

文章编号: 1000-324X(2003)04-0899-05

低温区间的 Fe-N 二元相图理论分析

雷明凯, 王兴军

(大连理工大学材料工程系表面工程研究室, 大连 116024)

摘 要: 采用亚点阵的化合物能模型计算低温区间 Fe-N 二元相图. 计算结果表明, 25~350°C 低温区, 分别存在着 α -Fe(N) 和 γ' -Fe₄N, γ' -Fe₄N 和 ϵ -Fe₂N_{1-x} 二相平衡. α -Fe(N), γ' -Fe₄N, ϵ -Fe₂N_{1-x} 均为热力学稳定相. 依据 Guillermet 和 Du 的热力学性质参数计算的低温区间 Fe-N 二元相图与现有实验数据相符.

关 键 词: Fe-N 二元相图; 热力学; 模型

中图分类号: O 76 **文献标识码:** A

1 引言

自 1989 年 Sugita 等^[1]成功制备出具有巨磁化强度的 α'' -Fe₁₆N₂ 薄膜后, Fe-N 相研究迅速从传统的 Fe 基合金表面渗氮强化处理扩展到功能材料领域. 离子注入、气相沉积、机械合金化等不同的热力学非平衡方法成功合成出 α'' -Fe₁₆N₂, γ' -Fe₄N, ϵ -Fe₂N_{1-x} 等 Fe-N 二元化合物. 与热力学平衡的渗氮工艺相比较, 这些非平衡工艺显著降低了 Fe-N 相的形成温度, 甚至可至室温. 尽管低温区间合成的 Fe-N 相具有优异的功能特性, 但是它们的热力学稳定性成为能否满足使用要求的关键. 由于依据渗氮工艺建立的 Fe-N 二元相图, 在低于渗氮下限温度 350°C 时, 化学反应动力学限制了氮在 Fe 中的扩散, 导致低温区实验数据的不完整, 迄今缺乏低温区间 Fe-N 二元相图^[2]. 因此, 本文采用亚点阵的化合物能模型计算低温区间 Fe-N 二元相图, 旨在提供 Fe-N 二元系相关相热力学稳定性的理论依据.

2 计算相图热力学模型

计算 Fe-N 二元相图始于 1975 年, Hillert 和 Jarl^[3]采用亚点阵的化合物能模型 (Sublattice-Compound Energy Model), 将 γ' -Fe₄N 视为化学计量配比相, 其它 Fe-N 相为间隙固溶体相, 计算出 350~850°C 温度区间的 Fe-N 相图. 由于计算相图与相平衡实验数据偏差较大, Kunze^[4]1986 年结合新测定的 ϵ -Fe₂N_{1-x} 数据, 重新计算了 350~950°C 的 Fe-N 相图. 随后, Frisk^[5,6]在 Kunze 计算结果的基础上增加了液相区, 依据新评估的 Fe 的热力学性质参数计算出 600~2200K 的 Fe-N 相图. 直至 1994 年, Guillermet 和 Du^[7,8]对 Fe-N 二元系相关相的热力学性质进行了重新评定, 确认 γ' -Fe₄N 具有确定的成分变化范围, 通过熵 Debye 温度 θ_s

收稿日期: 2002-06-05, 收到修改稿日期: 2002-07-15

基金项目: 国家自然科学基金 (50241010)

作者简介: 雷明凯 (1963-), 男, 博士, 教授. E-mail: mklei@dlut.edu.cn

预测 Fe-N 相的混合焓, 计算补充 Fe-N 相生成焓数据, 所得的 600~2000K 的 Fe-N 相图与实验数据相比较, 偏差较小.

本文采用二个亚点阵的化合物能模型, 依据 Guillermet 和 Du 的热力学性质参数^[7,8] 计算 Fe-N 二元相图. Fe-N 系的二个亚点阵中, 一个是 Fe 原子占据置换位置的亚点阵, 另一个是 N 原子 (N) 和间隙空位 (Va) 共同占据间隙位置的亚点阵. 置换位置数为 a , 间隙位置数为 c 的 $\phi\text{-Fe}_a(\text{N}, \text{Va})_c$ 相的摩尔 Gibbs 自由能为

$$G_m^\phi = y_N {}^0G_{\text{Fe:N}}^\phi + y_{\text{Va}} {}^0G_{\text{Fe:Va}}^\phi + cRT(y_N \ln y_N + y_{\text{Va}} \ln y_{\text{Va}}) + y_N y_{\text{Va}} [L_0 + L_1(y_N - y_{\text{Va}})] + \Delta G_m^{\text{mg}, \phi} \quad (1)$$

