝对值； n_α 为 α 键上的共价电子数； m^{3d} 为原子磁矩。

3.2 价电子结构对性能的影响

3.2.1 价电子结构对硬度的影响

硬度代表材料局部抵抗硬物压入其表面的能力^[12]。硬度越高，材料应对压入变形的抗力就越大，材料更难发生形变。晶体形变时，其组成原子偏离平衡位置发生位移，原子间的连接键被打破。共价电子

对越多，原子的键合能就越强，原子越难发生位移，材料抵抗压入变形的能力更强，材料的硬度更高^[23]。以单位体积晶胞内的共价电子数的“共价电子密度”^[24]来表征化合物的硬度，其表达式如下：

$$\rho_V^c = \frac{\sum n_{c, \text{cell}}}{V_{\text{cell}}} \quad (1)$$

式中， $\sum n_{c, \text{cell}}$ 指单个晶胞包含原子的共价电子总数， V_{cell} 表示单个晶胞的体积。由式(1)计算得出 α -Fe、Fe₄N、Fe₃N、Fe₂N 晶体的共价电子密度见表 12。

表 12 晶体的共价电子密度
Tab.12 Covalent electron density of crystals

| Phase | $\alpha\text{-Fe}$ | Fe_4N | Fe_3N | Fe_2N |
|---------------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| ρ_V^c/nm^{-3} | 299.13 | 367.68 | 416.45 | 458.78 |

由表 12 可见, 三种 Fe-N 化合物的共价电子密度均高于 $\alpha\text{-Fe}$, 即 Fe_4N 、 Fe_3N 、 Fe_2N 三种晶体的硬度均高于 $\alpha\text{-Fe}$, 且 Fe_3N 和 Fe_2N 的硬度高于 Fe_4N 。本文试验中测得渗氮试样的表面硬度均高于母材, 且当渗氮温度为 520 $^{\circ}\text{C}$ 时, $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ 含量最高, 硬度最大。

3.2.2 价电子结构对耐磨性的影响

晶体的原子之间键合能越高, 晶体分解越不容易, 材料在外力的作用下也就越难脱落, 晶体更容易保持系统内部稳定。以原子之间的平均键合能 \bar{E} 反映晶体的耐磨性, 其表达式如下:

$$\bar{E} = \frac{\sum(E_a \cdot I_a)}{(N_u + N_v)} \tag{2}$$

式中, E_a 为晶体单胞中键的键能, I_a 为键的等同键数, N_u 和 N_v 分别指晶体单胞的组成原子 u 、 v 的数目。 \bar{E} 值越高, 表示晶体的耐磨性越好。由式(2)计算得出 $\alpha\text{-Fe}$ 、 Fe_4N 、 Fe_3N 和 Fe_2N 的原子平均键合能见表 13。

表 13 晶体的原子平均键合能
Tab.13 Average atomic bonding energy of crystals

| Phase | $\alpha\text{-Fe}$ | Fe_4N | Fe_3N | Fe_2N |
|---|--------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $\bar{E}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | 412.65 | 444.02 | 472.48 | 486.61 |

由表 13 可见, 三种 Fe-N 化合物的原子平均键合能均高于 $\alpha\text{-Fe}$, 即 Fe_4N 、 Fe_3N 、 Fe_2N 的耐磨性均优于 $\alpha\text{-Fe}$, 且 Fe_3N 和 Fe_2N 的耐磨性优于 Fe_4N 。渗氮后形成的 $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ 和 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 均有助于提高母材的耐磨性, 且 $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ 比 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 效果更好。本文试验中测得渗氮后试样的耐磨性均高于母材, 渗氮温度 520 $^{\circ}\text{C}$ 时, $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ 含量更高, 耐磨性也更好。

