

ANÁLISE DE SUPERFÍCIE EM AÇOS NITRETADOS
POR ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

POR

REGINALDO SOUZA DE FIGUEIREDO

DISSERTAÇÃO

Submetida ao Curso de Pós-Graduação em Física
da Universidade Federal de Santa Catarina
para obtenção de grau de

MESTRE EM CIÊNCIAS
UFSC

Florianópolis, Julho de 1991



0.191.802-4

UFSC-BU

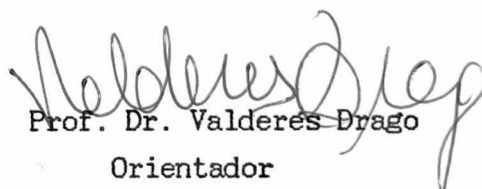
ANÁLISE DE SUPERFÍCIE EM AÇOS NITRETADOS
POR ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

Reginaldo Souza de Figueiredo

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do grau de


MESTRE EM CIÊNCIAS

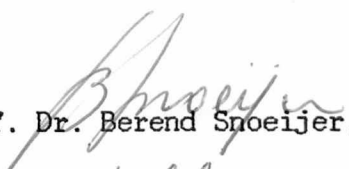
Especialização em Física e aprovada em sua forma final pelo
Orientador e demais membros da banca examinadora.

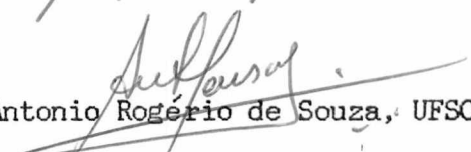

Prof. Dr. Valderes Drago
Orientador


Prof. Dr. Hedio José Muller
Coordenador

Banca Examinadora


Prof. Dr. Wido H. Schreiner, UFRGS


Prof. Dr. Berend Snoeijer, UFSC


Prof. Dr. Antonio Rogério de Souza, UFSC


Prof. Dr. Valderes Drago, UFSC

Às duas mulheres da minha vida:
Mariane Eggert de Figueiredo e
Maria da G. de S. Figueiredo Barbi;
Minha Esposa e minha Mãe.
Ao Sr. Edmundo Afonso Barbi,
Meu Padrinho e Padrasto.

AGRADECIMENTOS

Do Professor Dr. Valderes Drago pelo tempo e paciência dedicados à preciosa orientação, sem a qual não seria possível formular este trabalho; fica um exemplo de professor e orientador a ser seguido e a lembrança de quem, como um pai, guiou-me nos primeiros passos de pesquisador;

Do Professor Dr. Antonio Rogério de Souza pelo estímulo, dedicação e companheirismo, fica a lembrança de quem foi mais do que um professor, um irmão nestes anos de trabalho;

Do Professor Dr. Joël Louis René Muzart pela dedicação, cooperação e ajuda nas discussões interdisciplinares, permanece um amigo e o desejo de voltar ao mesmo tema um dia;

Do Professor Dr. Carlos Alberto Kuhnen pela dedicação, proveitosas discussões e orientação nas questões mais teóricas, fica a imagem de um profissional exemplar e de um grande amigo;

Gostaria de agradecer também :

Ao LABMAT em especial aos Professores Dr. Aloísio Nelmo Klein e Dr. Berend Snoeijer e a Waldir Ristow Júnior pelo apoio e ajuda prestados nos momentos difíceis;

Aos Professores do Departamento de Física pelo conhecimento absorvido nestes anos de pesquisa;

Aos Colegas do Curso de Pós-Graduação em Física, pela amizade e descontração;

Aos órgãos financiadores CAPES, CNPq e FINEP.

RESUMO

Neste trabalho estudamos a formação de camadas de nitretos de ferro a baixas temperaturas, 600-700 K, por espectroscopia Mössbauer. Estas camadas foram obtidas por, basicamente, dois diferentes processos: nitretação iônica e nitretação em fluxo de amônia. Realizamos um estudo preliminar sobre nitretações em pós-descarga, utilizando tanto descarga em cátodo oco quanto excitação por micro-onda, bem como também descrevemos a montagem destas câmaras.

A análise das amostras nitretadas foi feita por CEMS e CXMS, auxiliada por microscopia óptica, sendo que os detectores de CEMS e CXMS foram por nós construídos. Efetuamos também um breve estudo destes detectores, testando tanto a acetona quanto a mistura 90%He-+10%CH₄ como gases de detecção para o uso de CEMS.

As análises superficiais das amostras demonstraram que, nas nitretações pelo processo de amônia gás, a camada nitretada começa pela formação superficial de um nitreto rico em nitrogênio. Por evolução térmica, este nitreto promove a difusão do nitrogênio e a formação de outros nitretos mais estáveis.

Já para nitretações pelo processo de nitretação iônica obtivemos inversões nos rendimentos para nitretações a baixas temperaturas. Evidências experimentais indicam que o processo de formação da camada nitretada por nitretação iônica deve-se à competição de diferentes mecanismos, tais como os propostos por Tibbetts, Petitjean e Edenhofer.

ABSTRACT

In this work we studied the formation of iron nitride layer at low temperatures, 600-700 K, by Mössbauer spectroscopy. These layers were obtained basically through two different processes: ion-nitriding and ammonia gas nitriding. We made a preliminary study about post-discharge nitriding, using discharge in hollow cathode as well as microwave excitation. The assembly of these chambers is also described.

The analysis of the nitrided samples was done by CEMS and CXMS, aided by optical microscopy, and the CEMS and CXMS detectors were constructed by ourselves. We also made a brief study about these detectors, testing as acetone as the mixture 90%He+10%CH₄ as detection gases for the use of CEMS.

The surface analysis of the samples showed that in the ammonia gas process nitriding the nitrided layer starts by the superficial formation of an iron nitride rich nitrogen. By thermal evolution this nitride promotes the diffusion of nitrogen and the formation of other more stable nitrides.

For nitriding through the ion-nitriding process, we obtained inversions in the yielding at low temperatures nitriding. Experimental evidences show that the formation process of nitrided layers through ion-nitriding is due to the competition of different mechanisms, such as the ones proposed by Tibbetts, Petitjean and Edenhofer.

ÍNDICE

1	Introdução.....	1
2	Espectroscopia Mössbauer de Conversão de Elétrons e de Raios - X e γ - CEMS / CXMS.....	3
2.1	Introdução.....	4
2.2	CEMS - Aspectos Teóricos.....	6
2.2.1	Geração de Elétrons.....	7
2.2.2	Transporte de Elétrons.....	11
2.2.3	Espectro Mössbauer.....	12
2.3	CXMS - Aspectos Teóricos.....	18
2.3.1	Geração dos raios X e γ de Conversão.....	18
2.3.2	Transporte dos Raios X.....	18
2.3.3	Espectro Mössbauer.....	19
3	Parte Experimental.....	23
3.1	Introdução.....	24
3.2	Equipamento Mössbauer.....	25
3.3	Detetores para CMS.....	25
3.3.1	O Detector Selado.....	28
3.3.2	O Detector em Fluxo.....	31
3.4	Preparação das Amostras.....	33
3.4.1	O Forno de Tubo.....	35
3.4.2	A Câmara de Nitretação Iônica.....	37
3.4.3	A Câmara de Nitretação em Pós-Descarga....	41
3.4.4	A Câmara de Nitretação em Pós-Descarga com Excitação por Micro-Ondas.....	44
3.5	Análises Suplementares de Apoio.....	47
4	Resultados e Discussões.....	48
4.1	Introdução.....	49

4.2	Alguns Dados Relevantes Sobre Nitretos de Ferro..	50
4.2.1	O Diagrama de Fases.....	50
4.2.2	A Fase γ' -Fe ₄ N	52
4.2.3	A Fase ϵ -Fe _{3.3-2} N	54
4.2.4	A Fase ζ -Fe ₂ N	56
4.2.5	Outras Fases.....	60
4.3	Formação dos Nitretos de Ferro.....	61
4.3.1	Introdução.....	61
4.3.2	Nitretações Gasosas em Fluxo de Amônia....	62
4.3.3	Nitretações Iônicas.....	67
4.3.4	Nitretações em Pós-Descarga.....	79
4.4	Relação das Amostras Nitretadas com Parâmetros Mössbauer, Espectros Mössbauer e Fotografias Superficiais	83
5	Conclusões	98
6	Apêndices	
	I - Estudo Mössbauer e Estrutura Eletrônica do γ' -Fe ₄ N..	102
	II - Estudo Mössbauer sobre a Formação de Nitretos de Ferro pelo Processo de Amônia Gás	132
	III - Estudo Mössbauer sobre a Formação de Nitretos de Ferro na Nitretação Iônica a baixas temperaturas..	142
7	Bibliografia.....	154

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O conhecimento dos mecanismos que atuam na formação de uma camada de nitreto de ferro através dos diferentes processos faz-se necessário para que possamos prever quais condições e quais mecanismos otimizam a camada nitretada segundo sua aplicação.

A análise bibliográfica inicial destes mecanismos revelou muitos dados divergentes, mesmo para processos bem conhecidos como a nitretação por fluxo de amônia.

A cinética de formação de camadas nitretadas pelo processo de nitretação iônica também não é bem conhecida. Em 1973 Hudis [38] propôs que a nitretação iônica ocorreria através da interação química entre íons de nitrogênio e a superfície da amostra. Tibbetts [39] em 1974, afirmou que a amostra é nitretada principalmente pelas espécies neutras rápidas. E em 1982 Petitjean [48] adicionou ao mecanismo proposto por Tibbetts a reação entre radicais N-H e a superfície da amostra.

Já para Edenhofer [40] a formação de camadas nitretadas pelo processo de íon-nitretação deve-se principalmente aos átomos de ferro pulverizados da superfície da amostra que combinam-se quimicamente com o nitrogênio formando o FeN. Este nitreto deposita-se sobre a superfície da amostra evoluindo termicamente para as outras fases conhecidas (ξ -Fe₂N, ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N).

Neste sentido, estudamos a formação de camadas de nitretos de ferro, usando como técnica principal a espectroscopia Mössbauer de retro-espalhamento. Este estudo difere dos demais estudos apresentados na literatura, por se tratar de camadas de nitretos obtidas a temperaturas iguais ou menores do que 700 K. Estudamos camadas nitretadas obtidas pelos processos de fluxo de amônia e de nitretação

iônica. Também nós exploramos brevemente as nitretações obtidas em Pós-descarga de cátodo oco e micro-ondas. Visamos através deste estudo contribuir no esclarecimento dos pontos divergentes encontrados na literatura com respeito aos diferentes modelos propostos para formação de camadas nitretadas em diferentes condições.

O capítulo 2 apresenta uma discussão sobre alguns aspectos teóricos das técnicas de CEMS e CXMS, onde podemos observar a existência de uma função universal para escape de elétrons que nos permite avaliar através de CEMS a espessura de uma camada absorvedora.

O capítulo 3 descreve o equipamento Mössbauer típico utilizado, bem como faz uma breve exposição sobre os detectores para CEMS e CXMS. Neste capítulo fazemos paralelos entre os gases de detecção acetona e hélio com metano para CEMS. Apresentamos também a maneira como preparamos as amostras e as técnicas auxiliares de análise (microscopia óptica e balança de precisão). No final do capítulo apresentamos as diferentes câmaras utilizadas para nitretar as amostras, dando-se ênfase às que foram por nós construídas.

Nossos resultados experimentais juntamente com as discussões estão apresentados no capítulo 4 que foi dividido em duas partes bem distintas: Na primeira apresentamos e discutimos alguns dados relevantes sobre os nitretos de ferro, tais como, estabilidade térmica, estrutura cristalina e espectro Mössbauer. Na segunda parte apresentamos e discutimos a formação das camadas nitretadas segundo nossas amostras e os mecanismos já propostos na literatura.

No final deste trabalho encontramos alguns apêndices, que são referenciados no capítulo 4. O primeiro apêndice refere-se à estrutura eletrônica do nitreto γ' -Fe₄N, sendo a sua análise Mössbauer auxiliada por cálculos "ab-initio". No apêndice II encontramos uma discussão sobre os mecanismos de nitretação no processo com amônia gás. Uma discussão preliminar sobre os mecanismos de nitretação para diferentes condições no processo de nitretação iônica pode ser observada no apêndice III.

CAPITULO 2

ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE CONVERSÃO DE ELÉTRONS E DE
RAIOS - X E γ - CEMS / CXMS

2.1 - INTRODUÇÃO

O presente capítulo tem por objetivo elucidar alguns aspectos relacionados a CEMS e CXMS, não abrangendo os detalhes básicos sobre Espectroscopia Mössbauer, pois subentendemos que estes detalhes básicos poderão ser obtidos em textos clássicos do assunto, alguns dos quais aqui referenciados [1][2][3].

Diferentemente da Espectroscopia Mössbauer de Transmissão (TMS), em CEMS ou CXMS desejamos detectar os elétrons de conversão ou os raios-X de conversão, originados da absorção ressonante Mössbauer.

A radiação incidente na superfície da amostra pode interagir com o núcleo absorvedor através de dois diferentes processos:

- a) Interação Convencional;
- b) Absorção Ressonante Nuclear.

No primeiro caso as interações se dão através do efeito fotoelétrico e Compton. No segundo caso ocorre a absorção ressonante Mössbauer, e elétrons e raios-X ou raios- γ são emitidos na desexcitação atômica.

O primeiro caso é responsável por parte da radiação de fundo inerente à técnica.

Os elétrons emitidos da amostra em consequência da absorção Mössbauer são :

a) Elétrons Primários (de conversão interna ou Auger) originados de desexcitação nuclear;

b) Elétrons Secundários originados por interação com o raio- γ reemitido após a absorção ressonante.

Os elétrons secundários podem incrementar a radiação de fundo. Assim, o espectro de CEMS é prejudicado não somente pelo rendimento do detector, mas também por um nível de ruído inerente à técnica usada.

O átomo de ferro excitado pela radiação gama pode desexcitar-se através de diversos processos, como esquematizado na figura 2.1.

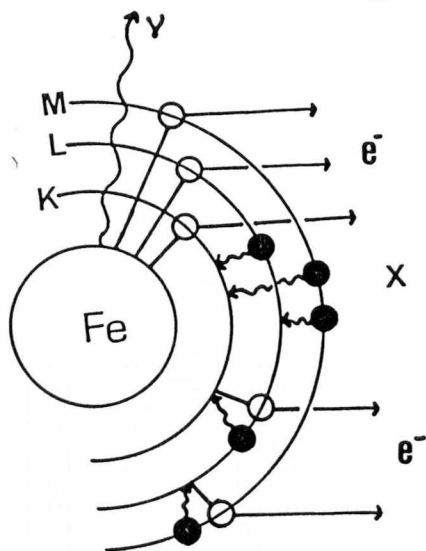


Fig. 2.1 - Desexcitação do átomo de ferro.

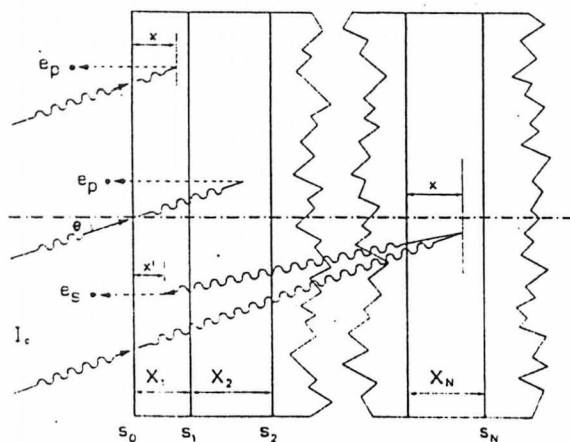


Fig. 2.2 - Representação esquemática da geometria em uma medida de ICEMS. Observe os mecanismos de geração de elétrons primários (e_p) e secundários (e_s). Reproduzido de [7].

2.2 CEMS - ASPECTOS TEÓRICOS

Seguiremos aqui o desenvolvimento da teoria, conforme Francesc Salvat e Joan Parellada [7].

O problema resume-se ao descrito na figura 2.2.

Seja I_0 o fluxo da radiação gama incidente em S_0 , A é a área da superfície da amostra e θ o ângulo incidente.

A distribuição de energia de radiação gama sem recuo é dada por

$$Rl^{(0)}(E, \nu) dE = I_0 \cdot A \cdot \cos(\theta) \cdot f_s \cdot L(E, \nu) dE \quad (2.1)$$

onde f_s é o fator f da fonte, e

$$L(E, \nu) = \frac{2}{\pi \Gamma_s} \cdot \frac{(\Gamma_s/2)^2}{(\Gamma_s/2)^2 + [E - E_0(1 + \nu/c)]^2} \quad (2.2)$$

é uma distribuição Lorentziana. E_0 é a energia de excitação do núcleo fonte, Γ_s é a largura da linha de emissão.

É conveniente escrever a equação 2.1 em termos de uma energia reduzida $y = 2(E - E_0)/\Gamma$ e da velocidade reduzida $s = 2\nu/\Gamma_0$, onde Γ é a largura natural e $\Gamma_0 = c\Gamma/E_0$, e $\nu = \Gamma/\Gamma_s$.

Assim,

$$L(s, y) dy = \frac{\nu_s}{\pi} \frac{dy}{1 + \nu_s^2 (y - s)^2} \quad (2.3)$$

A absorção γ na N -ésima camada pelos processos convencionais pode ser representada por um coeficiente de absorção linear $\mu_0^{(N)}$, o qual na faixa da energia varrida pelo efeito Doppler, é independente da energia e praticamente coincide com o coeficiente de absorção linear fotoelétrico.

Se $E_j^{(N)}$ e $\Gamma_j^{(N)}$ são as posições e larguras das j -ésimas ressonâncias, a absorção ressonante pode ser caracterizada por um coeficiente de absorção linear

$$\mu_k^{(N)}(y) = t_0^{(N)} \sum_j \frac{\beta_j^{(N)}}{1 + (\nu_j^{(N)})^2 (y - s_j^{(N)})^2} \quad (2.4)$$

onde $\nu_j^{(N)} = \Gamma/\Gamma_j^{(N)}$ e $s_j^{(N)} = 2v_j^{(N)}/\Gamma_0$, $v_j^{(N)}$ é a velocidade

correspondente ao j-ésimo pico e $\beta_j^{(N)}$ é o peso estatístico associado.

A largura estatística por unidade de comprimento, $t_0^{(N)}$, é dada por

$$t_0^{(N)} = n^{(N)} f^{(N)} \sigma_0, \quad (2.5)$$

onde $n^{(N)}$ e $f^{(N)}$ são a concentração nuclear ressonante e o fator de Debye-Waller da N-ésima camada, respectivamente. σ_0 é a secção de choque ressonante total.

O fluxo da radiação γ sem recuo que se estende a uma profundidade x na N-ésima camada com energia entre y e $y+dy$, é dada por

$$RI^{(N)}(s,y,x) dy = RI^0(s,y) \cdot Q^{(N)}(x) \cdot R^{(N)}(y,x) dy \quad (2.6)$$

onde os fatores

$$Q^{(N)}(x) = \exp \left\{ -\sec(\theta) \cdot \left[\sum_{L=1}^{N-1} \mu_0^{(L)} X_L + \mu_0^{(N)} x \right] \right\} \quad (2.7)$$

e

$$R^{(N)}(y,x) = \exp \left\{ -\sec(\theta) \cdot \left[\sum_{L=1}^{N-1} \mu_R^{(L)}(y) X_L + \mu_R^{(N)}(y) x \right] \right\} \quad (2.8)$$

reproduzem a atenuação do raio incidente.

A fração de raios- γ sem recuo absorvido ressonantemente em uma profundidade entre x e $x+dx$ na N-ésima camada pode ser escrita da seguinte maneira:

$$RIA^{(N)}(s,x)dx = \sec(\theta) \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} RI^{(N)}(s,x,y) \mu_R^{(N)}(y) dy dx \quad (2.9)$$

2.2.1 - GERAÇÃO DE ELÉTRONS

Como resultado da desexcitação nuclear, elétrons primários com energias discretas $e_1, e_2, e_3 \dots e_n$, raios- γ de energia E_0 e raios-X com energias características $E_1, E_2, E_3 \dots E_n$, são emitidos, sendo w_1^e ,

$w_2^e \dots w_n^e, w_0^x, w_1^x \dots w_n^x$, as probabilidades de emissão correspondentes.

Todas estas quantidades podem ser obtidas pelo conhecimento da energia de conversão interna e fluorescência produzida em cada camada do átomo Mössbauer.

A tabela 2.1 apresenta uma síntese dos valores e alcances para os elétrons de conversão interna, encontrados na literatura.

A fração de produção de elétrons primários na profundidade entre x e $x+dx$ na N -ésima camada é dada por

$$NPE_l^{(N)}(s,x) dx = w_l^e \cdot RIA^{(N)}(s,x) dx \quad (2.10)$$

As radiações emitidas, X e γ , na desexcitação nuclear podem ser absorvidas pelo meio por interações convencionais, enquanto que a radiação γ pode também ser ressonantemente absorvida. Em alguns casos elétrons secundários são gerados. Este mecanismo, que nas primeiras publicações sobre o tema era ignorado, faz com que camadas mais profundas contribuam para o espectro.

Modos de desexcitação do átomo de Fe		
Emissão	Probab.	Prof.Max. [18]
γ -14.4	0.09 0.04[17]	15. μm
X- 7.1	0.03[18]	15. μm
X- 6.3	0.24 0.11[17]	15. μm
e_m -14.3	0.01	-----
e_l -13.6	0.09	1.3 μm
e_k - 7.3	0.81 0.32[17]	400 γm
e_{kl} -5.4	0.57 0.25[17]	200 γm
e_{lm} -5.3	0.54[18] 0.24[17]	2 γm

Tabela 2.1 - ref. [7],[13]...[18]; salvo se especificado. Energia dos elétrons, raios X e γ em keV

Seja $\mu_j^{(N)}$ o coeficiente de absorção convencional, do material na N-ésima camada, de radiação de energia E_j . O coeficiente de absorção da L-ésima camada para radiação γ secundária gerada na N-ésima camada é dado pela contribuição convencional, $\mu_0^{(N)}$ mais um termo de ressonância

$$\mu_{RS}^{(NL)} = f^{(N)} \left\{ \pi t_0^{(N)} \sum_j \frac{\beta_j}{\gamma_j^{(N)}} \right\} \int_{-\infty}^{+\infty} \mu_R^{(N)}(y) \mu_R^{(L)}(y) dy \quad (2.11)$$

Após a absorção de um raio X ou γ de energia E_j na N-ésima camada, um fotoelétron e, possivelmente alguns elétrons Auger são emitidos. Sejam $E_{jk}^{(N)}$ e $W_{jk}^{(N)}$ a possível energia da emissão e probabilidade correspondente, para duas camadas dadas, N e L, podemos definir a função de absorção linear.

$$A_0^{(N,L)}(x, x') = \sum_J \left[\mu_0^{(J)} + \mu_{RS}^{(N,J)} \right] X_j + O(N,L) \left[\mu_0^{(N)} + \mu_{RS}^{(N,N)} \right] x - O(N,L) \left[\mu_0^{(L)} + \mu_{RS}^{(N,L)} \right] x' \quad (2.12)$$

$$A_j^{(N,L)}(x, x') = \sum_J \mu_j^{(J)} X_j + O(N,L) \mu_j^{(N)} x - O(N,L) \mu_j^{(L)} x' \quad (2.13)$$

onde $O(N,L) = 1$ se $N > L$ ou $N = L$ e $x \geq x'$

$= -1$ se $N < L$ ou $N = L$ e $x < x'$

a soma se estende para todos os índices J que satisfazem a condição $\min(N,L) \leq J < \max(N,L)$.

Embora a geração de elétrons primários esteja localizada na camada ressonante, o mesmo não é verdadeiro para elétrons secundários e, de fato, todo absorvedor age como uma extensa fonte secundária. O número de elétrons secundários gerados por unidade de tempo a uma

profundidade entre x e $x+dx$ na N -ésima camada pode ser computado como a soma das possíveis contribuições:

a) Elétrons gerados por efeitos fotoelétricos com energias $E_{jk}^{(L)}$

$$NSE_{jk}^{(N,L)}(s,x,x') dx dx' = W_{jk}^{(L)} \mu_j^{(L)} \frac{1}{2} w_j^x RIA^{(N)}(s,x) E_l \left\{ A_j^{(N,L)}(x,x') \right\} dx dx' \quad (2.14)$$

b) Elétrons de conversão interna com energia e_i

$$NSE_i^{(N,L)}(s,x,x') dx dx' = W_i^o \mu_{RS}^{(N,L)} \frac{1}{2} w_o^x RIA^{(N)}(s,x) E_l \left\{ A_o^{(N,L)}(x,x') \right\} dx dx' \quad (2.15)$$

onde E_l é a integral da função exponencial. Ela é obtida pela integração sobre todas as direções do fluxo de radiação secundária, gerada na camada N , atravessando a L -ésima camada e absorvida.

Assumimos que a espessura efetiva da amostra é muito pequena se comparada com a dimensão linear da superfície. Então, a integração sobre o ângulo polar pode ser estendida para o intervalo $(0, \pi/2)$.

Nas teorias existentes os elétrons são emitidos isotropicamente. Esta hipótese é essencialmente correta para elétrons Auger e IC, todavia não é muito verdadeira para foto-elétrons porque a secção de choque diferencial de foto-elétrons depende marcadamente do ângulo de emissão. Embora considerando que os raios X e γ secundários são emitidos isotropicamente, podemos concluir que os foto-elétrons também são emitidos isotropicamente.

2.2.2 - TRANSPORTE DE ELÉTRONS

Partindo da hipótese de que os elétrons são emitidos

isotropicamente, a probabilidade de escape $P(e,x)$ dos elétrons emitidos a uma profundidade "x" com energia inicial "e" em uma amostra homogênea, dependerá somente de "x" e de "e".

As probabilidades de escape de elétrons de uma fonte isotrópica plana mergulhada em diferentes materiais de diferentes números atômicos são aproximadamente as mesmas se a camada externa tem igual espessura de massa.

Assim, para uma dada energia, a lei de atenuação eletrônica em absorvedores diferentes pode ser reduzida pelo uso de uma função universal com troca da escala do eixo x.