式中 G_m^ϕ 为摩尔 Gibbs 自由能, y_N, y_{Va} 分别为间隙位置亚点阵中组元 N 和 Va 的位置分数, ${}^0G_{\text{Fe:Va}}^\phi$ 为不含磁性项时 $\phi\text{-Fe}$ 的 Gibbs 自由能, ${}^0G_{\text{Fe:N}}^\phi$ 为非磁性项的、所有间隙位置均为 N 占据的 $\phi\text{-Fe}_a\text{N}_c$ 的 Gibbs 自由能, R 为气体常数, T 为绝对温度. L_0, L_1 为 N 和 Va 的相互作用系数, 可表示为 $L_0 = A_0 + B_0T, L_1 = A_1 + B_1T$, 其中 A_0, A_1, B_0, B_1 为常数. $\Delta G_m^{\text{mg}, \phi} = RT \ln(\beta^\phi + 1) \cdot f^\phi(\tau)$ 为磁性对 $\phi\text{-Fe}$ 的 Gibbs 自由能贡献, 其中 $\tau = T/T_c^\phi, T_c^\phi$ 为 Curie 温度, β^ϕ 为磁矩. 当 $\tau \leq 1$ 时 $f^\phi(\tau) = 1 - [\frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{497}(\frac{1}{p} - 1)(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600})] / [\frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975}(\frac{1}{p-1})]$, 当 $\tau > 1$ 时, $f^\phi(\tau) = -(\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500}) / [\frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975}(\frac{1}{p-1})]$, p 为与结构有关的因子, $\alpha\text{-Fe}(\text{N})$ 的 p 为 0.4, 其它相 p 为 0.28.

在 Fe-N 二元系 $\phi\text{-Fe}_a(\text{N}, \text{Va})_c$ 相中, Fe 和 N 的化学位 ($\mu_{\text{Fe}}^\phi, \mu_{\text{N}}^\phi$) 可由式 (1) 求得,

$$\mu_{\text{Fe}}^\phi = \frac{1}{a} {}^0G_{\text{Fe:Va}}^\phi + \frac{c}{a} RT \ln(1 - y_N) + \frac{1}{a} [y_N^2 L_0 - (3y_N^2 - 4y_N^3) L_1] + \frac{1}{a} (\Delta G_m^{\text{mg}, \phi} - y_N \frac{\partial \Delta G_m^{\text{mg}, \phi}}{\partial y_N}) \quad (2)$$

$$\mu_{\text{N}}^\phi = \frac{1}{c} ({}^0G_{\text{Fe:N}}^\phi - {}^0G_{\text{Fe:Va}}^\phi + L_0 - L_1) + RT \ln\left(\frac{y_N}{1 - y_N}\right) - \frac{1}{c} [2y_N L_0 - 6y_N(1 - y_N) L_1] + \frac{1}{c} \frac{\partial \Delta G_m^{\text{mg}, \phi}}{\partial y_N} \quad (3)$$

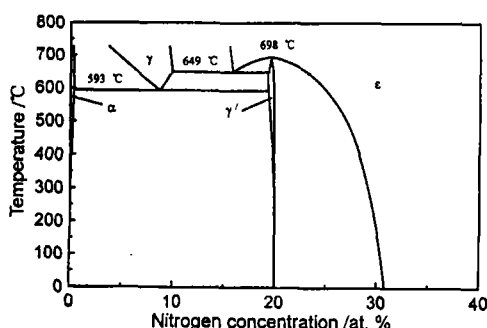


图 1 依据 Guillermet 和 Du 的热力学性质参数计算的低温区间 Fe-N 二元相图

Fig. 1 Calculated binary Fe-N diagram at the low temperatures using Guillermet and Du's parameters describing the thermodynamic properties

Fe₂N_{1-x}, $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 三相平衡. 低于 593°C 共析温度存在着 α 与 γ' 二相平衡, 同时 γ' 和 ϵ 二相平衡在较高氮浓度范围存在. 从 25~350°C, α 与 γ' 二相平衡时, α 相平衡氮浓度由 0.0006at% 增加到 0.0740at%, 相应的 γ' 平衡浓度由 20.0000at% 减少到 19.9689at%. 相同温度区间, γ' 和

根据等化学位法计算 Fe-N 二元相图. 当体系达到热力学平衡时, 体系中 Fe 和 N 在任意二种 (或三种) Fe-N 相 ($\phi_1, 2, 3$) 平衡时, 满足

$$\mu_{\text{N}}^{\phi_1} = \mu_{\text{N}}^{\phi_2} (= \mu_{\text{N}}^{\phi_3}); \mu_{\text{Fe}}^{\phi_1} = \mu_{\text{Fe}}^{\phi_2} (= \mu_{\text{Fe}}^{\phi_3}) \quad (4)$$

因此, 可以计算出不同温度下各平衡相的成分, 确定相界, 绘出相应的相图.