3.2.3 价电子结构对耐蚀性的影响

金属腐蚀时伴随着电子失去。材料中的自由电子越少, 失去电子的倾向更小, 材料的耐蚀性就更高。根据 EET 理论, 只有晶格电子为自由电子, 晶格电子的活动范围才会在 3 个及以上的原子形成的空间里^[25]。定义单位体积内的晶格电子数目为晶格电子密度 ρ_V^l , 以表征晶体的耐蚀性, 其表达式如下:

$$\rho_V^l = \frac{\sum n_{l,\text{cell}}}{V_{\text{cell}}} \tag{3}$$

式中, $\sum n_{l,\text{cell}}$ 为单个晶胞里所有原子的晶格电子总数, V_{cell} 指单个晶胞的体积。晶格电子密度值越小, 表示单位体积中自由电子更少, 材料耐蚀性更好。

由式(3)计算得出 $\alpha\text{-Fe}$ 、 Fe_4N 、 Fe_3N 和 Fe_2N 的晶格电子密度见表 14。由表 14 可见, 三种 Fe-N 化合物的晶格电子密度均小于 $\alpha\text{-Fe}$, 即 Fe_4N 、 Fe_3N 、 Fe_2N 的耐蚀性均优于 $\alpha\text{-Fe}$, 且 Fe_3N 和 Fe_2N 的耐蚀性优于 Fe_4N 。渗氮后的 $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ 和 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 相均有助于提高母材的耐蚀性, 且 $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ 比 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 效果更好。本文试验中测得渗氮试样的耐蚀性均好于母材, 渗氮温度 520 $^{\circ}\text{C}$ 时, $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ 含量更高, 耐蚀性更好。

表 14 晶体的晶格电子密度
Tab.14 Lattice electron density of crystals

| Phase | $\alpha\text{-Fe}$ | Fe_4N | Fe_3N | Fe_2N |
|---------------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| ρ_V^l/nm^{-3} | 133.36 | 108.58 | 84.72 | 81.74 |

3.2.4 价电子结构对脆性的影响

材料的脆性取决于晶体中原子间键的对称程度, 其包含结构对称和强度均匀程度。若键的强度分布不均匀, 当晶体受外力作用时, 很难发生连续均匀的塑性变形, 脆性增加。结构对称因子 \bar{I} 为键能最高键的等同键数 I_{Em} 与不可忽略键总数 $\sum I_a$ 之比, 其表达式如下:

$$\bar{I} = \frac{I_{\text{Em}}}{\sum I_a} \tag{4}$$

晶体中键合最弱的原子的总键合能与键合最强的原子的总键合能之比, 为原子键合强度对称性因子, 以 \bar{E} 表示。原子的总键合能 (E_{at}) 为晶体中其他原子与该原子形成的所有共价键键能之和^[26]。原子键合强度对称性因子 \bar{E} 的表达式为:

$$\bar{E} = \frac{E_{\text{at}}^{\min}}{E_{\text{at}}^{\max}} \tag{5}$$

此外, 晶格电子密度对塑性也有不可忽略的影响。由于电子活动范围广, 当晶体受外力作用时, 晶格电子可以游荡至连接键电子很少的位置, 促进薄弱区域的价电子结构更加均匀, 从而促进塑性变形的连续进行, 避免脆性断裂。为综合分析晶体的晶格电子密度、共价键结构对称性和强度对称性对塑性的影响, 采用三者之积并定义为塑性因子 S ^[24], 来表示晶体塑性与其价电子结构之间的关系。 S 值越大, 塑性越好; 反之, 脆性越大。塑性因子的数学表达式为:

$$S = \rho_V^l \cdot \bar{I} \cdot \bar{E} \tag{6}$$

式中, \bar{I} 为结构对称因子, \bar{E} 为强度均匀因子, ρ_V^l 为晶格电子密度。

Fe_4N 中 c 位置上的 Fe 原子有 2 条键能为 84.54 kJ/mol 的第一近邻 Fe—N 键, 12 条键能为 24.70 kJ/mol 的第二近邻 Fe—Fe 键, 6 条键能为 0.47 kJ/mol 的第四近邻 Fe—Fe 键, 因此 c 位置上的