Devido às energias envolvidas em CEMS torna-se possível o uso da fórmula de Bethe [5][6] para descrever a probabilidade de escape dos elétrons.

$$P_{(e,x)}^{(Fe)} = 0.74 - 2.7 \frac{x}{r_B(e)} + 2.5 \left[\frac{x}{r_B(e)} \right]^2 \quad \text{se } x \leq 0.55 r_B(e) \quad (2.16)$$

$$= 0 \quad \text{se } x > 0.55 r_B(e)$$

Assim para um material qualquer,

$$P_{(e,x)}^{(X)} = P_{(e, \frac{\rho(x)}{\rho(Fe)} x)}^{(Fe)} \quad (2.17)$$

que para Al e Fe_2O_3 mostrou boa precisão.

Portanto é possível assumir que

$$P(e,x) = f \left[\frac{x}{r_B(e)} \right] \quad (2.18)$$

onde $f \left[\frac{x}{r_B(e)} \right]$ é uma função contínua, positiva e diferente de zero para $x=0$ decrescendo rapidamente com o incremento de x.

Deste modo é possível aproximar $f \left[\frac{x}{r_B(e)} \right]$ por uma série finita de exponenciais decrescentes

$$P(e,x) = \sum_t p_t \exp \left\{ -q_t \frac{1}{r_B(e)} x \right\} \quad (q_t > 0) \quad (2.19)$$

E temos para o caso particular do ferro

$p_1 = 0.203851$	$q_1 = 31.4112$
$p_2 = 147.585$	$q_2 = 5.34677$
$p_3 = -42.1327$	$q_3 = 6.02607$
$p_4 = -106.307$	$q_4 = 5.08245$
$p_5 = 1.41436$	$q_5 = 3.12760$

Para uma amostra multicamada, a probabilidade de escape para elétrons emitidos a uma profundidade x na N -ésima camada com energia inicial "e" é dada por:

$$P_{(e,x)}^{(N)} = \sum_t P_t^{(N)}(e,x)$$

$$= \sum_t p_t \exp \left\{ -q_t \left[\sum_{L=1}^{N-1} \eta^{(L)}(e) \cdot X_L + \eta^{(N)}(e) \cdot x \right] \right\} \quad (2.20)$$

A validade da equação 2.20 fica limitada somente pela veracidade da regra de escala (Eq. 2.17), que apresenta bons resultados para materiais com pesos específicos limitados próximos ao do ferro.

2.2.3 - ESPECTRO MÖSSBAUER

Em um espectro integral de CEMS (também chamado de ICEMS) são coletados todos os elétrons que saíram da superfície da amostra durante a unidade de tempo. Dada a dependência com a profundidade de emissão na contagem, nós podemos calcular a contribuição de cada camada para o ICEMS, isto é, a contribuição de cada subspectro.

a) Sinal Primário

A contribuição da N -ésima camada para o espectro, através de elétrons primários, é dada por:

$$NPE^{(N)}(s) = \int_0^{X_N} \sum_{i=1}^n NPE_i^{(N)}(s,x) \cdot P^{(N)}(e_i,x) dx \quad (2.21)$$

substituindo $NPE_i^{(N)}$ por seu valor em 2.10

$$NPE^{(N)}(s) = \int_0^{x_N} \sum_{i=1}^n (w_i^e \cdot RIA^{(N)}(s,x)) \cdot P^{(N)}(e_i, x) dx \quad (2.22)$$

usando a Eq. 2.9

$$NPE^{(N)}(s) = \int_0^{x_N} \sum_{i=1}^n \left\{ w_i^e \cdot \sec(\theta) \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} RI^{(N)}(s,y,x) \cdot \mu_R^{(N)}(y) dy \right\} \cdot P^{(N)}(e_i, x) dx \quad (2.23)$$

e agora, usando a Eq. 2.6

$$NPE^{(N)}(s) = \int_0^{x_N} \sum_{i=1}^n \left\{ w_i^e \cdot \sec(\theta) \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} RI^{(0)}(s,y) \cdot Q^{(N)}(x) \cdot R^{(N)}(y,x) \cdot \mu_R^{(N)}(y) dy \right\} \cdot P^{(N)}(e_i, x) dx \quad (2.24)$$

fazendo,

$$WP^{(N)}(y) = \sum_{i=1}^n w_i^e \cdot \int_0^{x_N} P^{(N)}(e_i, x) \cdot Q^{(N)}(x) \cdot R^{(N)}(y,x) dx \quad (2.25)$$

obtemos,

$$NPE^{(N)}(s) = \sec(\theta) \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} RI^{(0)}(s,y) \cdot \mu_R^{(N)}(y) \cdot WP^{(N)}(y) dy \quad (2.26)$$

b) Sinal Secundário

A contribuição da N-ésima camada para o espectro, através de elétrons secundários, é dada por

$$NSE^{(N)}(s) = \int_0^{x_N} \sum_{l=1}^{N_{ef}} \int_0^{x_L} \left\{ \sum_{i=1}^n NSE_i^{(N,L)}(x,x',s) \cdot P^{(L)}(e_i, x') + \sum_{j=0}^m \left[\sum_k NSE_{jk}^{(N,L)}(x,x',s) \cdot P^{(L)}(E_{jk}^{(L)}, x') \right] \right\} dx' dx \quad (2.27)$$

onde N_{ef} é tomado tal que $P^{(N_{ef}+1)}(E_0)$ seja desprezível.

Após as transformações algébricas como no item anterior, obtemos

$$NSE^{(N)}(s) = \sec(\theta) \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} RI^{(0)}(s,y) \cdot \mu_R^{(N)}(y) \cdot WS^{(N)}(y) dy \quad (2.28)$$

onde

$$\begin{aligned}
 WS^{(N)}(y) = & \int_0^{X_N} \sum_{l=1}^{N_{ef}} \int_0^{X_L} Q^{(N)}(x) \cdot R^{(N)}(y, x) \cdot \frac{E_i}{2} \left\{ \mu_{RS}^{(N, L)} \cdot w_0^x \sum_{i=1}^n \right. \\
 & w_i^e \cdot P^{(L)}(e_i, x') \cdot A_0^{(N, L)}(x, x') + \sum_{j=0}^m \mu_j \cdot w_{jk}^{(L)} \cdot P^{(L)}(E_{jk}, x') \\
 & \left. \cdot A_j^{(N, L)}(x, x') \right\} dx' dx \quad (2.29)
 \end{aligned}$$

c) A radiação de fundo

Em CEMS o sinal é imposto sobre a radiação de fundo, $NB(s)$, de modo que a contagem total em um intervalo de velocidade reduzida entre s e $s+ds$, é dada por

$$NE(s) = \left\{ NB(s) + \sum_{N=1}^{NL} \left[\delta_{N_{ef}}^{(N)} \cdot NPE^{(N)}(s) + NSE^{(N)}(s) \right] \right\} ds \quad (2.30)$$

onde

$$\delta_{N_{ef}}^{(N)} = \begin{cases} 1 & \text{se } N \leq N_{ef} \\ 0 & \text{se } N > N_{ef} \end{cases}$$

A contribuição total da radiação de fundo só pode ser determinada experimentalmente e, devido à radiação ressonante, apresenta um pequeno decréscimo na região dos picos, $NBD^{(N)}(s)$, e

$$NBD_{(s)}^{(N)} = \sec \int_{-\infty}^{+\infty} RI^{(O)}(s, y) \cdot \mu_R^{(N)}(y) \cdot WB^{(N)}(y) dy \quad (2.31)$$

onde

$$\begin{aligned}
 WB^{(N)}(y) = & \frac{\mu_0^{(N)}}{\mu_R^{(N)}(y)} \int_0^{X_N} \left\{ \sum_k w_{ok}^{(N)} \cdot P^{(N)}(E_{ok}^{(N)}, x) \right\} \cdot Q^{(N)}(x) \\
 & \cdot \left[1 - R^{(N)}(y, x) \right] dx \quad (2.32)
 \end{aligned}$$

d) Espectro

Assim, o espectro pode ser definido como:

$$NE(s) ds = \left\{ NB(\infty) + \sum_{N=1}^{NL} NE^{(N)}(s) \right\} ds \quad (2.33)$$

onde $NB(\infty)$ é a radiação de fundo experimental

$$NE^{(N)}(s) = \delta_{N_{ef}}^{(N)} \cdot NPE^{(N)}(s) + NSE^{(N)}(s) - NBD^{(N)}(s) \quad (2.34)$$

é o sinal ressonante total devido à absorção na N-ésima camada. Usando as equações 2.28, 2.26 e 2.31 podemos escrever 2.34 como

$$NS^{(N)}(s) = \sec(\theta) \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} RI^{(O)}(s, y) \cdot \mu_R^{(N)}(y) \cdot W^{(N)}(y) dy \quad (2.35)$$

onde

$$W^{(N)}(y) = \delta_{N_{ef}}^{(N)} \cdot WP^{(N)}(y) + WS^{(N)}(y) - WB^{(N)}(y) \quad (2.36)$$

e) Efeito da Detecção Coincidente

Quando ignoramos que alguns elétrons podem ser emitidos com uma diferença de tempo menor que o tempo morto do detector, a intensidade dos picos fica exagerada, pois estes elétrons serão detectados como um único pulso.

Equacionar o efeito da Detecção Coincidente é, pelo menos exaustivo, particularmente para o caso dos elétrons secundários.

O problema pode ficar razoavelmente simples se considerarmos a taxa de emissão de elétrons secundários constantes com a profundidade. O desenvolvimento destas equações não será aprofundado por entendermos que não é finalidade deste trabalho, e apenas tomaremos conhecimento da existência do efeito.

f) Área

A área total de um espectro de CEMS é dada por

$$A = \frac{1}{NB(\infty)} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} NE(s) - NB(\infty) ds \quad (2.37)$$

que pode ser escrita como sendo a soma das áreas de vários subespectros (várias camadas), isto é,

$$A = \sum_{N=1}^{NL} A^{(N)} \quad (2.38)$$

$$\text{com} \quad A^{(N)} = \frac{I_0 \cdot A \cdot f_s}{NB(\infty)} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \text{SPC}^{(N)}(y) dy \quad (2.39)$$

onde

$$\text{SPC}^{(N)} = \mu_{\mathbf{R}}^{(N)}(y) \cdot W^{(N)}(y) \quad (2.40)$$

Como a probabilidade de emissão dos elétrons varia linearmente com o peso específico do material, podemos sugerir a existência de uma função universal para $A^{(N)}$. Esta função, $Ur(d)$, foi sugerida por Liljequist [8] e pode ser usada para estimar a espessura de camadas absorvedoras através da sua área.

Segundo Liljequist [8],

$$I_{\mathbf{P}}^{(1,L)} = \sum_{N=1}^L \text{NPE}^{(N)}(s), \quad e \quad (2.41)$$

$$I_{\mathbf{S}}^{(1,L)} = \sum_{N=L+1}^{\infty} \left[\text{NSE}^{(N)}(s) - \text{NBD}^{(N)}(s) \right] + \sum_{N=L+1}^{\infty} \text{NPE}^{(N)}(s) \quad (2.42)$$

são, a taxa de emissão de elétrons primários da camada 1 a L, e a taxa total de elétrons da camada L+1 em diante respectivamente.

Definimos $Ur(d)$ como

$$Ur(d) = \frac{I_{\mathbf{P}}}{I_{\mathbf{P}} + I_{\mathbf{S}}} \quad (2.43)$$

Assim,

$$A^{(N)} \cong C \cdot \left[Ur \left[\sum_{L=1}^N \frac{\rho^{(L)}}{\rho_{(\text{Fe})}} X_L \right] - Ur \left[\sum_{L=1}^{N-1} \frac{\rho^{(L)}}{\rho_{(\text{Fe})}} X_L \right] \right] \quad (2.44)$$

A função $Ur(d)$ pode ser observada na Fig. 2.3, e a contribuição para a área dos diversos elétrons em função da profundidade, para o caso do aço inox, está plotada na Fig. 2.4 .

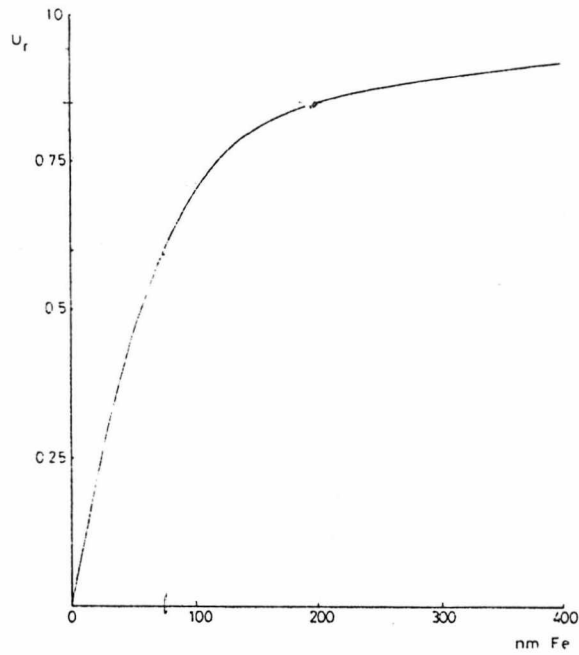


Fig. 2.3 - Função $U_r(d)$ para um absorvedor de ferro homogêneo e não enriquecido. Reproduzido de [7].

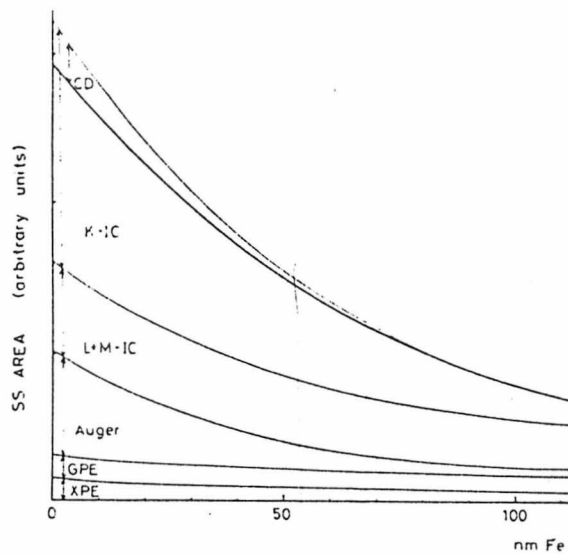


Fig. 2.4 - Contribuições para o sinal vindo de um absorvedor de aço inoxidável: XPE = fotoelétrons secundários devido a raios-X. GPE = elétrons secundários devido a raios- γ . CD = efeito de detecção coincidente. Reproduzido de [7].

2.3 - CXMS - ASPECTOS TEÓRICOS

2.3.1 - GERAÇÃO DOS RAIOS X E γ DE CONVERSÃO

Como vimos na seção anterior (2.2.1), o processo de desexcitação pode originar raios X e γ com diversas energias (ver Fig. 2.1 e Tab.2.1).

Seja E_0 a energia do raio γ reemitido e $E_1 \dots E_n$ as energias características dos raios X reemitidos onde $w_0, w_1 \dots w_n$ são as probabilidades correspondentes.

Então, a fração de produção de raios X de conversão primários com energia E_i na profundidade entre x e $x+dx$ na N-ésima camada é dada por

$$NPX_i^{(N)}(s,x) dx = w_i \cdot RIA^{(N)}(s,x) dx \quad (2.45)$$

Assim como o raio γ de conversão pode gerar elétrons secundários pode também gerar raios X de conversão secundários.

Logo,

$$NSX_i^{(N,L)}(s,x,x') dx dx' = w_i \cdot \mu_{RS}^{(N,L)} \cdot \frac{1}{2} \cdot w_0 \cdot RIA^{(N)}(s,x) \cdot E_i \left\{ A_0^{(N,L)}(x,x') \right\} dx dx' \quad (2.46)$$

é o número de raios X secundários gerados por unidade de tempo a uma profundidade entre x e $x+dx$ na N-ésima camada.

2.3.2 - TRANSPORTE DOS RAIOS X

Partindo novamente da hipótese de emissão isotrópica, a probabilidade de escape $P_x(E_i, x)$ dos raios X e γ dependerá apenas da profundidade x e do coeficiente de absorção $\mu(e)$ se a amostra for homogênea.

$$P_X(E_i, x) = Q_X^{(N)}(E_i, x) \cdot R_X^{(N)}(y, x) \quad (2.47)$$

onde

$$Q_X^{(N)}(E_i, x) = \exp \left[- \sum_{L=1}^{N-1} \mu_i^{(L)} \cdot X_L + \mu_i^{(N)} \cdot x \right] \quad (2.48)$$

$$R_X^{(N)}(y, x) = \begin{cases} 1 & \text{para raios X} \\ R^{(N)}(y, x) & \text{para raios } \gamma \end{cases} \quad (2.49)$$

2.3.3 - ESPECTRO MÖSSBAUER

Dada a dependência com a profundidade de emissão na contagem, nós podemos calcular a contribuição de cada camada para o ICXMS, isto é, a contribuição de cada subspectro.

a) Sinal Primário

A contribuição da N-ésima camada para o espectro, através de raios X primários é dada por:

$$NPX^{(N)}(s) = \int_0^{X_N} \sum_{i=0}^n NPX_i^{(N)}(s, x) \cdot P_X^{(N)}(E_i, x) dx \quad (2.50)$$

Substituindo $NPX_i^{(N)}$ por seu valor em (2.45), obtemos

$$NPX^{(N)}(s) = \int_0^{X_N} \sum_{i=0}^n \left[w_i^x \cdot RIA^{(N)}(s, x) \right] \cdot P_X^{(N)}(E_i, x) dx \quad (2.51)$$

usando agora a Eq. 2.9

$$NPX^{(N)}(s) = \int_0^{X_N} \sum_{i=0}^n \left[w_i^x \cdot \sec(\theta) \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} RI^{(N)}(s, x, y) \cdot \mu_R^{(N)}(y) dy \right] \cdot P_X^{(N)}(E_i, x) dx \quad (2.52)$$

Usando a expressão (2.6) para o valor de $RI^{(N)}(s, y, x)$ podemos escrever:

$$NPX^{(N)}(s) = \int_0^{X_N} \sum_{i=0}^n \left[w_i^x \cdot \sec(\theta) \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} RI^{(0)}(s,y) \cdot Q^{(N)}(x) \cdot R^{(N)}(y,x) \cdot \mu_R(y) dy \right] \cdot Px^{(N)}(E_i, x) dx \quad (2.53)$$

fazendo

$$WPx^{(N)}(y) = \sum_{i=0}^n w_i^x \cdot \int_0^{X_N} Px^{(N)}(E_i, x) \cdot Q^{(N)}(x) \cdot R^{(N)}(y,x) dx \quad (2.54)$$

obtemos

$$NPX^{(N)}(s) = \sec(\theta) \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} RI^{(0)}(s,y) \cdot \mu_R^{(N)}(y) \cdot WPx^{(N)}(y) dy \quad (2.55)$$

b) Sinal Secundário

A contribuição da N-ésima camada para o espectro, através de raios X secundários, é dada por

$$NSX^{(N)}(s) = \sec(\theta) \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} RI^{(0)}(s,y) \cdot \mu_R^{(N)}(y) \cdot WSx^{(N)}(y) dy \quad (2.56)$$

onde,

$$WSx^{(N)}(y) = \int_0^{X_N} \sum_{l=1}^N \int_0^{X_L} \sum_{i=0}^n \frac{w_i^x}{2} \cdot w_0^x \cdot E_l \cdot A_0^{(N,L)}(x,x') \cdot Px^{(L)}(E_i, x) \cdot \mu_{RS}^{(N,L)} \cdot Q^{(N)}(x) \cdot R^{(N)}(y,x) dx dx' \quad (2.57)$$

c) O Espectro

A contagem total em um intervalo de velocidade reduzida entre s e $s+ds$ é dada por

$$NX(s) ds = \left\{ NX(\infty) + \sum_{N=1}^{NL} NX^{(N)}(s) \right\} ds \quad (2.58)$$

onde

$NX(\infty)$ é a radiação de fundo experimental e,

$$NX^{(N)}(s) = \delta_{N_{ef}}^{(N)} \cdot NPX^{(N)}(y) + NSx^{(N)}(s) - NBD^{(N)}(s) \quad (2.59)$$

$$\text{onde } \delta_{N_{ef}}^{(N)} = \begin{cases} 0 & \text{se } N > N_{ef} \\ 1 & \text{se } N \leq N_{ef} \end{cases}$$

usando as equações 2.45, 2.46 e 2.31 podemos escrever a equação 2.58 como

$$NX(s) = \sec(\theta) \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} RI^{(0)}(s, y) \cdot \mu_R^{(N)}(y) \cdot Wx^{(N)}(y) dy \quad (2.60)$$

onde

$$Wx^{(N)}(y) = \delta_{N_{ef}}^{(N)} \cdot WPX^{(N)}(y) + WSx^{(N)}(y) - WB^{(N)}(y) \quad (2.61)$$

d) Efeito da detecção coincidente

Assim como em CEMS, em CXMS o efeito da detecção coincidente também está presente. E como já colocamos antes, não está dentro dos objetivos deste trabalho um levantamento completo sobre a teoria de CMS. Sendo assim, também aqui, não equacionaremos o problema.

e) Área

A área total de um espectro de CXMS é dada por

$$A = \frac{1}{NB(\infty)} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} NX(s) - NB(\infty) ds \quad (2.62)$$

que pode ser escrita como sendo a soma das áreas de vários subespectros (camadas), isto é:

$$A = \sum_{N=1}^{NL} A^{(N)} \quad (2.63)$$

Como o amortecimento de raios X e γ dentro da amostra é exponencial (do tipo e^{-x}), podemos afirmar que a função contribuição para o espectro total, em função da profundidade de geração é do tipo

$$f(x) = C \cdot \sum_{i=1}^n k_i \cdot \int_0^{x_i} w_i^x \cdot f(e^{-x}) dx, \quad (2.64)$$

Que pode ser observada na Fig. 2.5.

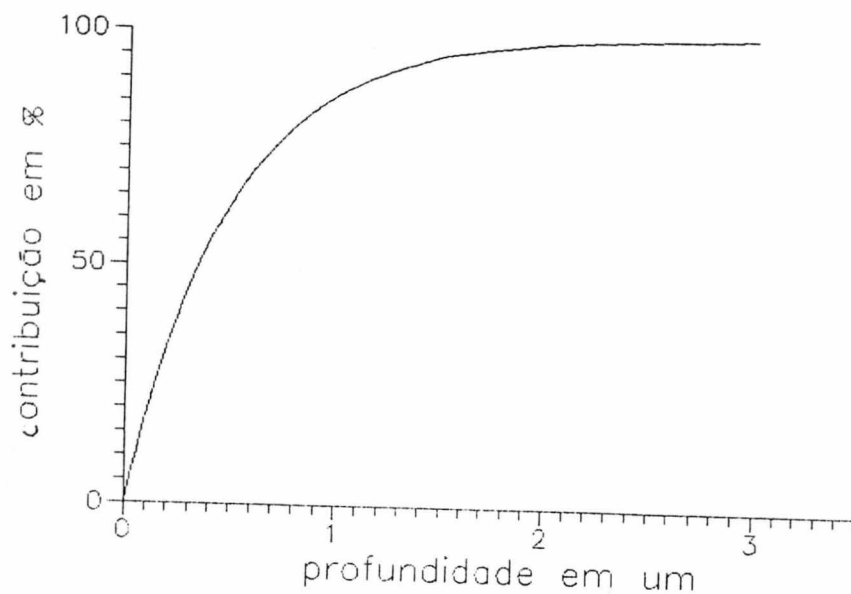


Fig. 2.5 - Contribuição para um espectro de CXMS em função da profundidade da camada ressonante.

CAPITULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - INTRODUÇÃO

Os espectros Mössbauer deste trabalho foram obtidos a partir do uso de um equipamento experimental típico, descrito na secção 3.2, juntamente com os detectores para as análises em retroespalhamento, descritos na secção 3.3.

A secção 3.4 apresenta uma breve descrição das técnicas suplementares de análise.

A preparação das amostras e dos brancos feitos está discutida na secção 3.5 juntamente com as câmaras de nitretação utilizadas.

3.2 - EQUIPAMENTO MÖSSBAUER

O equipamento é o descrito na Fig. 3.1 .
A permutação entre as técnicas de CMS e TMS faz-se pela troca do detector.

Como em CMS a amostra fica no interior do detector, à cada troca da amostra faz-se necessária nova calibração da tensão, tornando obrigatória a anexação de um osciloscópio ao equipamento.

Na Fig. 3.1 pode-se observar o diagrama esquemático do equipamento. A ficha técnica de cada item pode ser apreciada na Tab. 3.1 .

3.3 - DETECTORES PARA CMS

Como em CMS a amostra deve estar dentro do detector, estes em geral, são construídos nos próprios laboratórios. Apesar de vários artigos abordarem a maximização do seu rendimento [9]...[12], não existe uma construção modelo. Um dos problemas é que além do bom funcionamento, o detector deve ser compatível com a amostra que se deseja analisar, o que inviabiliza qualquer tentativa de padronização.