3 计算低温区间 Fe-N 相图

图 1 给出了 25~750°C 温度区间计算的 Fe-N 二元相图. 计算结果表明, 二种三相平衡被建立. 593°C 发生 $\alpha\text{-Fe}(\text{N}), \gamma\text{-Fe}(\text{N}),$

$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 三相平衡, 649°C 发生 $\gamma\text{-Fe}(\text{N}), \epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-x}, \gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 三相平衡. 低于 593°C 共析温度存在着 α 与 γ' 二相平衡, 同时 γ' 和 ϵ 二相平衡在较高氮浓度范围存在. 从 25~350°C, α 与 γ' 二相平衡时, α 相平衡氮浓度由 0.0006at% 增加到 0.0740at%, 相应的 γ' 平衡浓度由 20.0000at% 减少到 19.9689at%. 相同温度区间, γ' 和

ε 二相平衡时, γ' 的平衡浓度从 20.0000at% 变化到 19.9981at%, ε 的平衡浓度从 30.6330at% 降低到 28.7961at%.

由图 1 可见, α , γ' 和 ε 在 350 °C 以下的低温区间均为热力学稳定相. 尽管低温区 Fe-N 相的热力学实验数据不完整, 但是, 现有的 α 与 γ' 低温区相平衡的实验数据证明了本计算结果的正确性. Dijkstra^[9] 首次采用内耗方法测定了 α 和 γ' 二相平衡的平衡相界, 300 °C 时, 与 γ' 相平衡的 α 的平衡氮浓度为 0.048at%, 250 和 200 °C 时, 平衡氮浓度分别为 0.028at% 和 0.014at%. 随后, 一些学者重复这个实验, 获得了相近的结果^[2]. Collette 等^[10] 实验测定 α 和 γ' 二相平衡的最低温度是 100 °C, 与 γ 相平衡的 α 的氮浓度为 0.0016at. %. 显然, 依据 Guillermet 和 Du 的热力学性质参数计算的低温区间 Fe-N 二元相图与现有实验数据相符.

4 讨论

近年来, 为了讨论功能 Fe-N 相的热力学稳定性, 一些学者采用了 Kunze^[4] 或者 Frisk^[5,6] 评定的热力学性质参数计算低温区间 Fe-N 二元相图或者相平衡关系. Vredenberg 等^[11] 依据 Kunze 的热力学性质参数计算的低温区间 Fe-N 二元相图如图 2 所示. 与本文依据 Guillermet 和 Du 评定的热力学性质参数计算的 Fe-N 二元相图不同的是, 在 310 °C 发生了 α , γ' , ε 三相平衡转变, 表明仅有 α 和 ε 在 310 °C 以下低温区间为热力学稳定相. 他们采用注入离子能

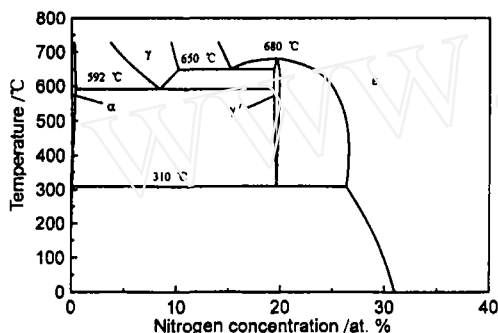


图 2 依据 Kunze 的热力学性质参数计算的低温区间 Fe-N 二元相图^[11]

Fig. 2 Calculated binary Fe-N diagram at low temperatures by using Kunze's parameters describing the thermodynamic properties^[11]