Fe 原子的键合能为 468.30 kJ/mol; a 位置上的 Fe 原子有 12 条键能为 24.70 kJ/mol 的第二近邻 Fe—Fe 键, 8 条键能为 0.54 kJ/mol 的第三近邻 Fe—N 键, 6 条键能为 0.47 kJ/mol 的第四近邻 Fe—Fe 键, 因此 a 位置上的 Fe 原子的键合能为 303.54 kJ/mol; b 位置上的 N 原子共有 6 条键能为 84.54 kJ/mol 的第一近邻 Fe—N 键, 8 条键能为 0.54 kJ/mol 的第三近邻 Fe—N 键, 6 条键能为 0.02 kJ/mol 的第五近邻 N—N 键, 而 Fe₄N 晶胞中键上的 N 原子仅存在于 b 位置, 因此 Fe₄N 晶胞中 N 原子的键合能为 511.68 kJ/mol。

Fe₃N 中 l 位置上的 Fe 原子有 2 条键能为 99.19 kJ/mol 的第一近邻 Fe—N 键, 6 条键能为 19.65 kJ/mol 的第二近邻 Fe—Fe 键, 6 条键能为 18.32 kJ/mol 的第三近邻 Fe—Fe 键, 2 条键能为 0.59 kJ/mol 的第四近邻 Fe—N 键, 2 条键能为 0.19 kJ/mol 的第六近邻 Fe—N 键, 6 条键能为 0.35 kJ/mol 的第七近邻 Fe—Fe 键, 而 Fe₃N 晶胞中不可忽略的键上的 Fe 原子仅存在于 l 位置, 因此 Fe₃N 中 Fe 原子的键合能为 429.86 kJ/mol; d 位置上的 N 原子有 6 条键能为 99.19 kJ/mol 的第一近邻 Fe—N 键, 6 条键能为 0.59 kJ/mol 的第四近邻 Fe—N 键, 6 条键能为 0.09 kJ/mol 的第五近邻 N—N 键, 6 条键能为 0.19 kJ/mol 的第六近邻 Fe—N 键, 因此 Fe₃N 中 d 位置上的 N 原子的键合能为 600.36 kJ/mol; Fe₃N 中 e 位置上的 N 原子共有 6 条键能为 99.19 kJ/mol 的第一近邻 Fe—N 键, 6 条键能为 0.59 kJ/mol 的第四近邻 Fe—N 键, 6 条键能为 0.09 kJ/mol 的第五近邻 N—N 键, 6 条键能为 0.19 kJ/mol 的第六近邻 Fe—N 键, 因此 Fe₃N 中 e 位置上的 N 原子的键合能为 600.36 kJ/mol。

Fe₂N 中 l 位置上的 Fe 原子有 3 条键能为 87.32 kJ/mol 的第一近邻 Fe—N 键, 6 条键能为 17.64 kJ/mol 的第二近邻 Fe—Fe 键, 6 条键能为 15.49 kJ/mol 的第三近邻 Fe—Fe 键, 3 条键能为 0.48 kJ/mol 的第五近邻 Fe—N 键, 3 条键能为 0.16 kJ/mol 的第七近邻 Fe—N 键, 6 条键能为 0.29 kJ/mol 的第八近邻 Fe—Fe 键, 而 Fe₂N 晶胞中不可忽略的键上的 Fe 原子仅存在于 l 位置, 因此 Fe₂N 中 Fe 原子的键合能为 464.40 kJ/mol; a 位置上的 N 原子有 6 条键能为 87.32 kJ/mol 的第一近邻 Fe—N 键, 3 条键能为 1.18 kJ/mol 的第四近邻 N—N 键, 6 条键能为 0.48 kJ/mol 的第五近邻 Fe—N 键, 12 条键能为 0.07 kJ/mol 的第六近邻 N—N 键, 6 条键能为 0.16 kJ/mol 的第七近邻 Fe—N 键, 因此 Fe₂N 中 a 位置上的 N 原子的键合能为 532.14 kJ/mol; e 位置上的 N 原子有 6 条键能为 87.32 kJ/mol 的第一近邻 Fe—N 键, 3 条键能为 1.18 kJ/mol 的第四近邻 N—N 键, 6 条键能为 0.48 kJ/mol 的第五近邻 Fe—N 键, 6 条键能为 0.07 kJ/mol 的第六近邻 N—N 键, 6 条键能为 0.16 kJ/mol 的第七近邻 Fe—N 键, 因此 Fe₂N 中 e 位