Basicamente trabalhamos com dois sistemas de detecção: o selado e o em fluxo. As vantagens e desvantagens de cada sistema podem ser apreciadas na Tab. 3.2

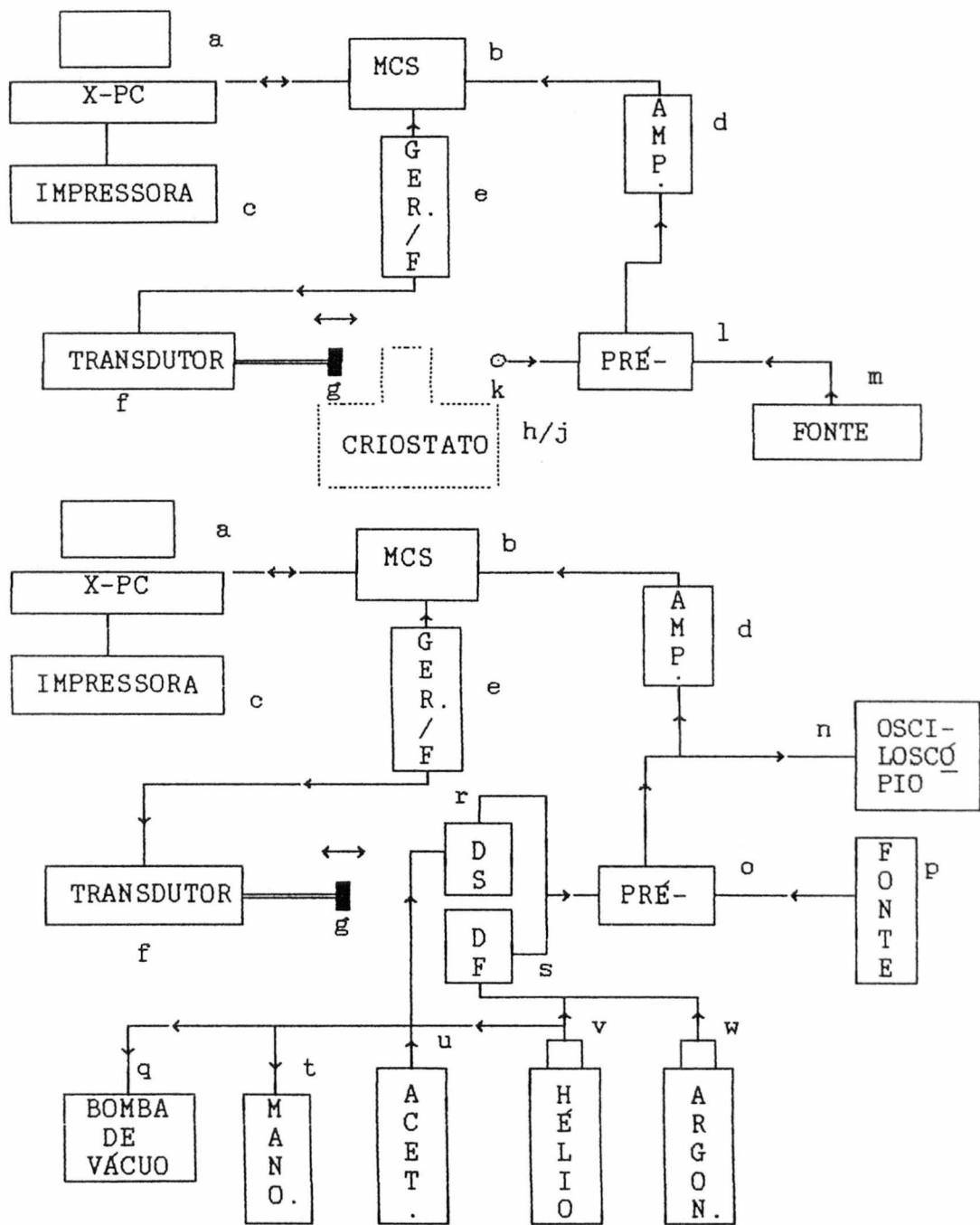


Figura 3.1 - Na parte superior da figura pode-se observar o esquema de funcionamento do equipamento tradicional de espectroscopia Mössbauer e, na parte inferior as modificações feitas para obtenção de espectros Mössbauer de retroespalhamento. O significado de cada índice pode ser observado na tabela 3.1.

Pos.	Descrição	Modelo	Fabricante
a	Microcomputador (+8087)	X-PC	COBRA
b	Multicanal -analísadora-	ACE-MCS	EG&G-ORTEC
c	Impressora matricial	AMELIA PC	ELGIN ELET.
d	Amplificador/Discriminador	590A	EG&G-ORTEC
e	Gerador de funções	MR 351	CMTE
f	Transdutor de velocidades	MA 250	CMTE
g	Fonte de ^{57}Co	Rh - matrix	DUPONT
h	Criostato de dedo frio	115°K	Própria
j	Criostato de troca de gás		Própria
k	Detector proporcional	KrCO ₂	REUTER STOKES
l	Pré-amplificador	PCP-5	CMTE
m	Fonte de alta tensão	556H	EG&G-ORTEC
n	Osciloscópio - 10MHz	PM 3200	PHILIPS
o	Pré-amplificador (corrente)		Própria
p	Fonte de alta tensão	NB-825	ATOMKI
q	Sistema de vácuo (bomba)	D2A	LEYBOLD-HERAEUS
r	Detector selado	ver 3.3.1	
s	Detector em fluxo	ver 3.3.2	
t	Manômetro de mercúrio		Própria
u	Reservatório de acetona		Própria
v	Garrafa de gás ultra-puro	He+CH ₄ (10%)	OXIG. BRASIL
w	Garrafa de gás ultra-puro	Ar+CH ₄ (10%)	OXIG. BRASIL

Tabela 3.1 - Ficha Técnica do equipamento Mössbauer.

Comparativo dos diversos sistemas		
Sistema	Vantagens	Desvantagens
em fluxo de He+CH ₄ e Ar+CH ₄	Não tem contaminação microscópica.	Maior consumo de gás.
	Não necessita de controle da pressão.	Controle do fluxo do gás
	Condições de medidas são facilmente reproduzidas.	
Selado para acetona	Menor custo da acetona.	Bomba de vácuo com TRAP para acetona.
	Tensões de trabalho menores.	Reprodutibilidade dificultada pela forte dependência da pressão.
	Não necessita de gás poli-atômico para reduzir foto-elétrons.	Técnica limitada para medidas em baixas temperaturas.
Selado para He+CH ₄	Menor consumo de gás.	Exige sistema de vácuo.
	A limpeza é mais simples que no uso de acetona, dispensando o TRAP.	Contaminação microscópica.
		Reprodutibilidade dificultada pela dependência da pressão e da limpeza.

Tabela 3.2 - Comparativo dos diversos sistemas.

3.3.1 - O DETECTOR SELADO

Este detector, Fig. 3.2, foi originalmente projetado por J. R. Gancedo [19] como detector do tipo avalanche, usando como gás de detecção a acetona (C₃H₆O) à baixa pressão.

Com a finalidade de melhorar as condições de operação do detector foram feitas as seguintes modificações durante a realização

das medidas:

a) Troca da placa grafitada por uma placa de MYLAR aluminizado, o que não alterou as outras características do detector.

O detector trabalhava com baixa pressão de acetona ($\cong 8$ kPa). Quando a medida terminava e a pressão de 1 MPa era reestabelecida ao detector, a acetona residual condensava-se nas paredes do detector, inclusive na placa de alta tensão, dissolvendo o grafite da placa coletora de elétrons.

Na medida subsequente apareciam pulsos falsos (grafite que se desprendia do ânodo) que incrementavam o tempo de definição do espectro.

b) Uso da mistura He+CH₄, que apesar de mais cara, possibilitou a retirada do TRAP tornando mais agradável o uso do detector.

Verificamos então, que o detector funcionava muito bem com He+CH₄ à baixa pressão ($\cong 26.7$ kPa). A acetona, apesar de ser mais vantajosa economicamente do que o gás He+CH₄, tem o inconveniente de necessitar de um TRAP na entrada da bomba de vácuo. O TRAP que possuíamos era uma serpentina de cobre imersa em nitrogênio líquido, que rapidamente saturava, tornando extremamente incômodo o seu manuseio.

c) Troca do ânodo de MYLAR aluminizado por um ânodo formado por 2 fios paralelos de tungstênio espaçados a 10 mm um do outro.

Geralmente o parâmetro fixo de que partem todos os projetos de detectores para CEMS é o ânodo, porém a troca executada permitiu baixar a tensão de operação sem perder na eficiência do detector.

d) Troca dos parafusos de sustentação da amostra por uma mola de aço. Esta pressiona a amostra contra seu suporte e ao mesmo tempo faz seu aterramento. Esta mudança teve apenas a finalidade de facilitar o manuseio do detector.

Nesta última configuração, o detector tem uma autonomia de

aproximadamente 14 horas, após às quais faz-se necessária a troca do gás que se contaminou através de micro difusões.

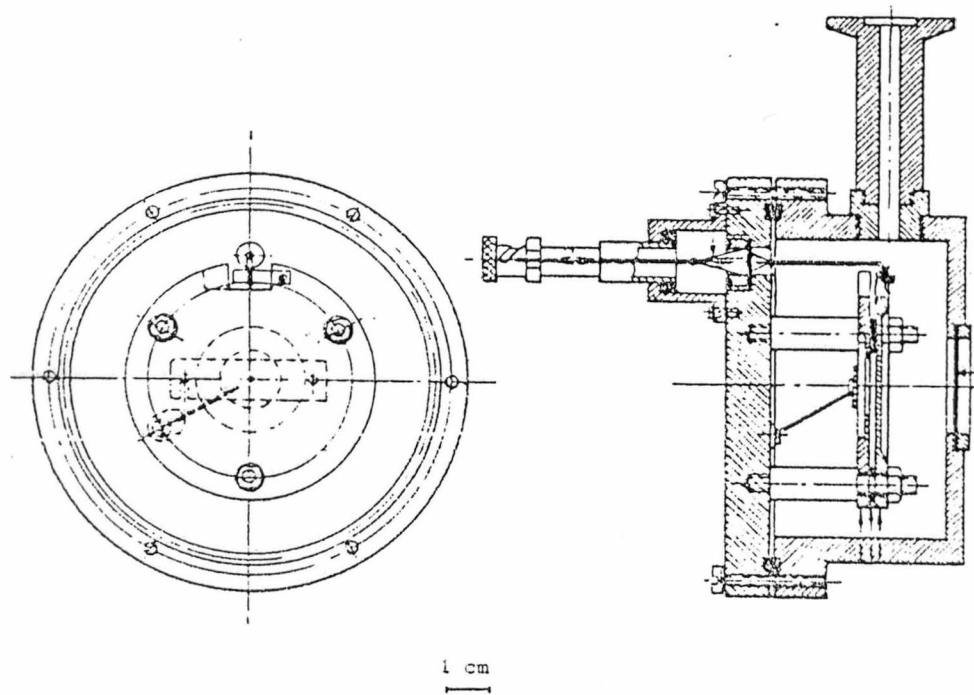


Fig. 3.2 - Detector para CEMS concebido por J. R. Gancedo [19].

Histórico do Detector Selado

Fase I (72 horas para definir um espectro ferromagnético)

Gás	Tensão	Pressão	Contagem	Autonomia	Pulsos
C_3H_6O	1150 V	7.5 kPa	70 min^{-1}		3 mV

Fase II (48 horas para definir um espectro ferromagnético)

Gás	Tensão	Pressão	Contagem	Autonomia	Pulsos
C_3H_6O	950 V	7.5 kPa	18 min^{-1}		3 mV

Fase III (modificação b)

Gás	Tensão	Pressão	Contagem	Autonomia	Pulsos
$He+CH_4$	900 V	20.0 kPa	20 min^{-1}	10h	5 mV
$He+CH_4$	1200 V	26.7 kPa	20 min^{-1}	12h	5 mV

Fase IV (modificação c)

Gás	Tensão	Pressão	Contagem	Autonomia	Pulsos
$He+CH_4$	1350 V	26.7 kPa	50 min^{-1}	14h	5 mV

Entretanto, quando tentamos utilizar $Ar+CH_4$ para obter espectros de CXMS, a baixa pressão aliada à pequena distância entre a grade (ânodo) e a amostra tornou o Ar excessivamente transparente aos raios X de conversão e não conseguimos mais do que 10 contagens na linha de base. Tal fato levou-nos a abandonar este detector para o uso de CXMS.

3.3.2 - O DETECTOR EM FLUXO CONTÍNUO DE GÁS

Este detector, Fig. 3.3, permite tanto o uso de $He+CH_4$ para CEMS quanto o uso de $Ar+CH_4$ para CXMS.

Empregamos este detector principalmente para CXMS onde o detector selado apresentou queda na eficiência.

Devido à sua construção, este detector apresenta o inconveniente de não aceitar variações na espessura da amostra. Trabalha com pressão atmosférica, e como o gás está em fluxo contínuo, elimina o problema de pequenas contaminações do mesmo. O fluxo mantido é pequeno, podendo ficar fechado por horas (± 0.2 bolhas/segundo).

Este detector foi o que apresentou a maior eficiência, tanto para CEMS quanto para CXMS.

Para CEMS este detector trabalha com uma diferença de potencial entre 1100 e 1150 V, obtendo aproximadamente 100 contagens por minuto na linha de base, e levando aproximadamente 48 horas para definir um espectro ferromagnético.

Já para CXMS empregamos uma diferença de potencial entre 1250 e 1300 V, obtendo aproximadamente 1000 contagens por minuto na linha de base, e levando também 48 h para definição de um espectro.

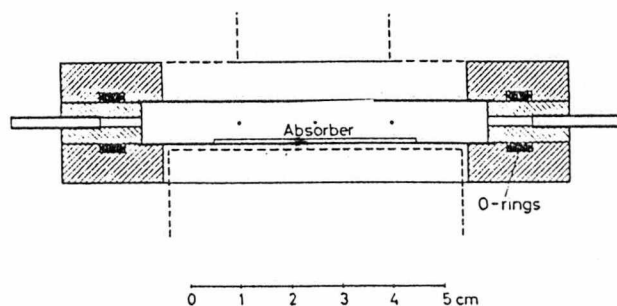


Fig. 3.3 - Detector em fluxo para CEMS e CXMS de fabricação própria.

3.4 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras utilizadas para estudo dos nitretos de ferro formados durante a operação de nitretação foram:

- a) Pó de ferro puro (99%) e,
- b) Aço SAE 1020 em forma de discos com 22mm de diâmetro e entre 2.5 e 3.5 mm de espessura.

O pó de ferro puro não necessitava nenhum tratamento prévio, porém o mesmo não acontecia às amostras de aço.

As amostras de aço eram obtidas de barras de aço SAE 1020 que após cortadas e devidamente faceadas necessitavam polimento. Para o polimento usamos uma seqüência de lixas de grana 240 até 600, seguido de um polimento com alumina 1.5 μm e 0.3 μm utilizando um disco de feltro giratório e água como fluido.

Segundo a literatura [20], tais polimentos introduzem efeitos de transformação austenítica, podendo causar o aparecimento de um singlete no espectro Mössbauer com um valor de IS pequeno.

Ocorrendo este problema devemos fazer uma decapagem química. Todavia não encontramos nenhuma alteração entre o espectro da amostra polida (Fig. 3.4) e o espectro da mesma amostra após decapagem química com ácido oxálico [30](Fig. 3.5). O que não indica que a transformação não ocorreu, mas sim que foi fina demais para ser apreciada por CEMS, pois o ponto de transformação austenítica do aço SAE 1020 é da ordem de 1160 K [28]. Como nos aços por nós utilizados esta transformação não interfere na análise Mössbauer, já que está fora da ordem de grandeza analisada, abandonamos o tratamento superficial com ácido oxálico (ver Tab 3.3) tendo como tratamento superficial apenas o polimento.

80 cm ³ de água destilada	A solução deve ser preparada no momento do uso. Deixar o ácido agir por 15min. a 308K
28 cm ³ de ácido oxálico a (100 g/l)	
4 cm ³ de água oxigenada a 30 %	

Tab. 3.3 - Receita para decapagem química com ácido oxálico [30].

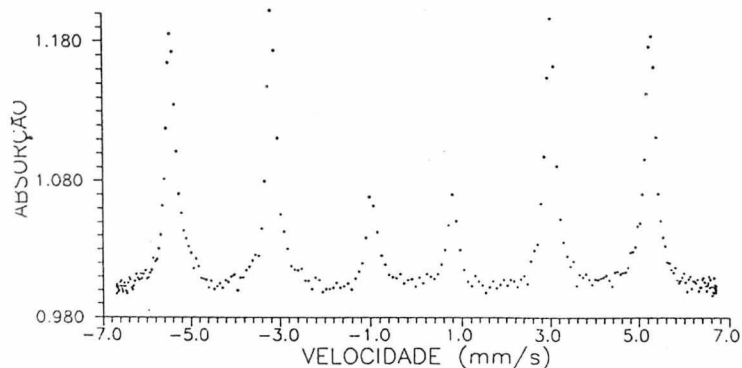


Fig. 3.4 - Espectro de CEMS de uma amostra de aço SAE-1020 após polimento com alumina (0.3 μm), onde observamos apenas o sexteto correspondente ao substrato de α-Fe.

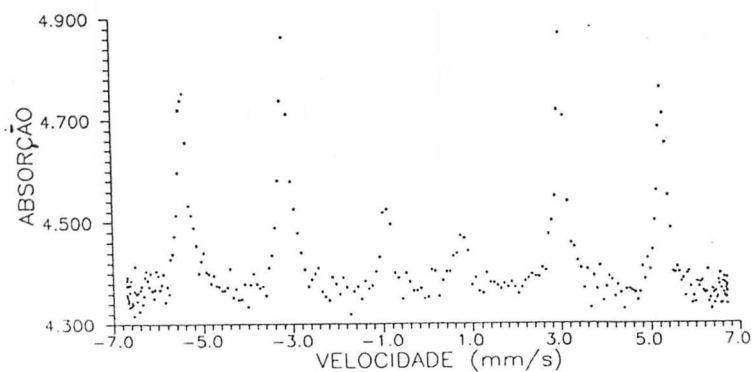


Fig. 3.5 - Espectro de CEMS da mesma amostra referida na Fig. 3.4 após o ataque com ácido oxálico conforme Tab. 3.3.

3.4.1 - O FORNO DE TUBO

O esquema de funcionamento das nitretações gasosas com atmosfera de amônia em forno de tubo podemos observar na Fig. 3.6 e na Tab. 3.4 observamos a relação detalhada do equipamento utilizado.

Neste forno de tubo a câmara constitui-se de um tubo de vidro pyrex em forma de "U" com dois diâmetros: um capilar de admissão e pré-aquecimento do gás e o tubo de saída e alojamento da amostra com diâmetro de 30 mm. Por fora deste encontra-se o termopar de Platina-Rhodio e, envolvendo todo o sistema, o forno com controle de temperatura.

Observamos que nesta configuração a variação da temperatura no interior do forno mantinha-se inferior a 10 K.

Na Tab. 3.5a podemos observar os dados referentes às nitretações obtidas neste sistema com pó de ferro e na Tab. 3.5b os dados para as amostras de aço SAE-1020.

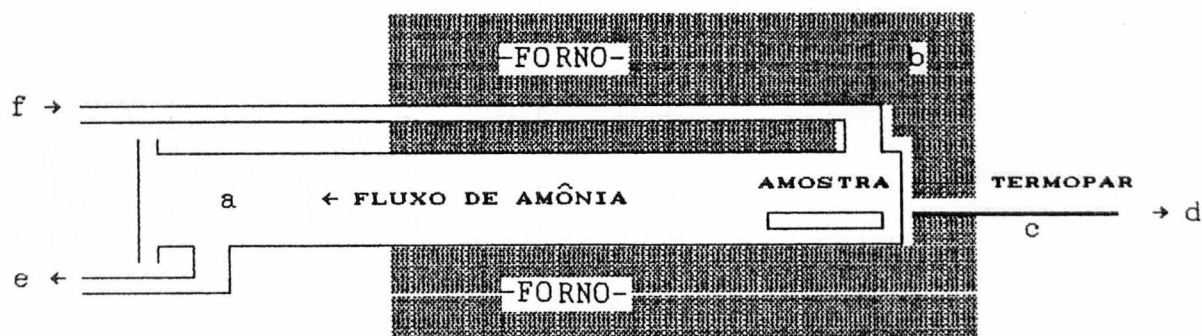


Fig. 3.6 - Forno de tubo para nitretação com atmosfera de amônia gasosa. Para nitretações usando pó de ferro usamos como porta amostra uma barqueta de pyrex.

Pos.	Descricao	Fabricante	Conectado a
a	Câmara de pyrex em "U"	Própria	pos. b,e,f
b	Forno modelo R2 M2C 1000°C	VEB Electro	pos. a,c
c	Termopar platina-rhodio S	ECIL S.A.	pos. b,d
d	Voltímetro YF-1030C	YFE	pos. c
e	Contador de bolhas	Própria	pos. a
f	Garrafa de Amônia 99 %	White Martins	pos. a

Tab. 3.4 - Relação do equipamento utilizado na nitretação com atmosfera de amônia.

Tempo(min)	Ti.(°K)	Tf.(°K)	N em peso	Amostra	Número
420	300	660	3.97 %	Po de Fe	N002
615	870	750	11.01 %	Po de Fe	N003
1340	300	920		Po de Fe	N029
3	700	700		SAE 1020	N012
5	700	700		SAE 1020	N008
5	300	700		SAE 1020	N006
10	700	700		SAE 1020	N009
15	300	700		SAE 1020	N007

Tab. 3.5 - Relação das amostras obtidas por nitretação com amônia. A parte superior da tabela refere-se à nitretação de pó de ferro, enquanto que a parte inferior, à nitretação de amostras de aço SAE 1020. Ti e Tf são as temperaturas iniciais e finais respectivamente.

Antes de se iniciar qualquer nitretação procedia-se à lavagem do tubo, fluxando amônia durante 30 minutos com fluxo aproximado de 20 bolhas por minuto e com este mesmo fluxo procedia-se à nitretação. Terminada a nitretação o tubo de vidro era retirado do forno e a amostra resfriava-se sob o mesmo fluxo de amônia, levando aproximadamente 0.5 horas para atingir a temperatura ambiente.

3.4.2 - A CÂMARA DE NITRETAÇÃO IÔNICA

O esquema de funcionamento da câmara de nitretação iônica pode ser observado na Fig. 3.7 e maiores detalhes podem ser obtidos em [27].

Toda construída em aço inox, esta câmara não possui sistema para aquecimento da amostra sendo a mesma aquecida apenas pela corrente proveniente da descarga. Assim, a densidade de corrente é função da temperatura desejada e conseqüentemente a tensão também o é.

Os gases utilizados são de alta pureza (99.99%) e para que eventuais impurezas na superfície da peça fossem eliminadas procedíamos a uma pré-descarga com argônio a 300 Pa de pressão até atingirmos a temperatura de trabalho (570-630 K).

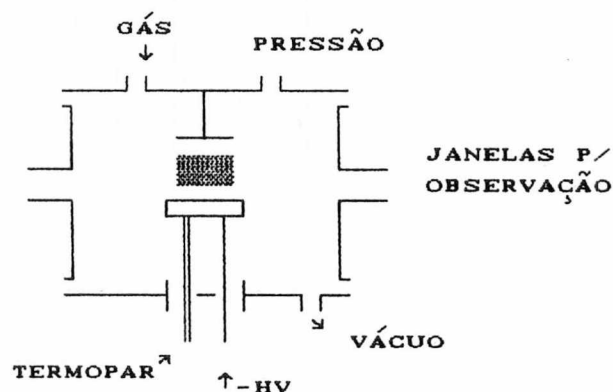


Fig. 3.7- Câmara de nitretação iônica. Maiores detalhes na Ref. [27]

Após a limpeza com a descarga de argônio restabelecíamos o vácuo em todo o sistema. Durante este processo a amostra trocava calor com o meio resfriando-se, e esta queda de temperatura pode ser apreciada no início da Fig. 3.8. Deste modo, ao iniciarmos a nitretação, a amostra encontrava-se com uma temperatura menor, necessitando um reaquecimento. Isto gerava uma situação inicial de não estabilidade (aproximadamente 15 minutos) observada nas Figs. 3.8, 3.9 e 3.10; na região em que a temperatura, a tensão e a corrente variam bruscamente com o tempo. Deste modo torna-se difícil qualquer avaliação com respeito às nitretações com tempo inferior à 20 minutos. Após o reaquecimento da amostra à temperatura de nitretação o sistema entra em regime atingindo a situação de equilíbrio.

As figuras 3.8, 3.9 e 3.10 apresentam respectivamente temperatura, tensão e corrente em função do tempo de nitretação das amostras NO20, NO24 e NO25, onde pode-se observar que, uma vez atingida a temperatura de trabalho, todas as outras condições se estabilizam.

As Tab. 3.7, 3.8, 3.9 e 3.10 apresentam os dados sobre as nitretações obtidas nesta câmara.

Após terminada a nitretação a amostra resfriava-se no interior de câmara com a mesma pressão e atmosfera por um período de aproximadamente 4 horas.

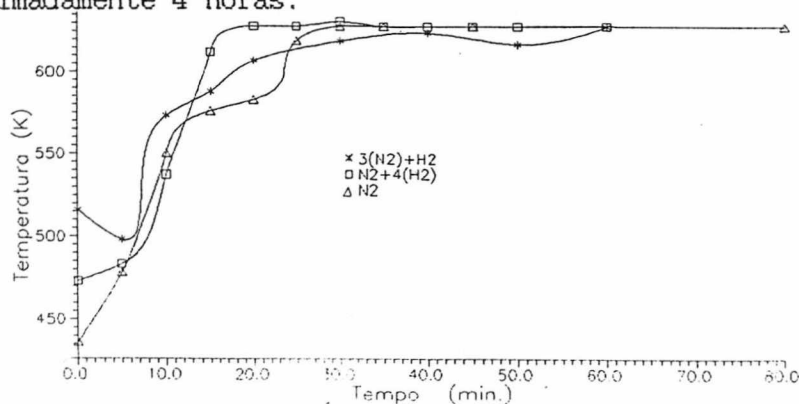


Fig. 3.8 - Temperatura medida no termopar em função do tempo de nitretação. Observe a região de instabilidade que surge da queda na temperatura da amostra durante a limpeza da câmara.

t(min)	Ti(K)	Tf(K)	U(kV)	j(A/m ²)	F(cm ³ /s)	P(Pa)	Número
05	440	525	0.340	23.53	1.440	320	N016
15	480	610	0.400	19.61	0.710	267	N022
20	400	600	0.340	20.00	0.608	400	N014
40	400	630	0.360	18.04	1.210	320	N015
80	505	620	0.390	15.69	0.680	320	N020

Tab 3.7 - Relação das amostras íon-nitretadas com mistura gasosa de Nz(75%)+Hz(25%). O fluxo e a pressão correspondem à situação de equilíbrio. Ti e Tf representam as temperaturas iniciais e finais.

t(min)	Ti(K)	Tf(K)	U(kV)	j(A/m ²)	F(cm ³ /s)	P(Pa)	Número
20	450	595	0.500	19.22	1.630	400	N019
30	515	620	0.500	15.69	0.900	360	N021
40	370	480	0.270	11.76	1.360	347	N017
60	530	620	0.520	18.82	0.860	360	N023

Tab. 3.8 - Relação das amostras íon-nitretadas com mistura gasosa de Nz(20%)+Hz(80%). O fluxo e a pressão correspondem à situação de equilíbrio.

t(min)	Ti(K)	Tf(K)	U(kV)	j(A/m ²)	Pi(Pa)	Pf(Pa)	Número
20	465	620	0.500	18.82	360	400	N026
60	465	620	0.500	18.43	360	440	N024

Tab. 3.9 - Relação das amostras íon-nitretadas com mistura gasosa de Nz(20%)+Hz(80%) sem fluxo. Pi e Pf são às pressões iniciais e finais.

t(min)	Ti(K)	Tf(K)	U(kV)	j(A/m ²)	F(cm ³ /s)	P(Pa)	Número
40	590	700	0.660	16.33	0.560	267	N051
80	390	620	0.460	12.55	0.640	267	N025

Tab. 3.10 - Relação das amostras íon-nitretadas com atmosfera de N₂(100%). O fluxo e a pressão correspondem à situação de equilíbrio.