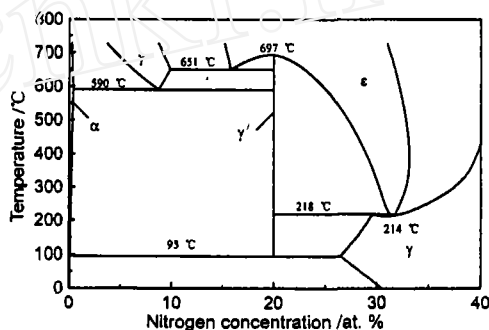


图 3 依据 Frisk 的热力学性质参数计算的低温区间 Fe-N 二元相图

Fig. 3 Calculated binary Fe-N diagram at low temperatures by using Frisk's parameters describing the thermodynamic properties

量 1MeV, 注入剂量 $(1\sim7)\times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ 的氮离子注入纯铁, 获得了含有 γ' 和 ε 混合组织的表面改性层, 随后进行的 200~350 °C 退火后发现, 350 °C 退火时, ε 相发生了向 γ' 的转变; 而 300 °C 以下退火, 则没有 ε 向 γ' 的转变. 他们结合图 2 给出的计算相图, 做出 γ' 在 300 °C 以下是热力学不稳定相的结论. 虽然退火是热力学平衡过程, 但是平衡条件下的相变同样受到化学反应动力学限制, 不能单纯根据是否发生了 ε 向 γ' 转变判定 γ' 的稳定性. Kopcewicz 等^[12] 采用转换电子 Mössbauer 谱 (CEMS) 分析采用注入离子能量 100keV, 剂量 $(0.5\sim6)\times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ 的氮离子注入的纯铁, 在 250 °C 退火, 即观察到 ε 向 γ' 转变. 不论离子注入纯铁表面改性层的退火行为是否完全符合热力学平衡条件, 显然, 单一根据是否发生 ε 向 γ' 转变确定 γ' 相的稳定性是不准确的.

我们依据 Frisk 的热力学性质参数计算的低温区间 Fe-N 二元相图如图 3 所示. 由于 THERMO-CALC 热化学数据库和计算软件系采用 Frisk 的热力学性质参数计算 Fe-N 二元相图, 所以图 3 给出的计算结果与该程序相同^[13]. 由图 3 可见, 在 218°C 发生 γ' , γ , ε 三相平衡, 在 95°C 发生 α , γ' , γ 三相平衡. 表明仅有 α 和 γ 在低温区间为热力学稳定相, γ' 在 95°C 以上稳定, ε 则在 214°C 以上稳定. 与现有的 100~350°C 的实验数据相比较, 该 Fe-N 二元相图同样具有合理性. 但问题的关键在于, ε 在 214°C 以下低温区是否为热力学不稳定相. 由于低温区间 Fe-N 相的热力学实验数据不完整, 缺乏 350°C 以下 ε 存在的证据. Martin^[14] 针对离子束辐照固溶体诱发原子混合建立的 Lyapunov 方程, 证明了在离子辐照剂量 Φ , 温度 T 下, 固溶体中原子的平衡配置相当于 $\Phi=0$, 温度 $T'=T(1+\Delta)$ 下的平衡配置. 其中 Δ 对于有序的固溶体, 是一个与辐照参数和材料特性相关的常数. Moreira 等^[15,16] 通过系统的实验研究证明了 Martin 的理论. 他们采用注入离子能量 50keV, 注入剂量超过 $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ 的氮离子注入纯 Fe, 发现离子注入诱发合成 Fe-N 相与热平衡退火形成的等效温度差 Δ 约为 50°C. 各类离子注入工艺条件下, 大量实验结果证明了在 200°C 以下低温区氮离子注入纯 Fe 中 ε 的存在^[17,18], 由此可以间接推断 ε 在 200°C 以下低温区间是热力学稳定相.

比较图 1~3 给出的三种不同的计算 Fe-N 二元相图, 在 350 °C 以上温度区间基本一致, 细微的区别源于计算精度差异. 然而, 350°C 以下的相图则显示出本质的不同. 原因在于亚点阵的化合物能模型中 ${}^0G_{\text{Fe:Va}}^\phi$, ${}^0G_{\text{Fe:N}}^\phi$ 确定的是否合理. Kunze^[4] 和 Frisk^[5,6] 都是通过纯 Fe 的生成焓和熵计算得 ${}^0G_{\text{Fe:Va}}^\phi$, 采用实验数据拟合方法确定 ${}^0G_{\text{Fe:N}}^\phi$. 二者的不同是, Kunze 把 $G_{\text{N}}^{\text{H}} = {}^0G_{\text{Fe:N}}^\phi - {}^0G_{\text{Fe:Va}}^\phi + L_0 - L_1$ 看作独立的热力学性质参数, 将 G_{N}^{H} , L_0 和 L_1 三个未知参数通过相平衡和热化学实验数据与计算值进行最小二乘拟合确定. Frisk^[5,6] 则把 ${}^0G_{\text{Fe:N}}^\phi$ 直接与 L_0 和 L_1 一道进行的拟合处理. Guillermet 和 Du^[7,8] 采用了与二者完全不同的方案确定 ${}^0G_{\text{Fe:N}}^\phi$. 利用热力学原理对 ${}^0G_{\text{Fe:N}}^\phi$ 进一步分解, 将未能理论计算的生成焓与 L_0 和 L_1 一道进行的拟合处理. 由于低温区间 Fe-N 相的热力学实验数据不完整, 势必造成低温区数据拟合精度的降低. 通过理论计算合理地减少计算所必须的热力学性质参数对实验数据的依赖, 能够增加计算相图的合理性.