置上的 N 原子的键合能为 531.72 kJ/mol; d 位置上的 N 原子有 6 条键能为 87.32 kJ/mol 的第一近邻 Fe—N 键, 6 条键能为 0.48 kJ/mol 的第五近邻 Fe—N 键, 18 条键能为 0.07 kJ/mol 的第六近邻 N—N 键, 6 条键能为 0.16 kJ/mol 的第七近邻 Fe—N 键, 因此 Fe₂N 中 d 位置上的 N 原子的键合能为 529.02 kJ/mol。

由式(6)计算得出 α -Fe、Fe₄N、Fe₃N、Fe₂N 晶体的塑性因子参数见表 15。由表 15 可见, 三种 Fe-N 化合物的塑性因子远小于 α -Fe, 表明离子渗氮后, 增加的相很大程度地增加了基体材料的脆性, 其中 Fe₃N 和 Fe₂N 晶体的脆性比 Fe₄N 晶体的脆性更大。在本文的力学性能试验中也验证了这一情况。渗氮新相的对称性低、晶格电子密度小是造成基体塑性降低、脆性增大的重要原因。因此, 若想降低渗氮工件的脆性, 最应严格控制 Fe₃N 和 Fe₂N 的生成。

表 15 晶体的塑性因子
Tab.15 Plasticity factor parameters of crystals

| Phase | α -Fe | Fe ₄ N | Fe ₃ N | Fe ₂ N |
|-----------------------------|--------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $\rho_v^l / \text{nm}^{-3}$ | 133.36 | 108.58 | 84.72 | 81.74 |
| \bar{I} | 0.5714 | 0.2264 | 0.0623 | 0.0465 |
| \bar{E} | 1 | 0.60 | 0.72 | 0.87 |
| S | 76.20 | 14.75 | 3.66 | 3.55 |

4 结论

1) α -Fe、Fe₄N、Fe₃N 和 Fe₂N 的共价电子密度计算值分别为 299.13、367.68、416.45、458.78 nm⁻³; 晶体的平均键合能分别为 412.65、444.02、472.48、486.61 kJ/mol。这说明渗氮可以提高母材的硬度及耐磨性, Fe_{3,2}N 的含量越高, 硬度及耐磨性越大。

2) α -Fe、Fe₄N、Fe₃N 和 Fe₂N 晶格电子密度的计算值分别为 133.36、108.58、84.72、81.74 nm⁻³; 晶体的塑性因子分别为 76.20、14.75、3.66、3.65。这说明渗氮可以提高母材的耐蚀性, 但韧性显著降低, Fe_{3,2}N 的含量越高, 耐蚀性越好, 但韧性越低。

3) 渗氮温度相同, 氮氢比为 3:1 的渗层的厚度、硬度、耐磨耐蚀性, 均高于氮氢比为 1:3 的渗层, 但前者的力学性能劣于后者; 氮氢比相同时, 渗氮温度为 520 °C 的渗层的厚度、硬度、耐磨耐蚀性, 均高于渗氮温度为 480 °C 的渗层, 但前者的力学性能劣于后者。渗氮温度为 520 °C、氮氢流量比为 3:1 时, 渗层的硬度以及耐磨、耐蚀性均最高, 但渗层的脆性也最高, 其冲击吸收功下降至母材的 26%。