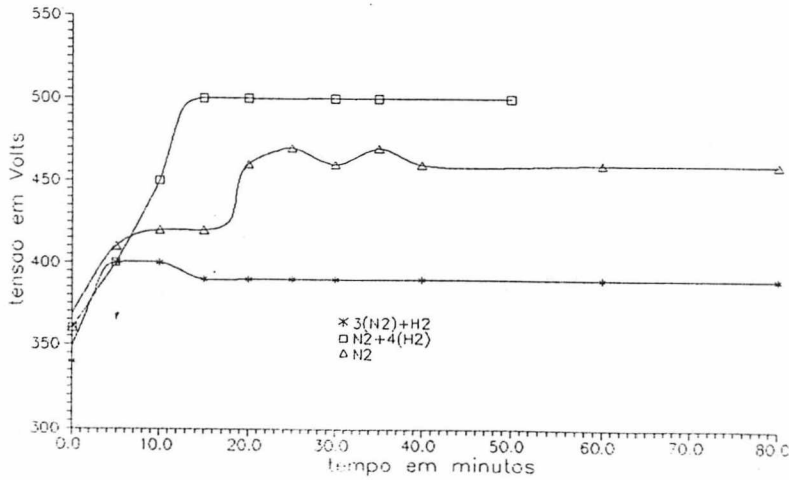


Fig. 3.9 - Tensão aplicada em função do tempo de nitretação.

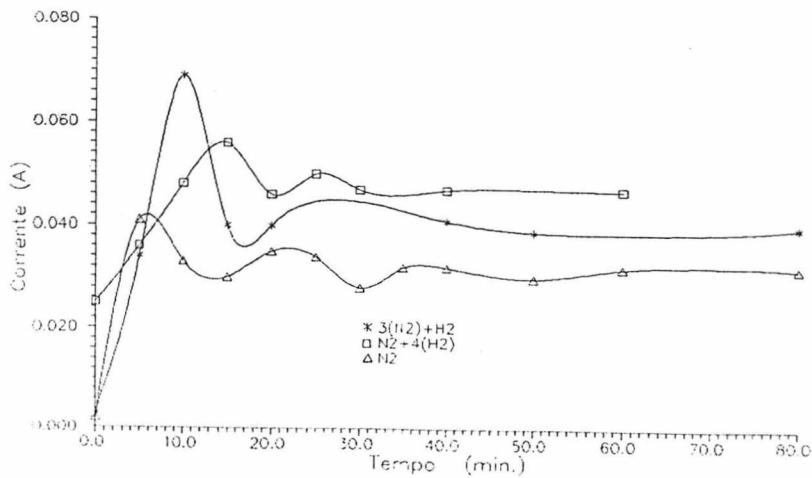


Fig. 3.10 - Corrente medida em função do tempo de nitretação.

3.4.3 - A CÂMARA PARA NITRETAÇÃO EM PÓS-DESCARGA

O esquema da câmara para nitretação em pós-descarga pode ser observado na Fig. 3.11. Seu corpo é constituído de um tubo de vidro pyrex com 30 mm de diâmetro interno. Ao fundo encontra-se a amostra devidamente aterrada por um fio de aço inox, 100 mm acima encontra-se o primeiro eletrodo (cátodo) e a 80 mm acima deste encontra-se o segundo eletrodo (ânodo). Mais acima, encontramos a derivação de 15 mm de diâmetro onde estão conectadas a cabeça medidora de pressão e a entrada do gás vindo do fluxímetro.

A boca do tubo que permite o acesso à amostra é selada através de uma rolha de borracha. No fundo do tubo, ao lado da amostra encontra-se a derivação para a exaustão do gás com 10 mm de diâmetro, que é conectada à bomba de vácuo. Todo esse conjunto é parcialmente inserido em um forno com temperatura controlada por um termopar de Platina-Ródio. A Tab. 3.11 apresenta a relação detalhada do equipamento utilizado.

Entre o terra e o fio de aço inox conectado à amostra está o amperímetro "d" que faz a verificação da existência de corrente iônica proveniente da região luminescente. O amperímetro "b" apresenta a leitura da corrente total passando pelo sistema. O uso de voltímetro não se faz necessário porque a fonte já possui um monitor interno de tensão.

Esta câmara também permite fazer nitretações iônicas pelo simples ato de desconectar o cátodo oco, assim a descarga dá-se através do ânodo e a amostra atua como cátodo.

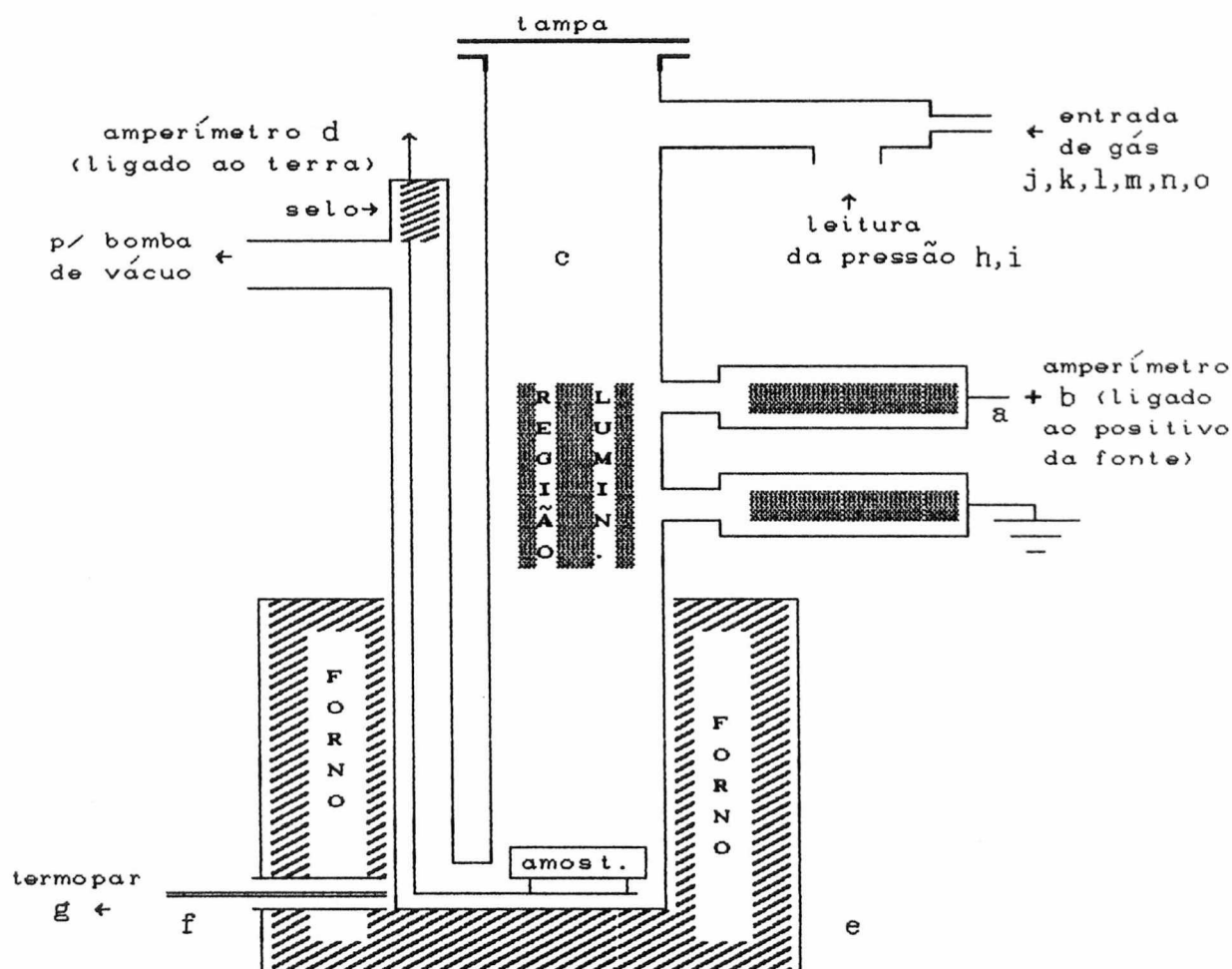


Fig. 3.11 - A câmara de nitretação em pós-descarga.

A tabela 3.12 apresenta as amostras nitretadas através desta câmara. Observe que para estas nitretações não existe o tempo correspondente ao aumento da temperatura, pois o aquecimento da amostra é feito externamente através do forno (Tab. 3.13 pos. "e"). Terminada a nitretação, o tubo é erguido para fora do forno para que a amostra esfrie mais rapidamente (± 2 horas) mantendo-se o fluxo e a pressão de trabalho.

Pos.	Descricao	Fabricante	Conectado a
a	Fonte de alta tensão	Própria	ao terra e a pos. b
b	Amperímetro MIC-2200A	RE-SOM	anodo da pos. c , a pos. a
c	Câmara de pós-descarga	Própria	
d	Amperímetro MIC-2200A	RE-SOM	amostra pos. c e ao terra
e	Forno modelo R2 M2C 1000°C	VEB Electro	
f	Termopar platina-ródio S	ECIL S.A.	pos. e , g
g	Voltímetro YF-1030C	YFE	pos. f
h	Cabeçote 16202B3	LEYBOLD-HERAEUS	pos. c , i
i	Medidor de THERMOVAC	LEYBOLD-HERAEUS	pos. h
j	Fluxímetro RDM1 L'AIR LIQUIDE - ALPHAGAS		pos. c , k
k	Reservatório com manômetro	Própria	pos. j,l,m,n
l	Garrafa de Argônio 99,99%	White Martins	pos. k
m	Garrafa de Hidrogênio 99,99%	White Martins	pos. k
n	Garrafa de nitrogênio 99,99%	White Martins	pos. k
o	Bomba de Vácuo	LEYBOLD-HERAEUS	pos. c

Tab. 3.11 - Descrição dos componentes do sistema de pós-descarga.

t(min)	T(K)	U(kV)	I(mA)	F(cm ³ /s)	P(Pa)	Ic(μA)	Numero
40	630	0.820	35.5	0.430	400	nao medido	N042
40	683	2.500	45.5	0.710	293	0.5	N054
80	642	0.820	35.9	0.400	400	nao medido	N044
limpeza 60(Hz)	700	1.300	26.0	0.020	320	122.7	-----

Tab. 3.12 - Amostras obtidas por pós-descarga em plasma de 75%N₂+25% H₂. Ic= corrente iônica correspondente aos íons alcançando a amostra.

3.4.4 - A CÂMARA DE NITRETAÇÃO EM PÓS-DESCARGA COM EXCITAÇÃO POR MICRO ONDAS

O esquema para nitretação em pós-descarga com excitação por micro onda pode ser observado na Fig. 3.12. Seu corpo constitui-se de um tubo de pyrex com 20 mm de diâmetro na parte mais estreita, onde ocorre a descarga, e 30 mm na parte posterior, onde encontra-se a amostra. A amostra está apoiada no porta amostra que está devidamente aterrado e conectado a um termopar do tipo chromel-alumel. A parte de maior diâmetro da câmara encontra-se no interior de um forno de tubo e pode ser rapidamente removida deste para o resfriamento da amostra. A cavidade ressonante pode ser deslocada para frente e para trás (± 20 cm) com o objetivo de variar a concentração das espécies geradas no plasma que alcançam a amostra.

O forno de tubo consiste de um tubo cerâmico com 46 mm de diâmetro interno e 300 mm de comprimento. Neste enrolamos 3.5 m de fio resistivo KDS ($\phi 0.8 \times 0.1$ de $17.9 \Omega/m$) de forma dupla com o fim de evitar qualquer campo magnético resultante. Este enrolamento fora recoberto com uma camada de aproximadamente 30 mm de gesso, e externamente e posteriormente com mais 30 mm de lã de rocha. O controle da temperatura é feito através de um termopar do tipo chromel-alumel ligado a um controlador de temperatura ECI-CLT que chaveia a alimentação do forno, esta por sua vez, está ligada a um controle de potência por chaveamento de tiristor. Deste modo, controlamos não apenas a temperatura do interior do forno, mas também a potência consumida pelo mesmo.

A tabela 3.13 apresenta a descrição detalhada do equipamento utilizado. A Fig. 3.13 apresenta a curva de aquecimento e resfriamento do forno de tubo à 400 W de consumo, sem o tubo de pyrex e com ambas as extremidades fechadas.

A amostras nitretadas nesta câmara estão relacionadas na tabela

3.14. Observe que nesta configuração o fluxo apresenta-se bem maior, isto deve-se em parte à configuração envolvendo apenas tubos de maior diâmetro.

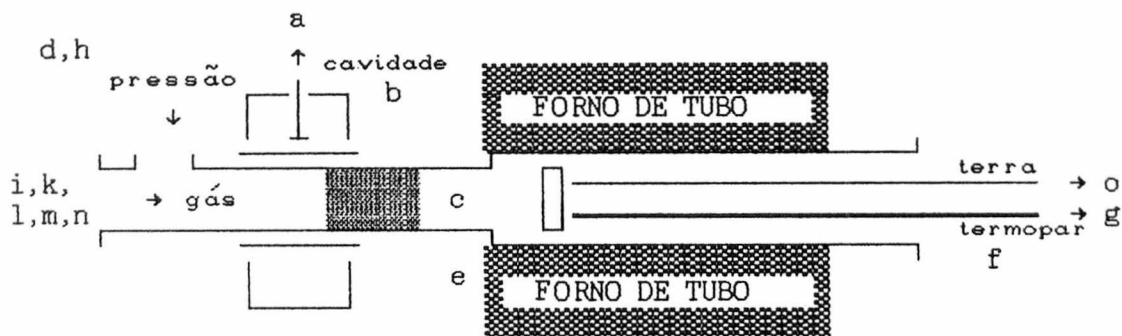


Fig. 3.12 - Esquema da câmara para nitretação em pós-descarga com excitação por micro onda.

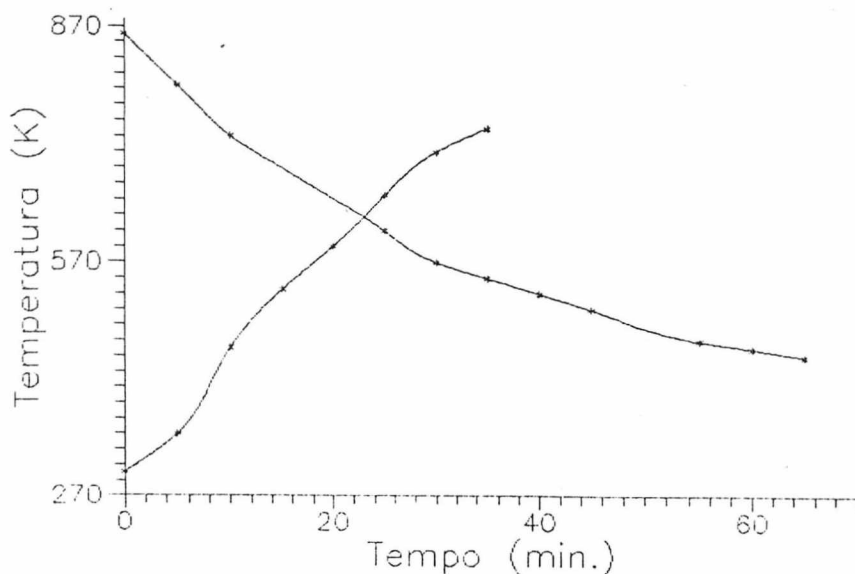


Fig. 3.13 - Curvas de aquecimento e resfriamento do forno de tubo a 400 W de consumo e com as extremidades fechadas.

Pos.	Descricao	Fabricante	Conectado a
a	Fonte de Micro Ondas 15222	MCL-Inc.	pos. b
b	Cavidade Ressonante	Própria	pos. a, c
c	Câmara de pós-descarga	Própria	pos. c,d,e
d	Cabeçote 16202B3	LEYBOLD-HERAEUS	pos. c
e	Forno de Tubo 30-600°C	Própria	pos. c
f	Termopar chromel-alumel	ECIL S.A.	pos. e , g
g	Voltímetro YF-1030C	YFE	pos. f
h	Medidor de THERMOVAC	LEYBOLD-HERAEUS	pos. d
i	Fluxímetro RDM1 L'AIR LIQUIDE - ALPHAGAS		pos. c , k
k	Reservatório com manômetro	Própria	pos. i,l,m,n
l	Garrafa de Argônio 99,99%	White Martins	pos. k
m	Garrafa de Hidrogênio 99,99	White Martins	pos. k
n	Garrafa de nitrogênio 99,99	White Martins	pos. k
o	Bomba de Vácuo	LEYBOLD-HERAEUS	pos. c

Tab. 3.13 - Descrição dos componentes do sistema de pós-descarga com excitação por micro-ondas.

t(min)	T (K)	F(cm ³ /s)	P (Pa)	\mathcal{P} (W)	% H ₂	Número
60	690	0.300	27	80	00	N056
70	700	0.120	40	80	15	N057
70	700	0.120	27	70	20	N058

Tab. 3.14 - Relação das amostras nitretadas em pós-descarga excitada por micro-ondas. \mathcal{P} é a potência entregue à cavidade ressonante.

3.5 - ANÁLISES SUPLEMENTARES DE APOIO

Como suporte para espectroscopia Mössbauer lançamos mão de algumas análises. Estas não tiveram a finalidade de fornecer respostas imediatas às nossas investigações, mas foram de fundamental importância para reforçar os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer. São elas:

a) Pesagem

A pesagem foi usada para verificação da quantidade de nitrogênio absorvido nas nitreções ao forno, em pó de ferro, permitindo a determinação da estequiometria do nitreto formado. Utilizamos uma balança de 5 dígitos após a vírgula, marca METTLER H51.

b) Microscopia Ótica

Para verificação dos aspectos superficiais tais como rugosidade, hábitos etc..., por microscopia ótica foi feita a análise superficial das amostras de aço SAE 1020 nitretadas em diversas condições. Estas foram observadas e posteriormente fotografadas em um microscópio ótico de marca NEOPHOT 30 JENA com aumentos de 1000X .

CAPITULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos, sua análise e discussão. Optamos por dividir o presente capítulo em três subsecções (4.2 e 4.3) sob o seguinte critério:

Secção 4.2, intitulada "Alguns Dados Relevantes Sobre Nitretos de Ferro", que apresenta uma discussão sobre os nitretos de ferro em si. Nesta subsecção apresentamos uma revisão bibliográfica a respeito das fases formadas e suas estabilidades, alguns pontos sobre a estrutura eletrônica destes nitretos e também identificação das fases obtidas através do espectro Mössbauer.

Secção 4.3, intitulada "Formação dos Nitretos de Ferro", que apresenta uma discussão sobre os mecanismos de nitretação sob diferentes processos bem como paralelos entre a Nitretação com Amônia, Ion Nitretação e Nitretação em Pós-Descarga.

Secção 4.4, intitulada "Relação das Amostras Nitretadas com Parâmetros Mössbauer, Espectros Mössbauer e Fotografias Superficiais" que apresenta os parâmetros Mössbauer sumarizados em forma de tabela juntamente com os espectros Mössbauer e fotografias com aumentos de 1000 vezes da superfície das amostras nitretadas.

4.2 - ALGUNS DADOS RELEVANTES SOBRE NITRETOS DE FERRO

4.2.1 - O DIAGRAMA DE FASES

Na figura 4.1 podemos observar o diagrama de fases ferro-nitrogênio. Dados cristalográficos e comparações com o sistema ferro-carbono também podem ser obtidos em [27].

A fase γ (também chamada de Nitro-austenita), estável acima de 860 K, tem estrutura fcc sendo isomorfa à austenita Fe-C. A γ -Fe-N pode ser retida à temperatura ambiente se a concentração de Nitrogênio for maior do que 2.4 % em peso [4]. Também os nitretos formados a temperaturas superiores a 970 K só podem ser retidos à temperatura ambiente mediante a adição de um terceiro elemento estabilizador da fase (ex.: carbono, mangânes, enxofre etc...) [29]. O resfriamento suficientemente rápido da Nitro-austenita pode gerar a fase chamada Nitro-Martensita. A nitro-martensita é meta-estável e sua evolução pode ser apreciada em tempos pequenos como por exemplo, um mês. Esta fase evolui para outras duas fases diferentes: γ' -Fe₄N se o envelhecimento dá-se acima de 470 K e α'' -Fe₁₆N₂ se o envelhecimento dá-se em temperaturas abaixo de 470 K [4].

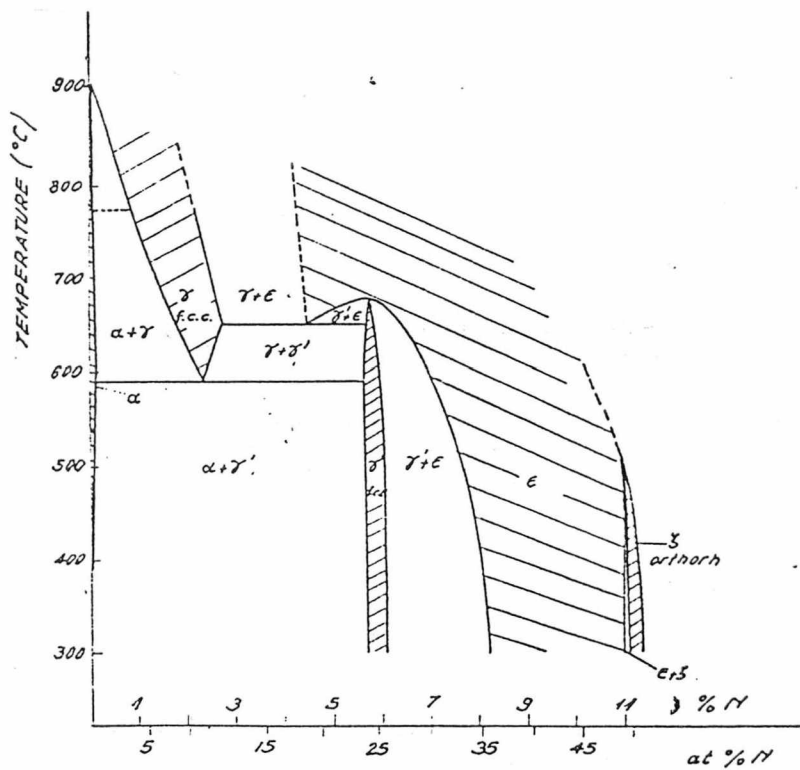


Fig 4.1 - Diagrama de fases do Sistema Ferro-Nitrogênio.
 Reproduzido de [23].

4.2.2 - A FASE γ' -Fe₄N

Como podemos observar na Fig. 4.1, a fase γ' -Fe₄N possui uma faixa estequiométrica entre 5.30 e 5.75 % em peso de Nitrogênio (19.52 à 20.63 % atômico de Nitrogênio). Sua estrutura pode ser apreciada na Fig. 4.2. Sendo a fase mais estável do diagrama ferro-nitrogênio, esta fase possui estabilidade até 913 K [23]. Apesar disto todos os nitretos de ferro são meta-estáveis. À temperatura ambiente a taxa de decomposição é ínfima e subindo a temperatura p/ 800 K a fase γ' -Fe₄N apresenta uma fugacidade de nitrogênio de 5600 atm [22].

A fase γ' -Fe₄N é ferromagnética e sua temperatura de Curie para a composição estequiométrica Fe₄N é de 761 K. Já para a faixa compreendida entre Fe₄N_{0.97} e Fe₄N_{1.04}, que está na região da γ' , a temperatura de Curie varia de 754 K a 781 K [22]. Sendo assim a determinação de T_c é um bom parâmetro para a determinação da estequiometria exata desta fase.

O espectro Mössbauer do nitreto γ' -Fe₄N apresenta 3 subespectros ferromagnéticos (ver secção 4.4, Tab. 4.1-N029) que correspondem a dois sítios cristalográficos distintos. O primeiro sítio com campo hiperfino maior corresponde ao ferro localizado no canto do cubo (Fe-0) e os outros dois correspondem aos ferros localizados nas faces do cristal (Fe-II) (usaremos a notação Fe-X para indicar que o átomo em questão está numa condição tal que possua X primeiros vizinhos de nitrogênio). Uma explicação sobre o aparecimento destes três subespectros Mössbauer para apenas dois sítios cristalográficos inequívocos, juntamente com o caracter elétron doador do nitrogênio pode ser obtido no apêndice I. Neste apêndice encontramos também a caracterização eletrônica desta fase num estudo Mössbauer auxiliado por cálculos "ab-initio" que esclarecem algumas das divergências nos dados com respeito à fase γ' -Fe₄N [22] à [26].

Os parâmetros Mössbauer e o respectivo espectro atribuído à fase

γ' -Fe₄N podem ser observados na secção 4.4, Tab. 4.1-N029 e pág. 88.

A fase γ' -Fe₄N aceita pouca substituição do nitrogênio por carbono e segundo [23] o carbono na fase γ' -Fe₄N age sobre os parâmetros de rede, e diminui a temperatura de Curie. A fase γ' -Fe₄(C,N) é instável e evolui liberando N₂ e formando uma fase que se enriquece em C finalizando na cementita.