5 结论

1. 采用亚点阵的化合物能模型计算 25~350°C 低温区间 Fe-N 二元相图, 获得 α -Fe(N) 和 γ' -Fe₄N, γ' -Fe₄N 和 ε -Fe₂N_{1-x} 二种二相平衡. α -Fe(N), γ' -Fe₄N, ε -Fe₂N_{1-x} 均为热力学稳定相.

2. 依据 Guillermet 和 Du 的热力学性质参数计算的 Fe-N 二元相图与现有实验数据相符. 通过理论计算合理地减少必要的热力学性质参数对实验数据的依赖, 可增加计算相图的合理性.

参考文献

- [1] Komuro M, Kozono Y, Hanazono M. *IEEE Trans. J. Magnet Jpn*, 1990, 5: 493-501.
- [2] Wriedt H A, Gokcen N A, Nafziger R H. *Bull. Alloy Phase Diag*, 1986, 8: 355-377.
- [3] Hillert M, Jarl M. *Metall. Trans., A*, 1975, 6: 553-559.

- [4] Kunze J. *Steel Res.*, 1986, **57**: 361-367.
- [5] Frisk K. *Calphad*, 1987, **11**: 127-134.
- [6] Frisk K. *Calphad*, 1991, **15**: 79-106.
- [7] Guillermet A F, Du H. *Z. Metallkd.*, 1994, **85**: 154-163.
- [8] Du H. *J. Phase Equilib.*, 1993, **14**: 682-693.
- [9] Dijkstra L J. *Trans. AIME*, 1949, **185**: 252-260.
- [10] Collette G, Roederer C, Crussard C. *Mem. Sci. Rev.*, 1961, **58**: 61-72.
- [11] Vredenberg A M, Perez-Martin C M, Custer J S, et al. *J. Mater. Res*, 1992, **7**: 2689-2712.
- [12] Kopcewicz M, Jagielski J, Turos A, *J. Appl. Phys.*, 1992, **71**: 4217-4226.
- [13] THERMO-CALC databank, version L, Royal Institute of Technology, Stockholm, 1997.
- [14] Martin G. *Phys. Rev. B*, 1984, **30**: 1424-1436.
- [15] Moreira E C, Amaral L, Behar M, et al. *J. Appl. Phys.*, 1996, **80**: 3127-3129.
- [16] Moreira E C, Amaral L, Sanchez G, et al. *Nucl. Instr. Methods B*, 1997, **127/128**: 756-759.
- [17] Jagielski J, Kopcewicz M, Matz W, et al. *Nucl. Instr. Methods B*, 2001, **175/177**: 448-452.
- [18] Lei M K, Zhang Z L. *Surf. Coat. Technol.*, 1997, **91**: 25-31.

Theoretical Analysis of Binary Fe-N Phase Diagrams at Low Temperatures

LEI Ming-Kai, WANG Xing-Jun

(Surface Engineering Laboratory, Department of Materials Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The binary Fe-N phase diagrams at the low temperatures were calculated by using a two-sublattice version of the Compound Energy Model (CEM). The phase equilibrium of α -Fe(N) and γ' -Fe₄N, and γ' -Fe₄N and ε -Fe₂N_{1-x} was respectively obtained in the temperature range of 25~350 °C. The α -Fe(N), γ' -Fe₄N, and ε -Fe₂N_{1-x} phases are thermodynamically stable at the low temperatures. The calculated binary Fe-N phase diagram by using the Guillermet and Du's parameters describing the thermodynamic properties of Fe-N phases was confirmed from the available experimental data at the low temperatures.

Key words binary Fe-N phase diagram; thermodynamics; model