4) ϵ -Fe_{2,3}N 对基体的塑韧性影响最大, 合理降低 ϵ -Fe_{2,3}N 的含量, 可以改善渗氮件塑性差的问题。在本渗氮试验条件下, 适当降低离子渗氮温度以及氮氢流量比, 能够有效减少 ϵ -Fe_{2,3}N 的含量, 从而控制 45 钢离子渗氮后力学性能的下降。

参考文献:

- [1] NAEEMA M, IQBAL J, ABRARC M, et al. The effect of argon admixing on nitriding of plain carbon steel in N_2 and N_2-H_2 plasma[J]. Surface & coatings technology, 2018, 350: 48-56.
- [2] 宋娜, 强巍, 杨小宁, 等. 稀土元素对 38CrMoAl 钢离子渗氮工艺的影响[J]. 装备环境工程, 2019, 16(9): 74-78.
SONG Na, QIANG Wei, YANG Xiao-ning, et al. Effects of rare earth elements on ionic nitriding process for 38CrMoAl steel[J]. Equipment environmental engineering, 2019, 16(9): 74-78.
- [3] SAEED A, KHAN A W, JAN F, et al. Optimization study of pulsed DC nitrogen-hydrogen plasma in the presence of an active screen cage[J]. Plasma science and technology, 2014, 16(5): 460-464.
- [4] TONG W P, TAO N R, WANG Z B, et al. Nitriding iron and 38CrMoAl steel with a nanostructured surface layer [J]. Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, 2005, 2: 230-238.
- [5] NISHIMOTO A, NAGATSUKA K, NARITA R, et al. Effect of the distance between screen and sample on active screen plasma nitriding properties[J]. Surface & coatings technology, 2010, 205(7): S365-S368.
- [6] CHO K T, LEE Y K, LEE W B. Wear behavior of AISI D2 steel by enhanced ion nitriding with atomic attrition [J]. Tribology international, 2015, 87: 82-90.
- [7] 谢飞. 奥氏体不锈钢离子渗氮层相结构与性能研究[J]. 江苏工业学院学报, 2004, 16(3): 1-4.
XIE Fei. Study of phase structures and properties of plasma nitrided austenitic stainless steel[J]. Journal of Jiangsu Polytechnic University, 2004, 16(3): 1-4.
- [8] ENRIC M, CLAUDE T, PABLO G R, et al. Magnetic properties of single crystalline expanded austenite obtained by plasma nitriding of austenitic stainless steel single crystals[J]. ACS applied materials & interfaces, 2013, 5(20): 10118-10126.
- [9] HUSSAIN E A M, ROBINSON M J. Erosion-corrosion of 2205 duplex stainless steel in flowing seawater containing sand particles[J]. Corrosion science, 2007, 49(4): 1737-1754.
- [10] HOSHIYAMA Y, MIZOBATA R, HIDEKAZU M. Mechanical properties of austenitic stainless steel treated by active screen plasma nitriding[J]. Surface & coatings technology, 2016, 307: 1041-1044.
- [11] BOZTEPE E, ALVES A C, ARIZA E. A comparative investigation of the corrosion and tribocorrosion behaviour of nitrocarburized, gas nitrided, fluidized-bed nitrided, and plasma nitrided plastic mould steel[J]. Surface & coatings technology, 2018, 334(25): 116-123.
- [12] 宋月鹏, 刘国权, 李志林, 等. 经验电子理论中与温度相关的价电子结构计算模型[J]. 材料热处理学报, 2005, 26(4): 125-128.
SONG Yue-peng, LIU Guo-quan, LI Zhi-lin, et al. Temperature dependent calculation model of valence electron structure in empirical electron theory[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2005, 26(4): 125-128.
- [13] YUE X S, XIE Z H, JING Y J. Simulation of Zr content in TiZrCuNi brazing filler metal for Ti6Al4V alloy[J]. Applied physics A, 2017, 123(7): 470-477.
- [14] 王焱, 李春福, 林元华. Cr 对 Fe-Cr 合金耐蚀性能影响的电子理论研究[J]. 金属学报, 2017, 53(5): 622-630.