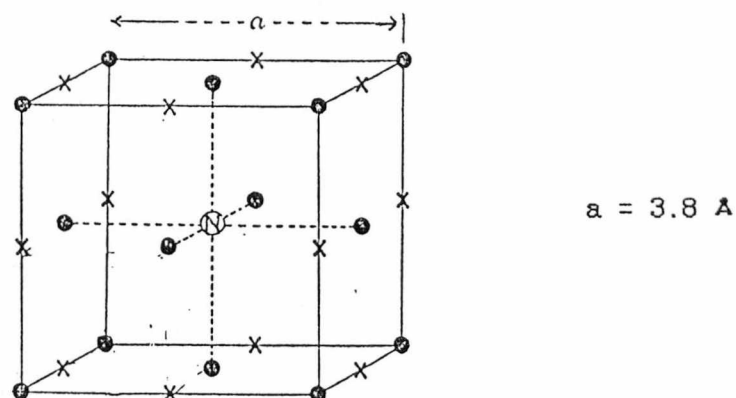


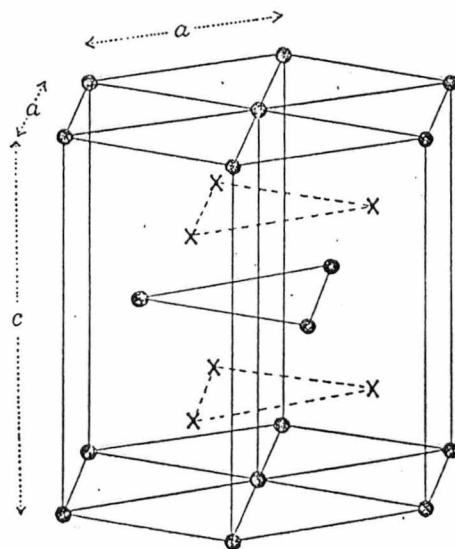
Fig. 4.2 - Célula unitária cúbica da fase γ' -Fe₄N. Reproduzido de [33]. ● = Fe; X = Interstícios Octaédricos Vazios; ⊗ = N.

4.2.3 - A FASE ε -Fe_{3.3-2}N

A fase ε -Fe_xN é hexagonal e sua estrutura pode ser observada na Fig. 4.3. Possuindo uma faixa estequiométrica muito larga, a distribuição do nitrogênio dá-se por preenchimento de vacâncias [29]. Diferentemente da fase γ' -Fe₄N na fase ε -Fe_xN ($2 < x \leq 3.3$) encontramos sítios de ferro com 1, 2 ou 3 primeiros vizinhos de nitrogênio.

O campo hiperfino no sítio de ferro varia inversamente proporcional ao número de primeiros vizinhos de nitrogênio e diretamente proporcional com o incremento do parâmetro de rede. Como o incremento de nitrogênio aumenta o parâmetro de rede (a razão c/a varia de 1.60 para 1.65) o campo hiperfino num determinado sítio apresenta um comportamento de "sobe e desce" [4]. Analisemos um sítio isolado de ferro, que possua, por exemplo, dois primeiros vizinhos de nitrogênio. Ao adicionarmos pequena quantidade de nitrogênio no sistema o parâmetro de rede aumenta, e conseqüentemente o campo hiperfino; porém ao adicionarmos uma quantidade maior de nitrogênio, o sítio de ferro terá o número de primeiros vizinhos de nitrogênio incrementado, tendo assim o campo hiperfino diminuído, Fig. 4.7.

Esta fase aceita uma substituição de nitrogênio por carbono de até 16 % atômico [22] com a temperatura de Curie variando de 180 K a 660 K e tanto o nitreto quanto o carbo-nitreto de ferro ε são ferro-magnéticos. Sua estabilidade térmica permite temperaturas de até 850 K [21] sendo que, ultrapassada esta temperatura a fase ε -Fe_{3.3}N libera nitrogênio e evolui para γ' -Fe₄N.



$$a = 2.7 \text{ \AA}$$

$$c = 4.4 \text{ \AA}$$

Fig 4.3 - Estrutura cristalográfica da Fase ϵ -Fe_{3.9-2}N. Reproduzido de [33]. ● = Fe; X = Interstícios 1/3 ocupados por N.

4.2.4 - A FASE ξ -Fe₂N

Esta fase possui uma faixa estequiométrica bastante estreita isto é, entre 11.1 e 11.3 % em peso [4](32.74 à 33.33 % atômico de Nitrogênio), é ortorrômbica conforme célula unitária apresentada na Fig. 4.4.

Apesar de [23] ter afirmado que a ξ -Fe₂N é ferromagnética e que a temperatura de Curie para esta fase é de 70 K, [34] fazendo estudos Mössbauer da fase ξ -Fe₂N demonstrou experimentalmente que ainda a 4.2 K esta se apresenta paramagnética.

Nesta fase todos os sítios de ferro encontram-se com três primeiros vizinhos de nitrogênio e sendo assim o espectro apresenta um único subespectro Mössbauer que caracteriza a fase. Veja Tab. 4.1-N003, N007.

O espectro Mössbauer da fase ξ -Fe₂N apresenta o maior Deslocamento Isomérico (IS) de todas as fases de nitretos de ferro contidas no diagrama de fases, 0.445 mm/s (ref. ao α -Fe), indicando uma maior troca de carga entre o ferro e o nitrogênio. Ela também apresenta o maior Desdobramento Quadrupolar das fases encontradas no diagrama de fases, 0.29 mm/s, o que reflete a menor simetria do átomo de ferro nesta fase.

A fase ξ -Fe₂N não é muito estável e em temperaturas da ordem de 720 K [21] (690 K p/ [23]) a pressões de 1 atm. já se decompõe, liberando nitrogênio e evoluindo para ϵ -Fe_{2+x}N. Esta decomposição pode ser observada na Fig. 4.5 onde apresentamos um gráfico de DSC (Differential Scanning Calorimeter) de uma amostra de nitreto de ferro com 11.1 % em peso de N (conforme N003), mostrando que a transição de fase ocorre aproximadamente a 726 K, mas a 690 K já podemos observar um início de transição indicando que esta não é bem marcada.

Fase indesejável em aplicações mecânicas, devido à sua alta fragilidade e baixa aderência ao substrato. A fase ξ -Fe₂N não suporta a aplicação de pressões, pois não tolera pequenas deformações plásti-

cas. Na figura 4.6 podemos observar o efeito de diversos ensaios de aplicação de pressão em pó de nitreto de ferro ξ -Fe₂N. A figura apresenta a distribuição de quadropolos medidos após cada ensaio, demonstrando que o átomo de nitrogênio desloca-se dentro da rede de ferro pela aplicação de pressão. Observe que se a pressão for mantida por um bom período de tempo o espectro voltará a se recompor, indicando um recozimento. Porém a mesma não resiste à moagem. Durante a aplicação de pressão o grão do pó vai quebrando e tornando-se cada vez mais fino sem que haja qualquer fenômeno de aglomeração, demonstrando a extrema fragilidade da fase.

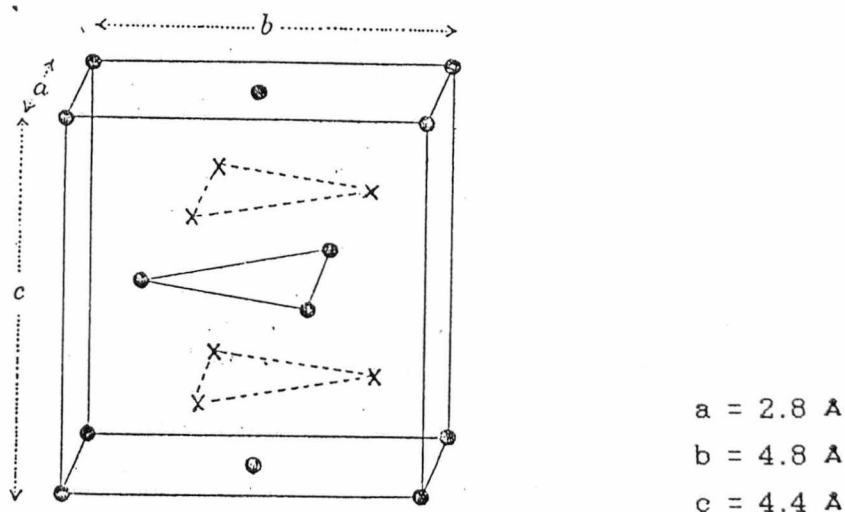


Fig 4.4 - Célula unitária da fase ξ -Fe₂N. Reproduzido de [33]. ● = Fe; X = Interstícios octaédricos 1/3 ocupados por N.

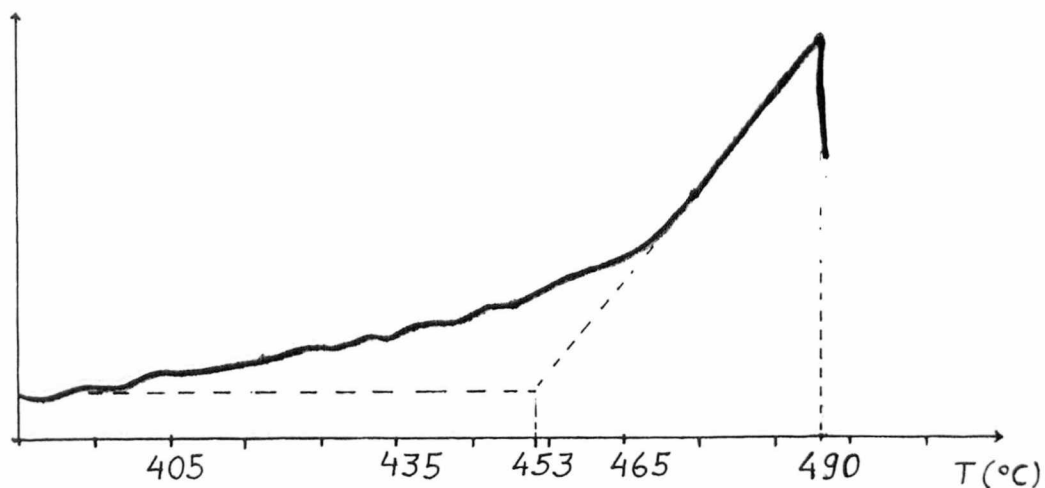


Fig 4.5 - DSC (Differential Scanning Calorimeter) da fase ξ - Fe_2N mostrando a temperatura de evolução desta fase.

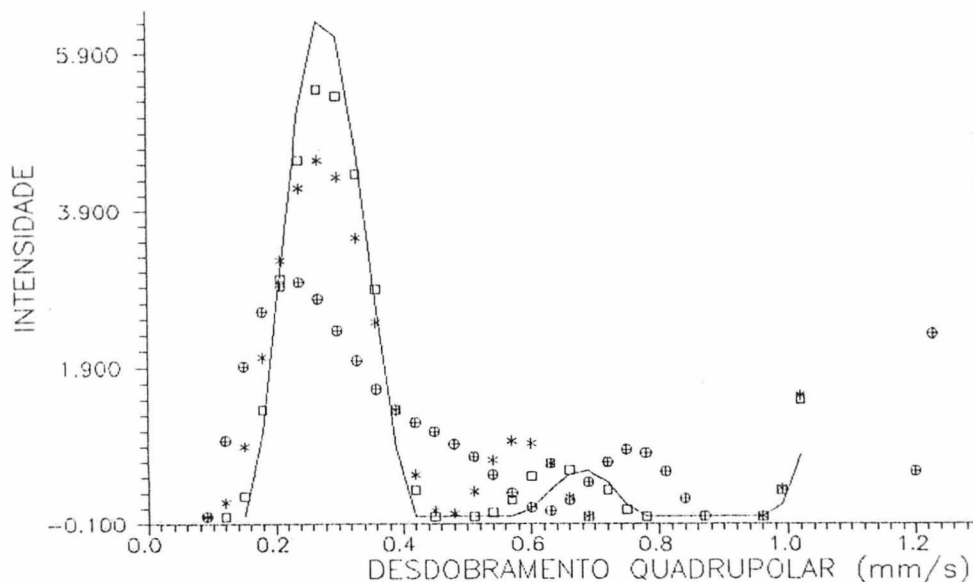


Fig 4.6 - Variação no Desdobramento Quadrupolar pela aplicação de pressão sobre o pó de ξ - Fe_2N ; linha contínua representa a distribuição quadrupolar desta fase antes da aplicação de pressão; $*$ = aplicação instantânea de 60 kgf/mm^2 ; \square = aplicação de 60 kgf/mm^2 durante 1 h; \otimes = moído.

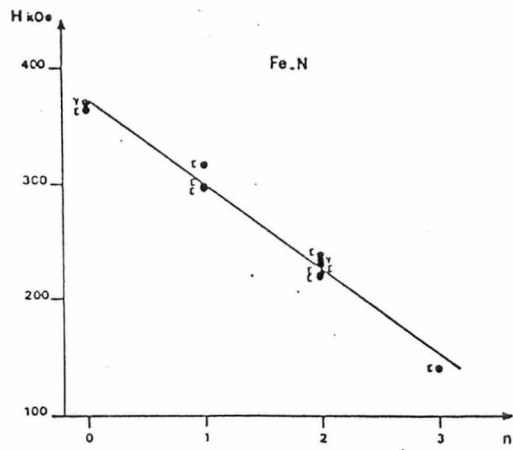


Fig 4.7 - Campo hiperfino em vários sítios de ferro em função do número de primeiros vizinhos de nitrogênio. Reproduzido de [4].

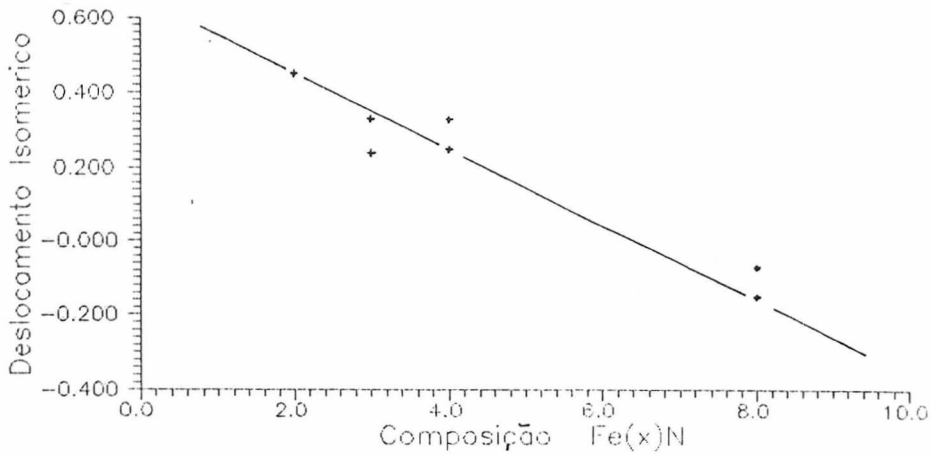


Fig 4.8 - Deslocamento isomérico do ferro em função da composição Fe_xN . IS é relativo ao α -Fe.

4.2.5 - OUTRAS FASES

Outras fases são referenciadas em diversas literaturas (ver apêndice II). A fase mais procurada foi a $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ devido ao grande valor de campo hiperfino que apresenta (aproximadamente 40 T). Sendo, porém, meta-estável, ela evolui para $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, diminuindo por esta razão o interesse pela fase. Atualmente o interesse tecnológico e científico está se voltando aos nitretos substituídos [35],[36] e [37], que apresentam maior coercitividade.

Nitretos de ferro ricos em nitrogênio (Fe_xN onde $x < 2$) são encontrados sob diversos processos de nitretação (veja apêndice II e III), mas somente como supostos precursores de formação superficial da camada nitretada. Fases como FeN e Fe_3N_2 são pouco estudadas e normalmente obtidas através de reações no estado sólido [45]. Tais fases encontram-se atualmente em estudo, de modo que suas caracterizações deverão ser motivo de trabalhos futuros deste laboratório. Um espectro Mössbauer atribuído a um nitreto de ferro rico em nitrogênio pode ser observado na secção 4.4, pág. 90 (NO25).

4.3 - FORMAÇÃO DOS NITRETOS DE FERRO

4.3.1 - INTRODUÇÃO

A interação entre o plasma e o sólido (cátodo) bem como os mecanismos envolvidos nesta interação têm sido motivo de muitos estudos. Porém, ainda hoje, não conhecemos perfeitamente bem tais mecanismos devido à sua complexidade e dependência com parâmetros que também não são bem dominados.

Em particular, a nitretação iônica é um destes casos. Ao longo dos anos de desenvolvimento desta técnica, escolas foram se formando no que dizia respeito aos mecanismos nitretadores [38],[39] e [40].

Não obstante, pudemos observar que as divergências entre os possíveis mecanismos nitretadores não se restringiam a técnicas de nitretação novas, mas também às bem conhecidas, como a técnica de nitretação gasosa em fluxo de amônia, conhecida há mais de um século.

Assim sendo concentramo-nos em tentar clarear o problema por entendermos que esclarecê-lo seria, se não impossível, pelo menos exaustivo e longo.

Nas seções seguintes descreveremos nossos resultados começando pelas nitretações gasosas e após, discutiremos os mecanismos de nitretação e sua possível evolução em função da temperatura.

4.3.2 - NITRETAÇÕES GASOSAS EM FLUXO DE AMÔNIA (NH₃).

O processo de nitretação gasosa em fluxo de amônia consiste de uma câmara aquecida pela qual flui o gás amônia (NH₃) e no interior da qual está a amostra que deseja-se nitretar. O aquecimento tem por função proporcionar a difusão do nitrogênio no interior da amostra, mas também deve excitar termicamente a molécula de NH₃, gerando uma família de radicais N-H que são mais reativos que a molécula de amônia.

Como a nitretação de ferro e ligas de ferro tem largo interesse tecnológico, procuramos desde o início condições que maximizassem o processo. Seguindo esta lógica de raciocínio encontramos que maximizar o processo de nitretação consiste em obter-se uma camada de nitreto de ferro ou de liga de ferro de boas condições (monofásica, aderente e etc...) no menor tempo possível. Para tal devemos trabalhar em uma temperatura que favoreça o surgimento de uma camada com estequiometria adequada à aplicação, e paralelamente devemos maximizar a absorção de nitrogênio pela superfície e também sua difusão pela rede cristalográfica do metal. Como a fase ξ -Fe₂N é muito frágil, está descartada como uma fase interessante do ponto de vista metalúrgico. Restam então a fase γ' -Fe₄N que no conjunto, é a que apresenta melhores características mecânicas e a fase ε -Fe₂₋₃N que apresenta maior dureza, porém maior fragilidade que a anterior. Agora, analisando sob o ponto de vista da difusão do Nitrogênio dentro da rede metálica, o coeficiente de difusão cresce monotonamente com o incremento da temperatura até \pm 900 K quando ocorre a transição para a fase γ , que é mais densa (empacotamento fcc) ocasionando uma queda no coeficiente de difusão. Assim sendo concluímos que a temperatura que maximiza a nitretação está entre 800 e 900 K ou seja, grande o suficiente para evitar a fase ξ , porém não tão grande para promover a transição para a fase γ (nitro-austenita).

Tais temperaturas tidas como ótimas para processos tecnológicos,

apresentam-se discutíveis sob o ponto de vista de investigação dos mecanismos nitretadores, já que 800 K é uma temperatura com uma taxa significativa de efusão de nitrogênio, ou seja, evolução térmica. Então optamos por estudar a cinética de formação dos nitretos a 700 K. Nesta temperatura evitamos a evolução térmica dos nitretos formados e se passarmos uma linha isotérmica neste valor pelo diagrama de fase ferro-nitrogênio (Fig 4.1) observamos ser possível formar qualquer fase ali contida.

Uma proposta para a cinética de formação de nitretos é apresentada por [41] que estudaram a formação de camadas de nitretos através de microscopia óptica e perfil de microdureza. Eles através de nitreções em atmosferas de $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ ricas em hidrogênio, argumentam que o processo ocorre por nucleação e crescimento da fase γ' - Fe_4N que após enriquece em nitrogênio contido. Ou seja, segundo eles, o processo de formação da camada de nitreto começa por uma fase pobre em nitrogênio que vai se enriquecendo. Porém tais resultados devem ser reavaliados devido à percentagem de hidrogênio usado na mistura nitretadora (até 90% de H_2) que promovem a redução da camada superficial formada.

Outra possível cinética de formação pode ser apreciada nos livros de química que tratam do assunto [42],[43] e [44]. Segundo estes, a nitreção ocorreria pela sucessiva troca do hidrogênio pelo ferro no radical N-H. Assim, os nitretos formados estariam precedidos pela formação de amidas e imidas de ferro. O primeiro dos nitretos seria o FeN , resultante da desestabilização térmica da amida de ferro ou simplesmente pela troca direta de todos os átomos de hidrogênio por um átomo de ferro nos radicais N-H. Este nitreto por sua vez evoluiria termicamente para o Fe_2N passando ou não pelo Fe_3N_2 que é anti-isomorfo ao Fe_2O_3 . Ou seja a formação de uma camada nitretada ocorreria pela evolução térmica de nitretos ricos em nitrogênio superficialmente formados.

Todavia, nitretos como o FeN e o Fe_3N_2 são referenciados apenas em literaturas antigas e obtidos por processos químicos de reação em

estado sólido [45]. Os dados bibliográficos para a amida e a imida de ferro são ainda mais escassos, certamente devido à pequena afinidade química entre o ferro e o nitrogênio nestes compostos.

No Quadro I (pag. 89) podemos observar a cinética de formação de uma camada de nitreto em amostras de aço SAE-1020 (veja também o apêndice II).

Observe que ao fazermos nossas nitretações no processo com amônia optamos por dois sistemas de aquecimento e refrigeração (Veja a secção 3.5.1 na página 37). As amostras de código N006 e N007 foram introduzidas no forno enquanto o mesmo ainda estava frio e após nitretadas, sofreram um resfriamento mais lento (4 h aprox.). As amostras N008, N009 e N012, entretanto sofreram uma variação térmica mais brusca (resfriadas em 30 min.). Deste modo as amostras N006 e N007 receberam, ao final do processo, um recozimento térmico sob pena de não termos um controle efetivo de quando exatamente, a nitretação iniciou e terminou.

O espectro N012 (Tab. 4.1 e Quadro I, pag. 89) mostra um espectro de CEMS de uma amostra nitretada por 3 minutos, onde podemos observar apenas o espectro referente ao α -Fe pertencente ao substrato. Aumentando-se o tempo de nitretação para 5 minutos podemos observar uma pequena fase com $QS = 0.285$ mm/s e $IS = 0.449$ mm/s identificada como uma fase ξ - Fe_2N e outro subspectro com valor de $QS = 0.934$ mm/s e $IS = 0.456$ mm/s que referenciaremos de agora em diante como dubleto desconhecido. Podemos observar também o subspectro referente ao α -Fe, mas observe na tabela 4.1-N008 que as larguras de linhas do espectro referente ao substrato sofreram um pequeno acréscimo. Este acréscimo nas larguras de linha do α -Fe pode ser interpretado como uma pequena distribuição no valor do campo hiperfino causada pela solubilização de nitrogênio (Nitro-ferrita). Mantendo o mesmo tempo de nitretação (5 min.) e trocando apenas as condições de aquecimento e refrigeração, observe a amostra N006 (tab. 4.1 e pag. 89), podemos observar basicamente as mesmas fases da amostra N008, porém devemos

acrescentar o aparecimento de um sítio ϵ -Fe-II [46] com campo hiperfino de 20 T. Observe também que houve uma sensível troca nas áreas relativas de cada subespectro.

Já para tempos de nitretação iguais a 10 minutos, observamos que a camada nitretada ultrapassou a faixa analisada por CEMS (≈ 300 nm), veja Tab. 4.1-N009B e Quadro I, pág. 89. Um bom ajuste deste espectro só foi possível com distribuição de desdobramento quadrupolares. Os três dubletos de maior probabilidade obtidos pelo método de distribuição forneceram um ajuste razoável e podem ser observados na página 89 e Tab. 4.1. A maior contribuição para o espectro Mössbauer na amostra N009 vem do subespectro com QS = 0.274 mm/s e IS = 0.442 mm/s, identificado como pertencente à fase ξ -Fe₂N. Observamos também o aparecimento do dubleto desconhecido com QS = 0.920 mm/s e IS = 0.390 mm/s. O terceiro subespectro com parâmetros Mössbauer de QS = 0.397 mm/s e IS = 0.347 mm/s que são próximos aos da fase ξ -Fe₂N pode ser interpretado como uma fase ξ -Fe₂N mal formada, apresentando distribuição de vacâncias. De fato, nitretando em tempos ainda maiores este subespectro desaparece, confirmando o caráter de fase mal formada.

Por último, apresentamos a amostra N007 (veja Tab 4.1 e Quadro I, pag. 89) que foi nitretada por 15 minutos. Esta amostra apresentou um espectro Mössbauer de linhas muito finas (0.22 mm/s) indicando que a fase obtida, interpretada como ξ -Fe₂N, apresenta-se bem cristalina. Os parâmetros Mössbauer desta amostra (QS = 0.285 mm/s e IS = 0.448 mm/s) estão de acordo com os apresentados por [34] e a pequena assimetria na largura de linha ($W_{21} = 1.05$) pode ser atribuída a efeitos de textura.

O dubleto desconhecido, com QS = 0.93 mm/s e IS = 0.40 mm/s, não pode ser atribuído a uma fase ϵ -Fe_xN paramagnética, já que o deslocamento isomérico deveria ser menor (veja Fig. 4.8). Uma investigação sobre a estrutura cristalina deste espectro torna-se difícil devido à sua pequena espessura. Sendo assim, a interpretação deste subespectro ficará em aberto neste capítulo. Porém notamos que, nas amostras que

tiveram resfriamento lento (4 h), este dubleto não está presente ou então sua espessura é muito pequena, podendo-se admitir que este dubleto sofre efeitos de recozimento térmico.

Como vimos no capítulo 2, CEMS pode ser usado para avaliar a espessura de uma camada ressonante qualquer, assim, nós avaliamos que a espessura da fase, interpretada como $\xi\text{-Fe}_2\text{N}$ na amostra N008, é menor do que 10 nm o que representa aproximadamente 20 planos atômicos na estrutura ortorrômbica desta fase.

Assim, desta cinética podemos concluir que de fato nos passos iniciais de formação de uma camada de nitreto de ferro, as primeiras fases formadas são as ricas em nitrogênio, que evoluem termicamente para as fases $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, com evolução de N que se difunde dentro da rede metálica do ferro. Caso contrário deveríamos ter obtido camadas ferromagnéticas de $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ ou $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ para pequenos tempos de nitretação (3-5 min.). Neste sentido os dados de [41] devem ser reavaliados, principalmente se levarmos em conta a proporção de hidrogênio adicionada à atmosfera de amônia (até 90 % de H_2) que reduz os nitretos formados.

4.3.3 - NITRETAÇÕES IÔNICAS

Ao processo de obtenção de uma camada de nitreto de ferro através de uma descarga luminescente (em regime anormal) chamamos de nitretação iônica (do termo em inglês "ion-nitriding"). O esquema de funcionamento deste processo pode ser obtido em [27] e no capítulo 3, secção 3.5.2 .

Por volta de 1973, Hudis [38] propôs que a nitretação iônica ocorreria através da interação química entre os íons de nitrogênio e a superfície sólida da amostra. Porém um ano mais tarde Tibbetts [39] mostrou que a nitretação iônica também pode ocorrer com uma grade positivamente carregada colocada a 1.5 mm acima do cátodo, concluindo que o ferro era nitretado principalmente pelas espécies atômicas e neutras-rápidas. De fato os íons positivos lentos são neutralizados alguns Angstroms antes de colidirem com o cátodo, com liberação de elétrons Auger [47]. Em 1982 Petitjean propôs na sua tese de doutorado que os radicais N-H participariam da nitretação por serem espécies pouco estáveis e por notar um acréscimo no rendimento na nitretação pela inserção de pequena quantidade de H_2 à atmosfera de N_2 .

Diferentemente Edenhofer [40] propôs que a nitretação ocorreria no estado vapor através da combinação química de átomos de nitrogênio e átomos de ferro pulverizados da superfície. Nesta linha de pensamento, Metin et al [49] usando RED (Reflection Electron Diffraction) mostraram a presença de aglomerados de ξ - Fe_2N na superfície do cátodo após 5 minutos de nitretação iônica a 823 K, argumentando que a nitretação ocorreria no estado vapor como propôs [40] (veja apêndice III).

Num teste preliminar, uma amostra foi nitretada com atmosfera de 20% N_2 +80% H_2 por 40 minutos a 480 K com pressão de 347 Pa, sendo que a mesma pode ser observada na pag. 97 e seus parâmetros na secção 4.4, Tab.4.1-NO17. Como pode-se observar, espectroscopia Mössbauer revela apenas a presença do espectro referente ao substrato de α -Fe e observações ao microscópio óptico não mostram qualquer alteração na super-

fície da amostra. Assim tomamos 480 K como um limite inferior de temperatura para nossas nitretações.

As vantagens e desvantagens de se nitretar em temperaturas mais baixas podem ser encontradas em [53]. Entre elas podemos citar a menor alteração no fator de forma, maior dureza, a amostra pode ser temperada antes do tratamento, maior tempo de nitretação e camadas nitretadas menores.

Para tentar esclarecer alguns pontos sobre os mecanismos de formação de nitretos que agem na nitretação iônica optamos por trabalhar a temperaturas de 600-630 K para evitar a evolução térmica dos nitretos formados.

Nestas nitretações utilizamos três atmosferas nitretadoras diferentes: i) 100 % N_2 ; ii) 75 % N_2 + 25 % H_2 ; iii) 20 % N_2 + 80 % H_2 .

i) 100 % N_2

O espectro de CEMS referente à amostra NO25 que foi nitretada com atmosfera de nitrogênio puro por 80 minutos a 620 K com pressão de 267 Pa pode ser observado na pag. 90 e seus parâmetros na Tab. 4.1-NO25. Este espectro revelou, além do subespectro referente ao substrato de ferro, um dubleto bastante assimétrico ($W_{21} = 1.14$ e $D_{21} = 0.53$, assimetrias nas larguras de linha e nas áreas, respectivamente) e larguras de linha também bastante grandes ($W_{id} = 0.40$ mm/s) indicando uma amorfização da fase. Esta fase não pode ser identificada como ξ - Fe_2N devido ao seu valor de desdobramento quadrupolar ($QS = 0.486$ mm/s). Apesar do valor de IS ser de 0.356 mm/s que é menor do que aquele apresentado pela fase ξ - Fe_2N , não interpretaremos este subespectro como pertencente a uma fase ϵ - Fe_xN paramagnética, mas sim como pertencente a uma fase Fe_xN com $X < 2$. De fato se observarmos o espectro NO25B na pag. 91 e o compararmos com o espectro Mössbauer do ferro que estava no estado vapor e fora coletado em um MYLAR à temperatura ambiente, notaremos algumas semelhanças. Observe que ambos os espectros têm assimetria apontando no mesmo sentido, e valores de IS positivos e aproximados. Os valores de QS e

Wid, visualmente diferentes para os dois espectros, podem ser explicados pelas diferentes temperaturas em que se encontravam os dois substratos. É mais lógico pensar que o espectro referente ao depósito sobre o MYLAR pertence a uma estequiometria do tipo FeN ou evolução térmica deste do que a uma fase $\varepsilon\text{-Fe}_{2+x}\text{N}$, então também não esperamos que o espectro da amostra NO25 pertença a uma fase $\varepsilon\text{-Fe}_{2+x}\text{N}$ depositada sobre o substrato de ferro.

Além do que, em uma outra nitretação obtida nas mesmas condições, mas a 700 K (portanto 70 graus acima da amostra anterior) e por 40 minutos, quando analisada por CEMS revelou apenas uma fase cristalina $\xi\text{-Fe}_2\text{N}$ (veja Tab. 4.1 e Quadro II, pag. 90).

ii) 75%N₂+25%H₂

Os espectros Mössbauer e seus parâmetros referentes a nitretações obtidas com atmosfera de 75%N₂+25%H₂ podem ser observados na secção 4.4, Tab. 4.1 e Quadro III, pag. 92. Nesta atmosfera a amostra NO16 foi nitretada por 5 minutos a 525 K com pressão de 320 Pa e nenhuma alteração foi constatada tanto na análise com CEMS quanto na análise com microscópio óptico.

Aumentando-se o tempo de nitretação para 15 minutos (amostra NO22 Tab. 4.1 e pag. 92), podemos observar o aparecimento de 3 novos subspectros, dois dos quais com campo hiperfino de 21.7 T e outro com $H_i = 34$ T, estes 3 subspectros combinados caracterizam a fase $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ (veja secção 4.2.2 e apêndice I) além do espectro do substrato de $\alpha\text{-Fe}$. Observe na fotografia com aumento de 1000 X da superfície (pag. 92) o aparecimento de textura superficial. Pode-se observar também que, neste espectro Mössbauer (NO22), na região central não conseguimos um bom ajuste. Isto é um indicativo da presença de um pequeno gradiente de concentração de nitrogênio, ou seja, na superfície existem fases mais ricas em nitrogênio do que a $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ em espessuras muito finas.

Este efeito fica mais evidente na amostra NO14 (veja pag. 92 e Tab. 4.1) que foi nitretada por 20 minutos a 600 K em pressão de 400 Pa

nesta mesma mistura gasosa. O espectro de CEMS da amostra NO14 apresenta as mesmas fases do espectro anterior, porém a região central do espectro apresenta-se agora já bem mais erguida em relação à linha de base, indicando a existência de fases metálicas superficiais ricas em nitrogênio.

Aumentando-se o tempo de nitretação para 40 minutos a 630 K e 320 Pa (NO15), o espectro de CEMS revela que a camada nitretada já está na ordem de grandeza analisada por CEMS e também temos oportunidade de observar que este espectro revela a presença das três fases mais conhecidas (γ' -Fe₄N, ε -Fe₂₋₃N e ξ -Fe₂N). Devido ao grande número de subspectros que esta fase apresenta não foi possível um bom ajuste pela combinação destes subspectros. Uma alternativa de ajuste mostrada nas fig. 4.9 e 4.10, consistiu na inversão do espectro e um posterior ajuste pelo método de distribuição de campo hiperfino através de histogramas. Neste ajuste obtemos valores de intensidade de cada subspectro para cada valor de Hi. Neste caso, ajustamos o espectro com 40 subspectros com valores de Hi variando de 0 a 39.0 T com passo de 1 T. Como pode-se observar na Fig. 4.10 encontramos picos bem determinados para os valores de 33 T, correspondendo ao α -Fe, 34 T e 22 T, correspondendo a γ' -Fe₄N; e picos com valores de Hi menores correspondendo a fases paramagnéticas e Fe-III ferromagnéticas. Observe na página 92 na fotografia com 1000 aumentos, que a superfície encontra-se texturizada. Finalmente nitretando por 80 minutos a 620 K e 320 Pa, amostra NO20, encontramos a faixa analisada por CEMS saturada com uma fase ξ -Fe₂N (veja Tab. 4.1 e pag. 92). Observe que o valor de QS = 0.279 mm/s e de IS = 0.449 mm/s concorda razoavelmente com o valor encontrado para nitretações em pó de ferro (NO03) onde QS = 0.292 mm/s e IS = 0.438 mm/s. Esta pequena variação no valor de QS e IS juntamente com a maior largura de linha, Wid = 0.30 mm/s, e assimetria invertida, W21 = 0.88, deve-se a efeitos de danos causados por radiação (bombardeamento iônico e etc...). Note que durante toda a cinética de formação da camada nitretada, as fotografias obtidas em microscópio óptico, revelam a presença de

textura superficial.

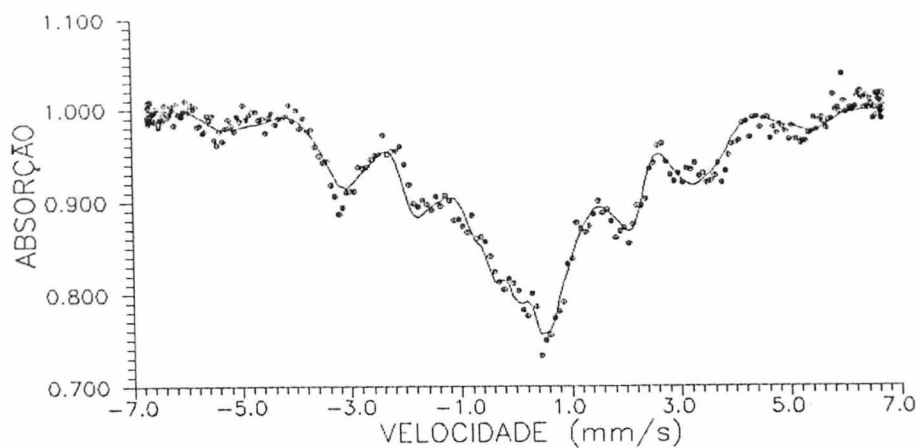


Fig. 4.9 - Espectro invertido e posteriormente ajustado da amostra N015.

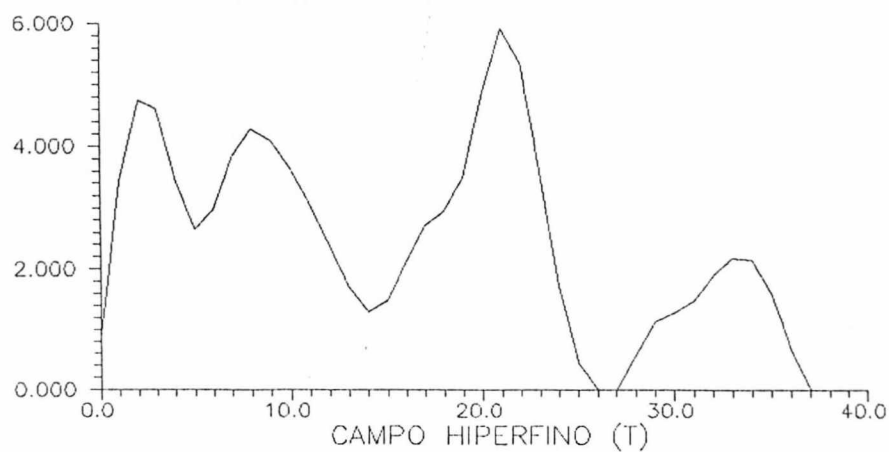


Fig. 4.10 - Distribuição do campo hiperfino na amostra N015.

iii) $20\%N_2+80\%H_2$

Mudamos a mistura para $20\%N_2+80\%H_2$ e repetimos a cinética de formação da camada nitretada. Esta cinética pode ser observada no Quadro IV, pág. 93. Começamos com nitretações de 20 minutos a 595 K e 400 Pa, amostra NO19. O espectro Mössbauer desta amostra apresenta o subspectro pertencente ao α -Fe do substrato e um outro sexteto com área muito pequena. Devido à pequenez da área deste sexteto não podemos afirmar com certeza o valor do campo hiperfino, ajustado como 21.7 T, assim nada podemos afirmar sobre a estrutura cristalográfica desta fase, se é cúbica ou hexagonal (se é γ ou ϵ). Podemos apenas afirmar pelo valor de IS = 0.306 mm/s e pelo provável valor de $H_i = 21.7$ T que este subspectro pertence a um sítio de Fe-II. A análise ao microscópio óptico desta amostra não nos revela uma superfície texturizada porque a fase ainda está em estágios muito iniciais.

Aumentando o tempo de nitretação para 30 minutos a 620 K e 360 Pa, amostra NO21, nesta mesma proporção gasosa, observamos através da análise em microscópio óptico que a superfície encontra-se texturizada (pág. 93), porém as placas formadas são de tamanho bem maior do que as encontradas em nitretações iônicas com $75\%N_2+25\%H_2$. O espectro de CEMS desta amostra (Tab. 4.1) apresenta um subspectro referente ao substrato e mais três outros subspectros, dois dos quais com $H_i = 21.7$ T pertencentes a sítios Fe-II da fase γ' - Fe_4N , onde não podemos observar o terceiro subspectro desta fase devido ao fato que este tem absorção menor (veja apêndice I). O outro subspectro encontrado pertence a uma fase ξ - Fe_2N . Deve-se observar que neste espectro, diferentemente do apresentado pela amostra NO22 (pag. 92), a região central apresenta um bom ajuste, indicando que não existem gradientes na concentração de nitrogênio no perfil analisado.

Aumentando-se ainda mais o tempo de nitretação, agora 60 minutos, a 620 K e 360 Pa, amostra NO23, encontramos basicamente as mesmas fases formadas na nitretação anterior. Ou seja, a análise CEMS revelou a presença do substrato de α -Fe, fase γ' - Fe_4N e da fase ξ - Fe_2N . Observe agora que a camada nitretada é maior. Já podemos observar o subspec-

tro referente ao Fe-I da fase γ' -Fe₄N (Hi = 34 T, Tab. 4.1). Note que a fase ξ -Fe₂N diminuiu de intensidade aqui e isto provavelmente deve-se a pequenas variações nos parâmetros de nitretação (pág. 40 a Tab. 3.8). Porém nenhum gradiente de concentração de nitrogênio é observado entre a fase ξ -Fe₂N e γ' -Fe₄N, como comentamos na cinética de nitretação anterior.

Mantendo esta mesma proporção gasosa (20%N₂+80%H₂), porém retirando o fluxo de gás, podemos observar algumas variações na cinética de crescimento da camada nitretada. Assim, nitretando por 20 minutos a 620 K e 360-400 Pa, amostra NO26, podemos observar no espectro de CEMS, página 93, o aparecimento de um subspectro pertencente a um sítio ε -Fe-II com Hi = 20.3 T e IS = 0.221 mm/s. Aumentando-se o tempo de nitretação para 60 minutos e mantendo as outras condições, amostra NO24, a camada nitretada obtida ficou basicamente igual à camada obtida na amostra NO23, porém notamos o desaparecimento da fase superficial ξ -Fe₂N. Isto é um indicativo de que a nitretação em atmosfera rica em H₂ e sem fluxo é mais redutora do que a nitretação com mesma proporção porém com fluxo. Ou seja, ao retirarmos o fluxo, de alguma maneira incrementamos o papel redutor do hidrogênio.

Suponhamos por um momento que o mecanismo proposto por Edenhofer [40] está correto. Então a camada nitretada deve-se à formação prévia do nitreto FeN na fase vapor que se redeposita sobre a superfície metálica e evolui termicamente para os outros nitretos metálicos conhecidos.

Deste modo a quantidade de nitrogênio entregue à superfície da amostra é determinada à quantidade de ferro no estado vapor, que por sua vez é dependente da quantidade de íons que colidem na superfície da amostra e sua respectiva energia.

Suponhamos agora uma amostra com uma superfície plana monocristalina e previamente nitretada com estequiometria γ' -Fe₄N. Como a fase γ' -Fe₄N tem parâmetro de rede igual a 3.8 Å, obtemos, $1.385 \cdot 10^{19}$ átomos de ferro por metro quadrado.

A densidade de corrente está relacionada com a temperatura da amostra. Para que nossa amostra atinja uma temperatura de aproximadamente 870 K são necessários aproximadamente 25 A por metro quadrado. Segundo Chapman [50], podemos escrever:

$$j = j_i + j_e \quad (4.01)$$

onde j é a densidade de corrente,

$$j_i = e \cdot n_i \cdot \bar{c}_i \cdot \frac{1}{4} \quad (4.02)$$

e

$$j_e = e \cdot n_e \cdot \bar{c}_e \cdot \frac{1}{4} \cdot \exp - \left[(V_p - V) \cdot e \cdot \left(k \cdot T_e \right)^{-1} \right] \quad (4.03)$$

são as densidades de corrente para íons e elétrons respectivamente, \bar{c}_i são as velocidades médias e $V_p - V$ é ≈ 10 V. Tomamos n_i igual a n_e resolvendo estas equações obtemos que aproximadamente 95% da densidade de corrente é iônica, sendo apenas 5% devido a elétrons. Assim, dos 25 A/m² que são necessários para elevar a temperatura da amostra para 870 K, 24 A/m² são relativos à corrente iônica e 1 A/m² é relativo à corrente eletrônica. Deste modo, obtemos que, $1.5 \cdot 10^{20}$ íons por metro quadrado colidem na superfície da amostra por segundo.

Os rendimentos para pulverizações com íons de baixa energia estão tabelados [51] e para íons de N₂ com cerca de 100 eV, temos um rendimento de ≈ 0.2 átomos de ferro pulverizados por íon (N₂⁺). Ou seja, $3 \cdot 10^{19}$ átomos de ferro são pulverizados por segundo por metro quadrado.

Vamos admitir que cada átomo de ferro no estado vapor combina-se com um átomo de nitrogênio, formando o nitreto FeN. Supondo que todos os átomos de ferro se redepõem sobre a superfície, entregando todos os átomos de nitrogênio à rede metálica -o que não é verdade- obteremos 2 planos atômicos nitretados por segundo, com nitreto FeN. Como a temperatura da nossa suposta amostra é de 870 K, este nitreto

deve evoluir para o nitreto γ' -Fe₄N. Admitindo que não haja efusão de nitrogênio -o que também não é verdade- obteremos 5.5 μ m de nitreto γ' -Fe₄N após uma hora de nitretação. Observe que, mesmo exagerando nos dados, obtivemos uma camada duas vezes menor do que a experimentalmente obtida.

Por outro lado, vamos supor que o mecanismo proposto por Tibbetts [39] esteja correto, então a camada nitretada não deveria apresentar-se com características de amorfo como em N025 (veja pag. 91). Utilizando como mecanismo de formação da camada nitretada o modelo proposto por [39] não podemos explicar por que N025 teria rendimento tão inferior a N051 (veja pag. 90) e também por que N025 teria características de amorfo e N051 não. A absorção de nitrogênio deve ocorrer em uma escala não muito grande, como veremos na próxima seção.

Poderíamos especular que a fração de nitrogênio que está faltando em nossas estimativas deve ser devido à contribuição dos átomos de ferro "quase-pulverizados", ou seja, aqueles átomos que por bombardeamento iônico foram pulverizados, mas não com energia suficiente para se desligarem do potencial cristalino da rede metálica. Veja esquema fig. 4.11.

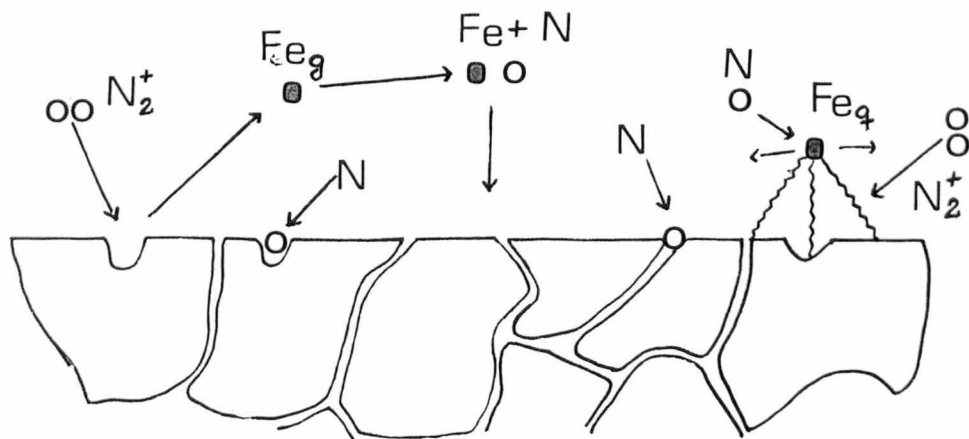


Fig 4.11 - Diferentes mecanismos agindo na superfície da amostra onde observamos: Fe_g = ferro pulverizado da superfície; Fe_q = ferro "quase-pulverizado" da superfície.

Podemos observar em [48] que a temperatura varia linearmente com a potência da descarga ($U \cdot I$) e que a corrente varia linearmente com a tensão em nossas descargas. Então, a temperatura é proporcional ao quadrado da corrente.

Como a densidade de corrente está diretamente ligada à quantidade de átomos de ferro no estado vapor, podemos plotar a temperatura da amostra em função da quantidade de átomos de ferro pulverizados.

A quantidade de nitretos de ferro (FeN) redepositados na superfície da amostra (contamos somente aqueles que entregaram o nitrogênio à rede do ferro) deve variar inversamente com a temperatura da amostra. Assim, o rendimento do mecanismo de formação de nitreto de ferro no estado vapor, deve ter um comportamento de curva de saturação e até decair para temperaturas mais elevadas.

Já o mecanismo de absorção de nitrogênio é muito pequeno, se não levarmos em conta o bombardeamento iônico. Sendo o nitrogênio muito estável e com pouca afinidade química com o ferro, poderá reagir apenas nos contornos de grão [40] da amostra que são regiões de mais alto potencial químico. Porém devido ao bombardeamento iônico que cria vacâncias por toda a superfície, esta área de reação é sensivelmente aumentada.

A densidade de vacâncias formadas na superfície da amostra também está relacionada à densidade de corrente, pois o número de vacâncias deve ser proporcional à quantidade de íons que colidem na superfície da amostra. Por outro lado, existe o mecanismo de aniquilação de vacâncias. Este mecanismo é proporcional à temperatura da amostra. Dois são os mecanismos de aniquilação de vacâncias: aniquilação por contorno de grão, dá-se quando uma vacância encontra um contorno de grão; e auto-aniquilação, dá-se quando vacâncias se encontram. Veja na Fig. 4.12 a mudança no coeficiente de difusão causada por estas vacâncias.

Logo, o mecanismo de absorção de nitrogênio em função da temperatura também apresenta um comportamento complicado com contribuições positivas e negativas. Como, à medida que a temperatura cresce, a

contribuição para a nitretação pelas vacâncias superficialmente formadas diminui, podemos supor que este mecanismo também deve apresentar-se como uma curva de saturação em função da temperatura.

Com respeito à introdução de hidrogênio no plasma, podemos afirmar que o hidrogênio em excesso reduz os nitretos superficialmente formados, como ficou evidente na cinética de nitretação com mistura de 20%N₂+80%H₂ (pág. 93).

Já na cinética com mistura de 75%N₂+25%H₂ (pág. 93) podemos observar um acréscimo sensível no rendimento da nitretação, que apresentou uma camada nitretada com aproximadamente 10 vezes a espessura da camada obtida com plasma de N₂ puro. Acreditamos que este acréscimo no rendimento está ligado a dois fatores: o hidrogênio aumenta a dissociação do nitrogênio molecular, e a existência do nitrogênio atômico é fundamental para a obtenção do nitreto, já que através da molécula N₂ o processo torna-se muito difícil devido à sua alta estabilidade; a presença de hidrogênio permite o aparecimento de radicais N-H que reagem mais facilmente com a superfície metálica.

O fato de que os radicais N-H estão participando da nitretação, como afirmou [48], está reforçada pela cinética de nitretação em mistura de 20%N₂+80%H₂ sem fluxo. Nesta cinética (pág. 93), observamos um acréscimo no papel redutor do hidrogênio. Como as demais condições do plasma não foram mudadas, tal redução só pode ser devido a um aumento na quantidade de hidrogênio nas vizinhanças da superfície da amostra. Esta "nuvem" de hidrogênio sobre a superfície da amostra também é relatada por [33] para a cinética com amônia, afirmando o autor que sem um fluxo mínimo de NH₃ não é possível obter a fase ξ -Fe₂N. A existência de uma maior concentração de hidrogênio, na forma gasosa sobre a amostra, só pode ser devido à liberação deste pela reação de um radical N-H com o ferro. O fluxo mínimo teria por função arrastar esta "nuvem".

Podemos observar nas cinéticas de nitretação com plasma N-H (pág. 92 e 93), que o coeficiente de difusão do nitrogênio encontra-

se acrescido em relação àquele encontrado no processo de nitretação gasosa com amônia. Observe que para obter uma camada nitretada por este processo necessitamos de no mínimo 700 K para que os tempos não fiquem por demais longos. Já na nitretação iônica, mesmo a 600 K, obtemos camadas de difusão com fases como γ' -Fe₄N. Parte deste acréscimo deve-se ao bombardeamento iônico, que nas primeiras camadas atômicas, pode multiplicar o coeficiente de difusão por um fator 10^5 , como relatado por [52].

Porém podemos observar que a cinética com N₂ puro (pag. 90) não apresenta o coeficiente de difusão para o nitrogênio tão grande quanto as cinéticas com atmosfera de N-H (Fig. 4.14). Esta variação no coeficiente de difusão para diferentes misturas gasosas deve estar relacionada à presença de hidrogênio dentro da rede metálica do ferro, que de alguma maneira está facilitando a difusão dos átomos de nitrogênio.