WANG Yao, LI Chun-fu, LIN Yuan-hua. Electronic theoretical study of the influence of Cr on corrosion resistance of Fe-Cr alloy[J]. Acta metallurgica sinica, 2017, 53(5): 622-630.
- [15] CHAN C, LEE S, SMITH G C, et al. Fibre laser nitriding of titanium and its alloy in open atmosphere for orthopaedic implant applications: investigations on surface quality, microstructure and tribological properties[J]. Surface & coatings technology, 2017, 309: 628-640.
- [16] WANG Z W, YI X Z. Calculation of the molecular exchanging energy of binary surfactants system on the surface monolayer of aqueous solution[J]. Science China chemistry, 2007, 50(4): 468-475.
- [17] GÖLGELİ B, GENEL K. Fatigue strength improvement of a hard chromium plated AISI 4140 steel using a plasma nitriding pre-treatment[J]. Fatigue & fracture of engineering materials & structures, 2010, 29(2): 105-111.
- [18] 蒋淑英, 李世春. Al-Ce 稀土化合物价电子结构与性能分析[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(S2): 397-400.
JIANG Shu-ying, LI Shi-chun. Valence electron structures and properties of Al-Ce compounds[J]. Rare metal materials and engineering, 2013, 42(S2): 397-400.
- [19] 蒋淑英, 李世春. Al/Cu 系金属间化合物电子结构计算与界面反应预测[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(8): 213-218.
JIANG Shu-ying, LI Shi-chun. Valence electron structure calculation and interface reaction prediction of Al/Cu system[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2014, 35(8): 213-218.
- [20] 刘晗, 杨星梅, 潘太军, 等. 45 钢离子氮氧共渗与离子渗氮动力学对比研究[J]. 材料热处理学报, 2016, 37(2): 208-211.
LIU Han, YANG Xing-mei, PAN Tai-jun, et al. Kinetics of plasma oxynitriding and plasma nitriding for 45 steel [J]. Transactions of materials and heat treatment, 2016, 37(2): 208-211.
- [21] TIAN S K, LI J Y, ZHANG J L, et al. Effect of Zr and Sc on microstructure and properties of 7136 aluminum alloy [J]. Journal of materials research and technology, 2019, 8(5): 4130-4140.
- [22] 李木森, 傅绍丽, 徐万东, 等. Fe_2B 相价电子结构及其本质脆性[J]. 金属学报, 1995, 31(5): 201-208.
LI Mu-sen, FU Shao-li, XU Wan-dong, et al. Valence electron structure of Fe_2B phase and its eigen-brittleness [J]. Acta metallurgica sinica, 1995, 31(5): 201-208.
- [23] KAPLUN P V, LYASHENKO B A. Determination of residual stresses in surface layers upon ion nitriding by microhardness values[J]. Strength of materials, 2016, 48(6): 777-783.
- [24] YANG J, MIAO X, WANG X, et al. Microstructure, magnetic properties and empirical electron theory calculations of laser cladding FeNiCr/60%WC composite coatings with Mo additions[J]. International journal of refractory metals and hard materials, 2016, 54: 216-222.
- [25] 张旭. 20CrMnTi 钢渗碳、渗硼及复合渗强韧化机制 EET 研究[D]. 锦州: 辽宁工业大学, 2017.
ZHANG Xu. Studying on strengthening and toughening mechanism of carburizing, boronizing and C-B compound infiltration of 20CrMnTi steel with EET theory[D]. Jinzhou: Liaoning University of Technology, 2017.
- [26] 王一龙, 俞伟元, 路文江, 等. 激光气体渗氮工艺对 TC4 钛合金表面性能的影响[J]. 电焊机, 2016, 46(11): 45-49.
WANG Yi-long, YU Wei-yuan, LU Wen-jiang, et al. Effect of laser gas nitriding process on the surface properties of titanium alloy TC4[J]. Electric welding machine, 2016, 46(11): 45-49.