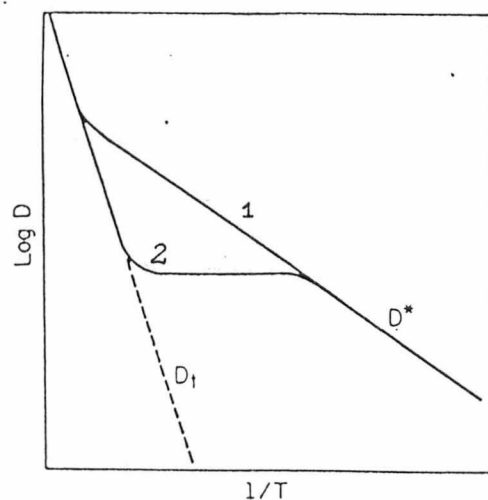


Fig 4.12 - Interferência das vacâncias superficiais no coeficiente de difusão; 1 - aniquilação por contorno de grão; 2 - auto aniquilação das vacâncias. Reproduzido de [52].

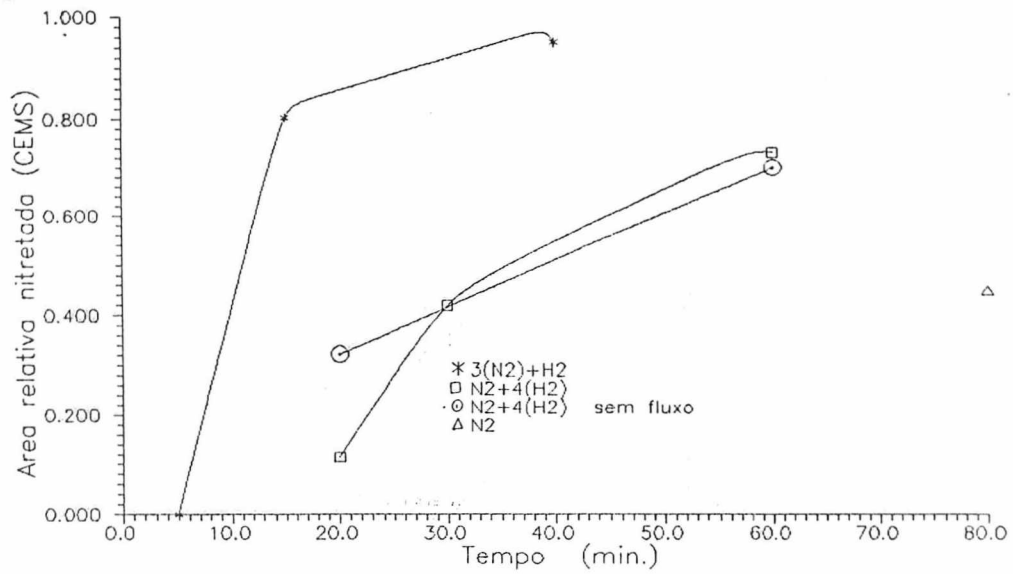


Fig 4.13 - Crescimento da camada nitretada em função do tempo para diferentes misturas gasosas.

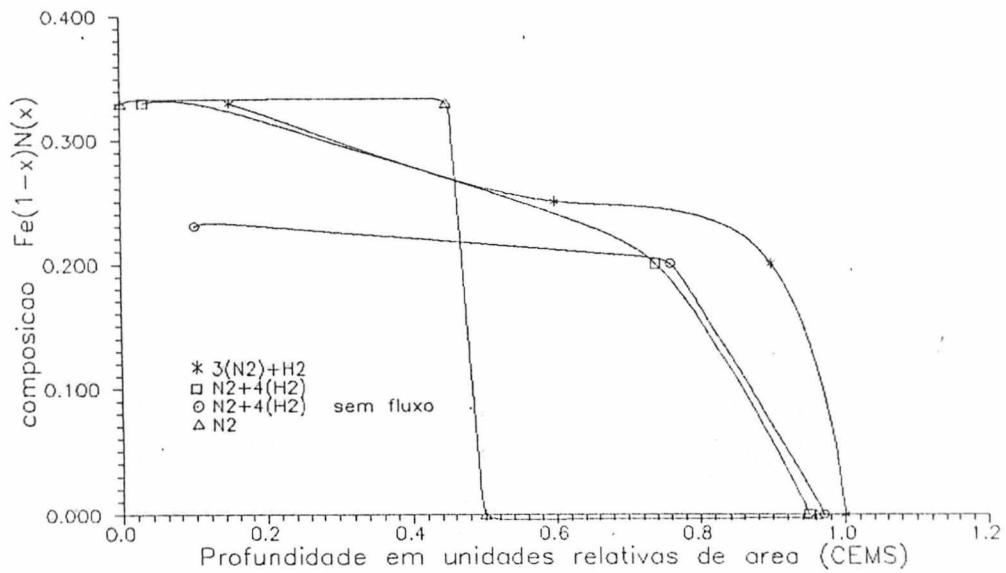


Fig 4.14 - Perfil de concentração de nitrogênio nas amostras íon-nitretadas avaliado por CEMS.

4.3.4 - NITRETAÇÕES EM PÓS-DESCARGA (ESTUDOS PRELIMINARES)

Para melhor evidenciar os mecanismos que agem nas nitretações iônicas precisamos estudar também a cinética de formação de camadas em pós-descarga [57]. Na nitretação em pós-descarga a camada nitretada resulta unicamente da absorção gasosa de átomos de nitrogênio. O conhecimento deste mecanismo nos dá o quanto de nitrogênio é absorvido através dos contornos de grão da superfície da amostra. Como não temos borbardeamento iônico, conseqüentemente não teremos geração de vacâncias superficiais e então a absorção de nitrogênio na superfície da amostra deverá ser menor que a absorção na nitretação iônica.

A primeira câmara de nitretação em pós-descarga que nós utilizamos está descrita na secção 3.4.3, página 42. Esta câmara apresentou como inconveniente um longo tempo de limpeza, devido à possibilidade de pequenas fugas que não puderam ser localizadas (sem um detector de fugas). Quase todas as amostras obtidas através desta câmara apresentaram óxidos superficiais. Como o nitrogênio possui pouca afinidade química com o ferro, diferentemente do oxigênio, pequenas quantidades de oxigênio presentes na câmara acabavam por reagir preferencialmente com a amostra.

Nesta câmara, trabalhamos com a mistura $75\%N_2+25\%H_2$. Uma amostra nitretada por 40 minutos a 630 K, com fluxo de $0.43 \text{ cm}^3/\text{s}$ pode ser observada na página 94 (veja Tab. 4.1-NO42 e Tab. 3.14). Observe que obtivemos uma camada de nitreto $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ e também que o subspectro referente ao $\alpha\text{-Fe}$ apresenta-se com linhas bastante alargadas (0.46 mm/s). O alargamento nas linhas do espectro do ferro pode ser explicado em termos de uma pequena solubilização do nitrogênio na rede do ferro (nitro-ferrita). Nesta amostra, NO42, observamos que a região central do espectro Mössbauer apresenta um bom ajuste indicando que não há gradientes de concentração de nitrogênio na superfície. Já em outra amostra, NO44, nitretada por 80 minutos com o fluxo levemente menor, $0.40 \text{ cm}^3/\text{s}$, e com as outras condições mantidas, não observamos

camada nitretada. Porém podemos observar que as linhas do espectro do α -Fe encontram-se alargadas e que houve uma troca sensível nas relações de intensidade entre as áreas dos picos, veja a Tab. 4.1 e pag. 95. Por outro lado, quando aumentamos o fluxo para $0.71 \text{ cm}^3/\text{s}$, nitretando por 40 minutos (veja Tab. 3.12) obtivemos uma fase de nitreto de ferro ξ - Fe_2N , amostra N054, veja pág.95. Observe que esta amostra apresenta-se oxidada, mas na região central do espectro pudemos visualmente identificar a fase ξ - Fe_2N . O espectro Mössbauer referente a esta amostra, N054, não foi ajustado devido ao aparecimento de óxido (como indica o surgimento do pico da magnetita em -7 mm/s).

Observamos, através desta câmara que existe uma corrente iônica alcançando a peça. Esta corrente varia com a quantidade de hidrogênio no plasma. Para plasmas com N_2 puro ela mantinha-se quase nula. Para plasma com mistura de $25\% \text{H}_2$ obtivemos uma corrente de 0.5 à $1 \mu\text{A}$, já para plasmas com H_2 puro a corrente de íons atingindo a amostra foi de aproximadamente $123 \mu\text{A}$.

Como esta câmara apresentava freqüentemente o problema de oxidações das amostras, optamos por abandoná-la e concebemos uma nova câmara em pós-descarga, de tal forma que esta nova câmara fosse o mais limpa possível. Escolhemos como modo de excitação do plasma uma cavidade ressonante de micro-ondas e como câmara um tubo reto de vidro pyrex com diâmetro razoável para podermos obter um fluxo bem maior. Veja secção 3.4.4 e fig. 3.7 na página 46.

Na câmara de nitretação em pós-descarga com excitação por micro-ondas obtivemos três amostras: N056, N057 e N058; veja Tab. 3.14. Destas amostras somente a N057 encontra-se ajustada, Tab. 4.1. A amostra N056 obtida por 60 minutos de nitretação a 690 K com plasma de N_2 , revelou a presença de um pouco de óxidos e linhas do ferro bastante alargadas. A amostra N057 obtida por 70 minutos a 700 K com plasma de $85\% \text{N}_2 + 15\% \text{H}_2$, revelou apenas um espectro de α -Fe com linhas bastante largas, 0.40 mm/s , e mudança nas relações entre as áreas dos picos do espectro, indicando a presença de nitro-ferrita. Já a amostra N058 obtida por 70 minutos a 700 K com plasma de $80\% \text{N}_2 + 20\% \text{H}_2$,

apresentou mudança de cor e o espectro Mössbauer revelou a presença de óxidos superficiais e de uma fase de nitreto paramagnética, provavelmente ξ -Fe₂N.

A câmara de nitretação em pós-descarga com excitação por micro-onda revelou-se muito mais prática e limpa do que a anterior, porém a cavidade ressonante utilizada não era a mais adequada e o acoplamento deficiente desta cavidade impediu que subíssemos a pressão de trabalho para além de 40 Pa, o que dificultou a obtenção das amostras nitretadas.

Apesar disto, pudemos salientar a alta dependência com o fluxo e com a pressão que estes processos apresentam, colocando em evidência a sua dependência com o tempo de vida de cada espécie do plasma.

Este processo necessita de maiores estudos e um número maior de amostras deverão ser nitretadas, para que possamos tirar mais conclusões sobre os seus mecanismos de reação.

4.4 RELAÇÃO DAS AMOSTRAS NITRETADAS COM PARÂMETROS MÖSSBAUER, ESPECTROS MÖSSBAUER E FOTOGRAFIAS SUPERFICIAIS.

Nas páginas seguintes encontramos os parâmetros Mössbauer sumarizados em forma de tabela. Esta tabela (Tab. 4.1), em ordem de código de nitretação apresenta, além de todos os parâmetros Mössbauer ajustados, as fases identificadas como caracterizadoras do subespectro.

Na tabela enumerada por ordem crescente de código de Nitretação, devemos observar o significado de cada sufixo: um B após o código (ex: NO25B) indica uma segunda medição da mesma amostra (NO25), porém com velocidade reduzida; um T após o código (ex: NO03T) indica uma segunda medição da mesma amostra com a mesma velocidade, mas a 115 K e finalmente um X como sufixo no código identificador da nitretação indica que a análise Mössbauer foi feita em CXMS e não CEMS.

O deslocamento isomérico (IS) está relativo ao IS do α -Fe. QS significa desdobramento quadrupolar e está medido em mm/s; H_i é o campo hiperfino e está em Tesla. W_i representa a largura da linha interna ou da linha 1 para dubletos e está em mm/s; W_{xy} é a razão entre a largura de linha x e a y, logo é adimensional. E o Dep representa a área total de absorção do espectro e está em mm/s; já o D_{xy} é a razão entre a área da linha x e a y, é adimensional.

Como todos os ajustes foram efetuados em um micro computador do tipo PC, não foi possível a liberação de todas as variáveis que compõem um espectro Mössbauer ao mesmo tempo. Nosso programa de ajuste permite no máximo nove variáveis livres para ajuste sendo que as outras devem permanecer com um valor pré-fixado. Logo é comum a utilização de vínculos (variáveis interligadas por fator qualquer). Assim, as variáveis que ficaram livres para o ajuste durante a última passada pelo NORMOS (programa que faz os ajustes Mössbauer) encontram-se sublinhadas na tabela.

Observe que nem todos os espectros foram ajustados. Isso porque muitos deles não teriam sentido se ajustados. Assim, não ajustamos os espectros de CXMS porque não os utilizamos para caracterização de nenhuma fase, mas apenas para observar interferências visuais no espectro devido à interdifusão em regiões mais profundas. Também não ajustamos os espectros que apresentaram picos caracterizadores de formação de óxidos, porque os mesmos não são relevantes.

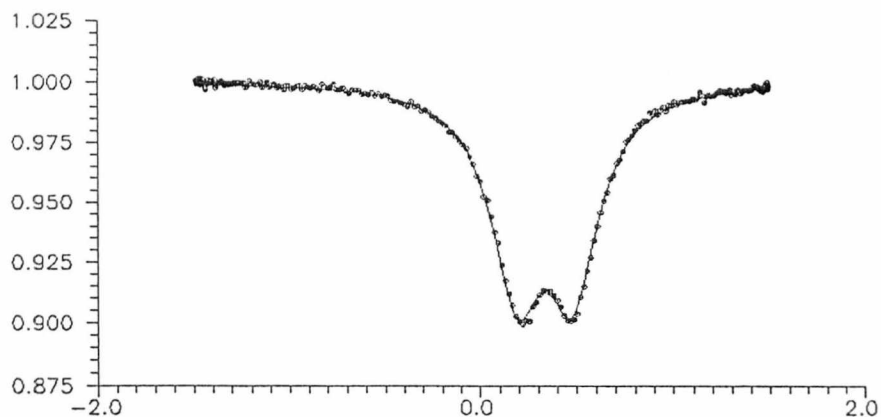
Tab. 4.1 -RELAÇÃO DAS AMOSTRAS NITRETADAS COM OS PARÂMETROS MÖSSBAUER

Num.	Fases	IS	QS	Hi(T)	Wid	W21/3	W13	Dep	D21/3	D13
NO02	***	**	**	**	**	**	**	**	**	**
NO03	$\xi\text{-Fe}_2\text{N}$	<u>0.438</u>	<u>0.292</u>	0.0	<u>0.30</u>	<u>1.01</u>	**	<u>0.081</u>	<u>1.00</u>	**
NO03T	$\xi\text{-Fe}_2\text{N}$	<u>0.571</u>	<u>0.293</u>	0.0	<u>0.33</u>	<u>1.01</u>	**	<u>0.088</u>	1.00	**
NO06	$\alpha\text{-Fe}$	0.000	0.000	33.0	0.28	1.07	1.10	<u>0.038</u>	3.17	2.63
	$\xi\text{-Fe}_2\text{N}$	0.442	0.292	0.0	0.32	1.00	**	<u>0.059</u>	<u>0.98</u>	**
	$\epsilon\text{-FeII}$	<u>0.316</u>	<u>-.035</u>	<u>20.15</u>	<u>0.36</u>	1.05	1.08	<u>0.094</u>	3.17	2.63
	desc.	0.460	0.920	0.0	0.40	1.20	**	<u>0.032</u>	1.00	**
NO07	$\xi\text{-Fe}_2\text{N}$	<u>0.442</u>	<u>0.274</u>	0.0	<u>0.24</u>	<u>1.07</u>	**	<u>0.320</u>	1.00	**
NO07B	$\xi\text{-Fe}_2\text{N}$	<u>0.448</u>	<u>0.285</u>	0.0	<u>0.22</u>	<u>1.05</u>	**	<u>0.300</u>	1.00	**
NO08	$\alpha\text{-Fe}$	0.000	0.000	33.0	<u>0.30</u>	1.07	1.12	<u>0.223</u>	2.19	1.91
	$\xi\text{-Fe}_2\text{N}$	0.449	0.285	0.0	<u>0.26</u>	1.07	**	<u>0.016</u>	1.00	**
	desc.	<u>0.456</u>	<u>0.934</u>	0.0	<u>0.40</u>	<u>1.40</u>	**	<u>0.094</u>	1.00	**
NO09B	$\xi\text{-Fe}_2\text{N}$	0.442	0.274	0.0	0.24	1.07	**	<u>0.114</u>	1.00	**
	desc.	<u>0.390</u>	<u>0.920</u>	0.0	<u>0.34</u>	1.10	**	<u>0.035</u>	1.00	**
	desc.	<u>0.347</u>	<u>0.397</u>	0.0	<u>0.38</u>	0.90	**	<u>0.045</u>	1.00	**
NO12	$\alpha\text{-Fe}$	0.000	0.000	33.0	<u>0.26</u>	1.07	1.12	<u>0.363</u>	<u>3.17</u>	<u>2.65</u>
NO14	$\alpha\text{-Fe}$	0.000	0.000	33.0	0.28	sem sentido		físico		
	$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$	0.250	0.000	<u>34.0</u>	0.28	sem sentido		físico		
		0.310	0.120	21.70	0.28	sem sentido		físico		
		0.310	-.240	21.70	0.28	sem sentido		físico		
NO15	Todas	**	Veja	Distribuição		**	**	**	**	

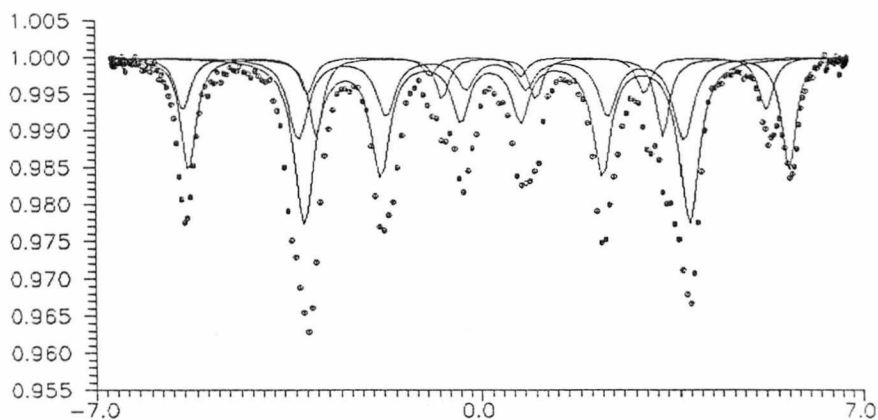
Num.	Fases	IS	QS	Hi(T)	Wid	W21/3	W13	Dep	D21/3	D13
NO16	α -Fe	0.000	0.000	33.00	<u>0.28</u>	1.07	1.11	<u>0.300</u>	<u>3.17</u>	<u>2.65</u>
NO17	α -Fe	0.000	0.000	33.00	0.28	1.07	1.10	<u>0.268</u>	3.17	2.65
NO19	α -Fe	0.000	0.000	33.00	0.28	1.07	1.10	<u>0.248</u>	3.17	2.65
	FeII	<u>0.306</u>	<u>-.140</u>	<u>21.70</u>	<u>0.30</u>	1.05	1.08	<u>0.032</u>	3.17	2.65
NO20B	ξ -Fe ₂ N	<u>0.430</u>	<u>0.279</u>	0.0	<u>0.30</u>	<u>0.88</u>	* *	<u>0.161</u>	1.00	* *
NO21	α -Fe	0.000	0.000	33.00	0.28	1.07	1.10	<u>0.103</u>	3.17	2.65
	ξ -Fe ₂ N	<u>0.449</u>	<u>0.285</u>	0.0	0.30	1.05	* *	<u>0.022</u>	1.00	* *
	γ' -Fe ₄ N	0.306	0.120	21.70	<u>0.30</u>	1.06	1.10	<u>0.028</u>	3.17	2.65
		0.306	<u>-.240</u>	21.70	<u>0.30</u>	1.06	1.10	<u>0.024</u>	3.17	2.65
NO22	α -Fe	0.000	0.000	33.00	0.28	1.07	1.10	<u>0.036</u>	2.00	3.00
	γ' -Fe ₄ N	0.250	0.000	34.00	<u>0.32</u>	1.05	1.08	<u>0.031</u>	3.17	2.65
		0.310	0.120	21.70	<u>0.32</u>	1.05	1.08	<u>0.033</u>	3.17	2.65
		0.310	<u>-.240</u>	21.70	<u>0.32</u>	1.05	1.08	<u>0.083</u>	3.17	2.65
NO23	α -Fe	0.000	0.000	33.00	0.28	1.07	1.11	<u>0.066</u>	3.17	2.65
	ξ -Fe ₂ N	<u>0.430</u>	0.279	0.0	0.30	0.90	* *	<u>0.007</u>	1.00	* *
	γ' -Fe ₄ N	0.250	0.000	34.00	0.30	1.05	1.08	<u>0.052</u>	3.17	2.65
		<u>0.306</u>	0.120	21.70	0.30	1.05	1.08	<u>0.061</u>	3.17	2.65
		<u>0.306</u>	<u>-.240</u>	21.70	0.30	1.05	1.08	<u>0.060</u>	3.17	2.65
NO24	α -Fe	0.000	0.000	33.00	0.28	1.07	1.11	<u>0.076</u>	3.17	2.65
	γ' -Fe ₄ N	0.250	0.000	34.00	<u>0.30</u>	1.05	1.08	<u>0.047</u>	3.17	2.65
		0.306	0.120	21.70	<u>0.30</u>	1.05	1.08	<u>0.071</u>	3.17	2.65
		0.306	<u>-.240</u>	21.70	<u>0.30</u>	1.05	1.08	<u>0.061</u>	3.17	2.65

Num.	Fases	IS	QS	Hi(T)	Wid	W21/3	W13	Dep	D21/3	D13
N025	α -Fe	0.000	0.000	33.00	0.28	1.07	1.12	<u>0.127</u>	3.17	2.65
	Fe_xN	<u>0.353</u>	<u>0.425</u>	0.0	<u>0.42</u>	1.04	**	<u>0.104</u>	1.00	**
N025B	α -Fe	0.000	1.676	0.0	0.28	1.00	**	<u>0.020</u>	1.00	**
	Fe_xN	<u>0.356</u>	<u>0.486</u>	0.0	<u>0.40</u>	<u>1.14</u>	**	<u>0.085</u>	<u>0.53</u>	**
N026	α -Fe	0.000	0.000	33.00	0.28	1.07	1.12	<u>0.206</u>	3.17	2.65
	ϵ -FeII	<u>0.211</u>	<u>-.002</u>	<u>20.27</u>	0.36	1.00	1.00	<u>0.098</u>	3.17	2.65
N029	α -Fe	0.000	0.000	33.00	0.30	1.07	1.13	<u>0.143</u>	2.00	3.00
	γ' - Fe_4N	0.250	0.000	34.00	0.28	1.06	1.12	<u>0.030</u>	2.00	3.00
		<u>0.329</u>	<u>-.240</u>	<u>21.82</u>	0.30	1.06	1.12	0.030	2.00	3.00
	0.329	<u>0.116</u>	21.82	0.30	1.06	1.12	<u>0.060</u>	2.00	3.00	
N042	α -Fe	0.000	0.000	33.00	<u>0.46</u>	1.04	1.06	<u>0.153</u>	3.17	2.65
	γ' - Fe_4N	0.250	0.000	34.00	<u>0.64</u>	1.04	1.06	<u>0.050</u>	3.17	2.65
		0.329	0.120	21.70	<u>0.33</u>	1.05	1.08	0.026	3.17	2.65
		0.329	-.240	21.70	<u>0.46</u>	1.04	1.08	<u>0.052</u>	3.17	2.65
N044	α -Fe	0.000	<u>-.026</u>	33.00	<u>0.32</u>	<u>0.99</u>	<u>1.31</u>	<u>0.271</u>	<u>2.63</u>	<u>2.50</u>
N051B	ξ - Fe_2N	<u>0.450</u>	<u>0.289</u>	0.0	<u>0.30</u>	<u>0.75</u>	**	<u>0.188</u>	<u>0.66</u>	**
N057	α -Fe	0.000	0.000	33.00	<u>0.40</u>	<u>0.99</u>	<u>1.25</u>	<u>0.306</u>	<u>2.32</u>	<u>2.12</u>

Nitretações ao Forno com Fluxo de NH_3 em Amostras de Pó de Ferro



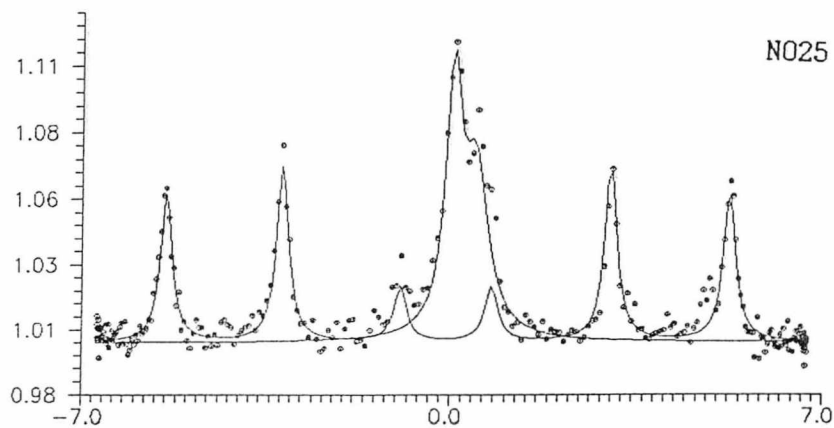
N003B - Espectro Mössbauer identificado como o pertencente à fase $\xi\text{-Fe}_2\text{N}$. A pesagem desta amostra indicou que a mesma contém 33% de átomos de nitrogênio.



N029 - Espectro Mössbauer atribuído à fase $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ e $\alpha\text{-Fe}$. Observe na Tab. 4.1 as relações de área e veja também o apêndice I.

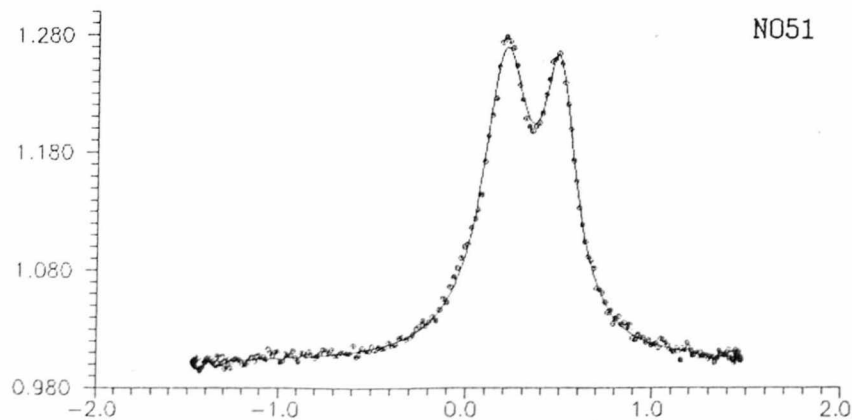
Íon-Nitretações com Atmosfera de 100%N₂

Quadro II - 90



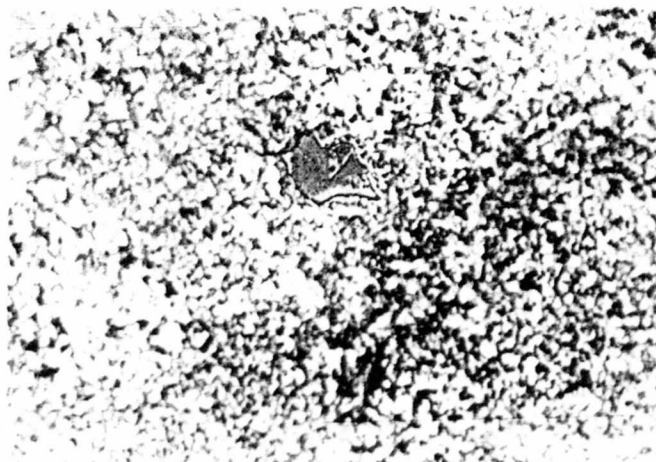
N025

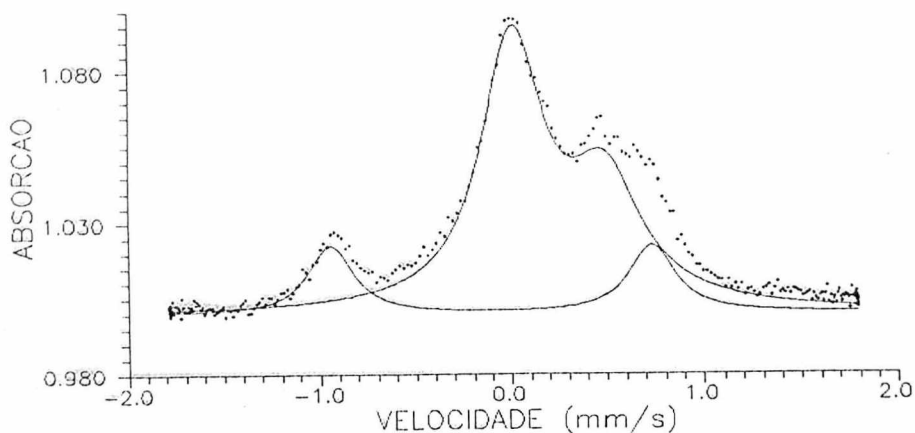
80min., 620K, 267Pa
Não apresenta alteração superficial. Pequena quebra no polimento.



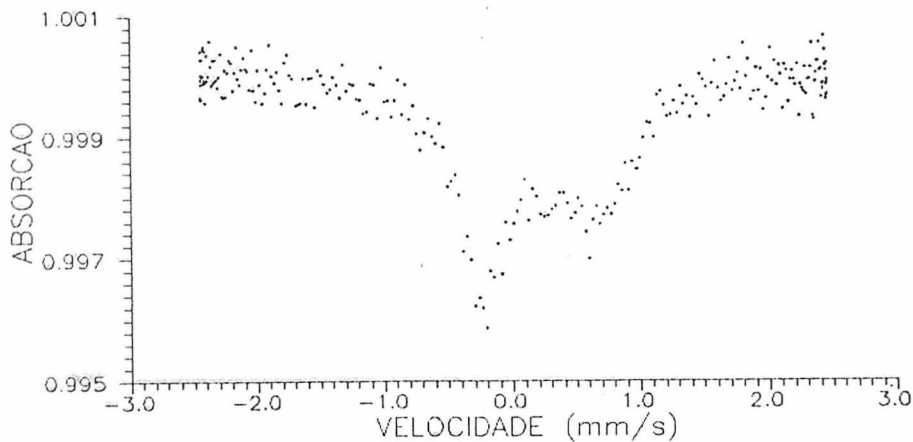
N051

40min., 700K, 267Pa
Apresenta cor marrom. Quebra total do polimento.



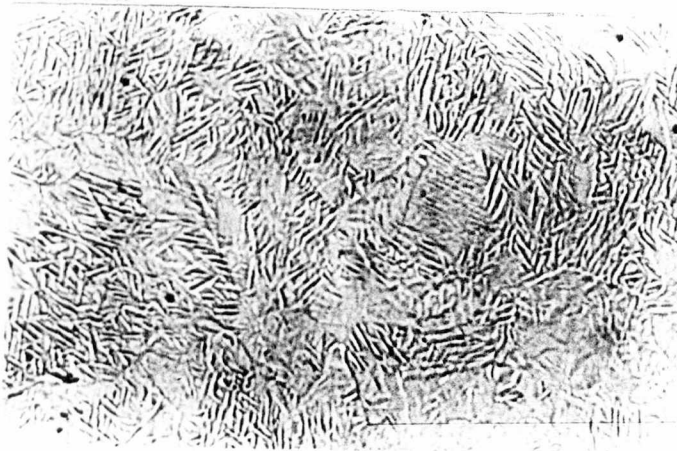
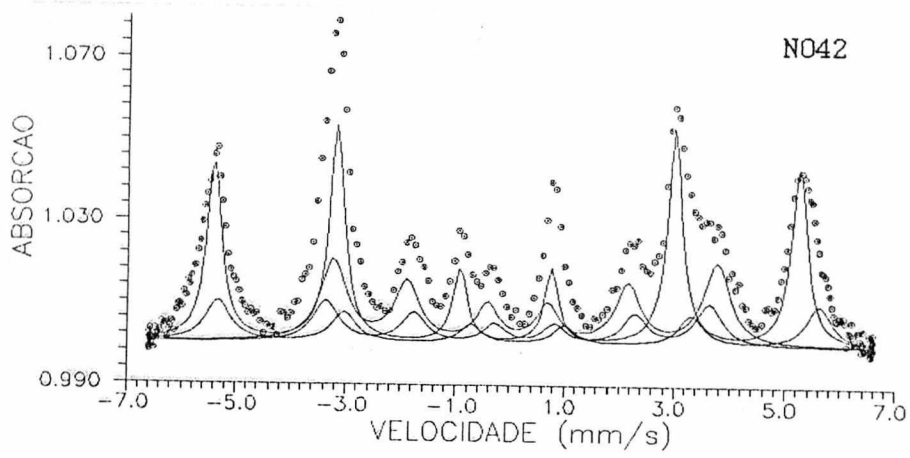


N025B - Espectro da amostra N025 com velocidade reduzida. O dubleto com QS maior corresponde às linhas internas do α -Fe. Veja página anterior.



Espectro do depósito coletado sobre uma folha de MYLAR a uma distância radial de 6 cm do cátodo. A folha de MYLAR foi mantida a temperatura próxima de ambiente por um bloco dissipador de cobre. Observe a semelhança com o espectro em cima.

Nitretação em Pós-Descarga

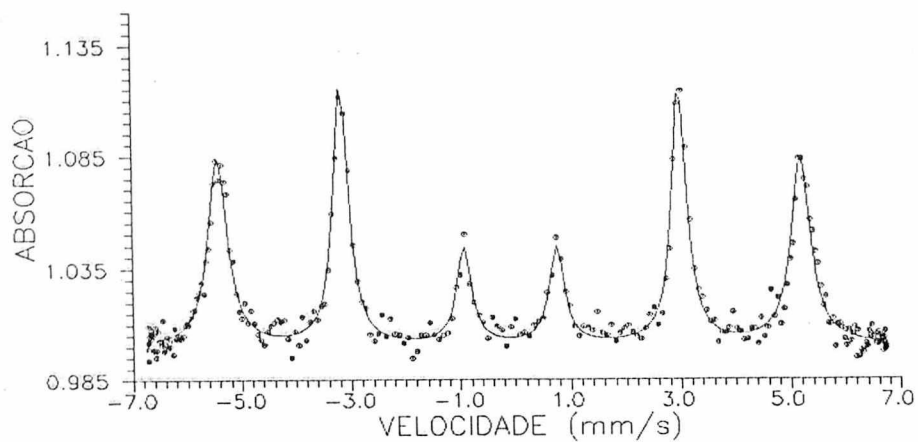


N042

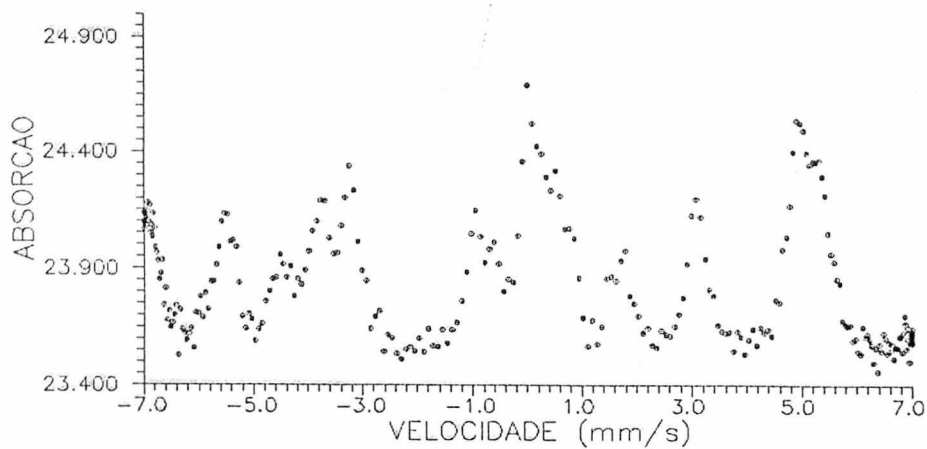
40min., 630K, 400Pa

0.430cm³/s, 35.5mA

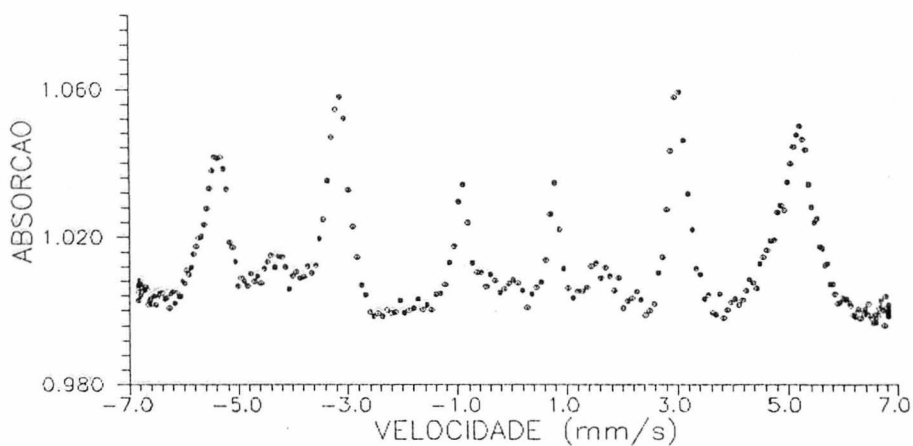
Superfície polida,
sem alteração visual.



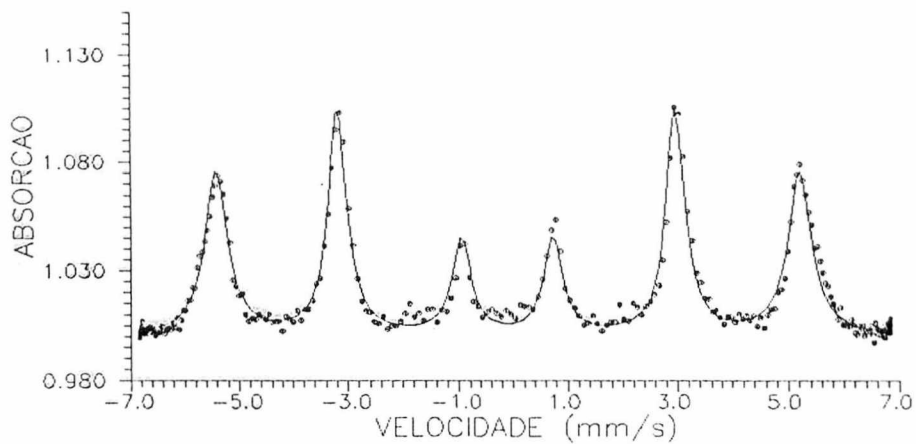
NO44 - Amostra nitretada em Pós-descarga por 80 min. a 642 K. Observe que as linhas do α -Fe estão alargadas.



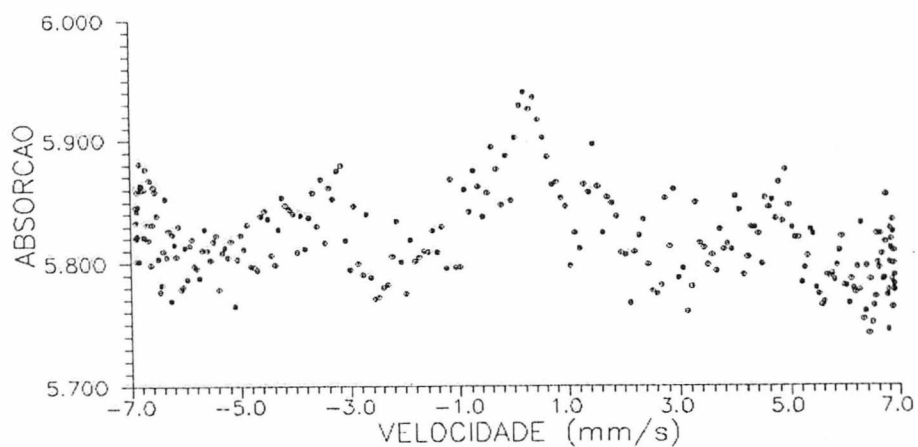
NO54 - Amostra nitretada em Pós-Descarga por 40 min. a 683 K. Observe a formação de óxidos e ξ -Fe₂N.



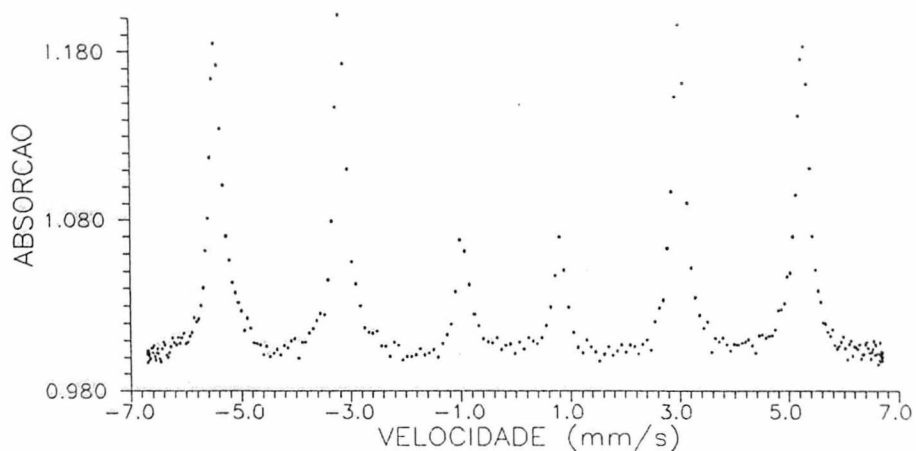
N056 - Amostra nitretada em Pós-descarga por 60 min. a 690 K com plasma de N_2 puro e fluxo de $0.3 \text{ cm}^3/\text{s}$.



N057 - Amostra nitretada em Pós-descarga por 70 min. a 700 K com plasma de $85\%N_2+15\%H_2$ e fluxo de $0.1 \text{ cm}^3/\text{s}$.



N058 - Amostra nitretada em Pós-descarga por 70 min. a 700 K em plasma de 80%N₂+20%H₂ e fluxo de 0.12 cm³/s.



N017 - Nitretação preliminar para escolha da temperatura mínima de trabalho. Observe que apesar desta amostra ter sido nitretada por 40 min. a 480 K podemos observar somente o espectro referente ao α -Fe.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Como pudemos observar através das amostras íon-nitretadas, para temperaturas de nitretação baixas (< 700 K) tornam-se mais vantajosa as nitretações com atmosfera de N-H do que de N_2 puro. Diferentemente do encontrado na literatura, obtivemos rendimentos, para nitretações com plasma de nitrogênio, muito inferiores aos rendimentos das nitretações com plasma de nitrogênio mais hidrogênio. Esta diferença deve-se basicamente às diferentes temperaturas de nitretação usadas. Nitretando em temperaturas inferiores a 700 K maximizamos os mecanismos de nitretação através de radicais NH, sendo mais vantajoso o uso da mistura N+H.

Nitretando em temperaturas superiores a 700 K maximizamos os mecanismos de pulverização do ferro e de geração de vacâncias ao mesmo tempo em que aumentamos o potencial químico do nitrogênio, do hidrogênio e do ferro. Isto torna os efeitos redutores indesejáveis do hidrogênio mais efetivos e deste modo é mais vantajoso nitretar sem a presença do hidrogênio.

Observe que apesar de termos trabalhado com aços SAE-1020 não fazemos qualquer referência aos carbeto de ferro. Isto porque a quantidade de carbono contida no aço SAE-1020 (≈ 0.20 % em peso de C) é pequena demais para ser apreciada por Mössbauer. Também não fazemos qualquer referência aos carbonitretos de ferro porque a nitretação das amostras ,tanto pelo processo com amônia quanto pela nitretação iônica, promove a descarburização da superfície.

Com respeito aos mecanismos formadores e redutores da camada de nitreto de ferro, podemos concluir:

1) Os átomos de ferro que foram pulverizados reagem quimicamente com o nitrogênio formando o nitreto FeN, que na sua maioria se deposita sobre a superfície da amostra, evoluindo termicamente para as outras fases de nitretos metálicos conhecidos. Como este mecanismo está diretamente ligado à densidade de corrente, como vimos no capítulo 4, ele é maximizado para valores razoáveis de densidade de corrente. Observamos que este mecanismo é mais evidente nas nitretações com temperaturas maiores do que 700 K e em nitretações com atmosfera de nitrogênio puro.

2) Da análise do processo de pulverização, apresentada no capítulo 4, acreditamos que os átomos de ferro "quase-pulverizados" devem ter um papel importante na formação das camadas de nitretos. A grande densidade destes átomos a poucos Angstroms da superfície da amostra formaria uma zona de reação importante com as espécies encontradas no plasma.

3) A absorção química de átomos de nitrogênio ocorre somente nas regiões de mais alto potencial químico da superfície da amostra, ou seja, nos contornos de grãos e vacâncias superficiais. A absorção de átomos de nitrogênio através dos contornos de grãos ocorre em uma escala muito pequena, como está evidenciado através das nitretações em pós-descarga. Nas nitretações iônicas existe a geração de vacâncias superficiais que incrementam o rendimento deste mecanismo, fazendo com que não possamos dosá-lo.

4) A reação entre radicais N-H e a superfície da amostra também ocorre, porém este mecanismo só ficou bem evidenciado em nitretações a baixas temperaturas. Quando nitretamos em temperaturas inferiores a 700 K todos os mecanismos acima (ítems 1 a 3) são minimizados, seja pela diminuição da densidade de corrente, seja pela diminuição do potencial químico das espécies em questão. Como o radical N-H é muito reativo com o ferro, este radical tem condições de reagir com a superfície da amostra formando nitretos mesmo a temperaturas considera-

das baixas. Tornando-se assim, o principal mecanismo nitretador.

5) O hidrogênio livre e o liberado por radicais N-H reagem com a superfície da amostra reduzindo os nitretos formados. O efeito redutor dos átomos de hidrogênio liberados por radicais N-H pode ser bem evidenciado nas nitretações sem fluxo.

Como continuidade deste trabalho devemos estudar cada mecanismo (nitretador ou redutor) individualmente, para uma melhor compreensão do problema.

Destes mecanismos podemos afirmar que o mais crítico com referência aos parâmetros do plasma é o de absorção química do nitrogênio pela superfície da amostra, já que a absorção do nitrogênio dependerá do potencial químico de cada espécie. Assim, torna-se mais simples o estudo deste mecanismo através da pós-descarga onde eliminamos o bombardeamento iônico.

Para analisarmos os efeitos causados pelas vacâncias superficiais fazem-se necessárias modificações na atual câmara de pós-descarga, como por exemplo, o acoplamento de um dispositivo gerador de vacâncias. Este dispositivo poderia ser um pequeno bombardeamento com íons de hélio de baixa energia, de tal forma que os íons possam gerar vacâncias, porém sem pulverizar os átomos de ferro.

Nossa câmara de nitretação em pós-descarga com excitação por micro-ondas mostrou-se ideal para este estudo, devendo a mesma ser melhorada somente no acoplamento da cavidade ressonante e posteriormente conectada a uma bomba de vácuo do tipo ROOTS para que obtenhamos fluxos altos e independentes da pressão da câmara. A grande dificuldade para se fazer análises em pós-descarga está no fato de que as nitretações devem ser executadas na maior ausência possível de oxigênio, pois o oxigênio tem maior afinidade química com o ferro do que o nitrogênio, e a formação de óxidos superficiais bloqueia a entrada de nitrogênio, conforme relatado por [55].

A adição de um campo magnético perpendicular à amostra aumenta o rendimento da nitretação iônica, conforme demonstrado por [56]. Este aumento no rendimento da nitretação pode ser explicado pelo fato de que os elétrons emitidos pela amostra entram em órbita helicoidal. Deste modo, estes elétrons têm maior probabilidade de dissociar o nitrogênio.

Se este mecanismo está correto, podemos afirmar que a quantidade de nitrogênio combinando-se com o ferro está limitada pelo número de espécies capazes de reagir com a superfície da amostra. Isto significaria que um ou mais mecanismos nitretadores estariam sendo prejudicados pela falta de espécies dissociadas na superfície da amostra. Este tipo de dúvida também pode ser esclarecido através de um estudo combinado de espectroscopia Mössbauer e técnicas de diagnóstico do plasma em nitretações em pós-descarga.

APENDICE I

ESTUDO MÖSSBAUER E ESTRUTURA ELETRÔNICA DO γ' -Fe₄N

Artigo Submetido à revista:

Journal of Magnetism and Magnetic Materials

MÖSSBAUER STUDIES AND ELECTRONIC STRUCTURE OF γ' -Fe₄N

C. A. Kuhnen, R. S. de Figueiredo, V. Drago.

Departamento de Física

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Florianópolis, Santa Catarina, Brazil

and

E. Z. da Silva

Instituto de Física Gleb Wathagin

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Campinas, São Paulo, Brazil

ABSTRACT

This paper presents a Mössbauer study of isomer shift, hyperfine field and electric field gradient for γ' -Fe₄N. These data are analyzed with the aid of ab-initio electronic structure calculations for this system using the self consistent (LMTO) method. The calculated isomer shift and hyperfine field are in good agreement with the experimental results. The present analysis sheds some light into the relevance of previous models for the electronic structure of this system.

I- INTRODUCTION

Recently, there has been a great deal of interest in the study of the electronic structure of interstitial compounds such as

transitions metal carbides and nitrides. This class of compounds has been the object of many experimental studies of chemical and thermal as well as mechanical, electrical and magnetic properties¹. Among them, the nitride γ' -Fe₄N is well known and has been studied by neutron², electron³ and X-ray⁴ diffraction as well as Mössbauer spectroscopy⁵⁻⁷. Due to its high saturation magnetization and chemical stability, the γ' -Fe₄N compound is now being investigated⁸⁻¹⁰ as the most promising magnetic pigment to high density recording, for replacing particulate iron in magnetic recording applications. Theoretical investigations were made using ionic^{11,12} and covalent model^{1,3} as well as from band model¹³⁻¹⁶ (but without refined band structure calculations).

The γ' -Fe₄N is a nitride with the perovskite-type structure¹ with iron atoms occupying the corner (FeI) and face-centered positions (FeII) and nitrogen atoms (N) the body center positions. This structure can be viewed as a fcc iron lattice with an additional nitrogen atom at the center of the cell. The experimental lattice parameter for this compound² is $a=3.797$ Å and is 10% longer than of γ -Fe ($a=3.450$ Å), hence there is a expansion of the cell volume as we insert nitrogen atoms on a fcc iron lattice. The octahedral interstice occupied by nitrogen atoms leads to FeII-N distances shorter than the FeI ones. Thus, on geometrical grounds we can suggest that metal-nitrogen interactions would preferentially occur between FeII and nitrogen atoms rather than FeI and nitrogen. Further support for such a phenomenological description of the chemical bond in this compound may be given by a reliable self-consistent band structure calculations, which is done in this work.

In view of the metallic character of the γ' -Fe₄N compound, we calculate its electronic structure using the linear Muffin-Tin orbital (LMTO) method of Andersen¹⁷⁻¹⁹ in the atomic sphere approximation (ASA), with the von Barth and Hedin²⁰ approximation for the exchange-correlation energy of electron gas.

We have used the self-consistent LMTO method with no spin-orbit interaction, but including the combined corrections terms. We take the crystal structure as the simple cubic with five atoms in the unit cell. The Wigner-Seitz spheres around Fe atoms were taken to be equal size, and their values were $S_{Fe}=2.709$ a.u. . The radii of Wigner-Seitz spheres around nitrogen atoms were $S_N=2.032$ a.u. . For this choice we obtain a small interstitial volume, and the resultant overlap between atomic spheres is 0.048α for FeI and FeII spheres; 0.16α for FeII and N spheres (where α is the lattice parameter). There is no overlap between the FeI and N spheres.

The one electron potentials were self-consistently obtained using reciprocal space sums with 365 \vec{k} points. The density of states (DOS) were calculated as a sum of delta functions convoluted with Gaussian functions for a fixed number of mesh points. The energy window was divided into a mesh of 1500 points which lead us to more refined results. These calculations are not made directly, we first converged the potentials for 165 \vec{k} points and 500 points energy mesh. We then, used these potentials as input for the more refined calculation with 1500 points in the energy window. We consider solutions of Schrödinger equation up to $l+1$, where $l=2$ for the transition metal (thus including f states), and $l=1$ for the nitrogen. Here the self consistency cycles were carried out until energy convergence on a scale better than 0.5 mRy was achieved. In the next section we describe briefly some specific details of the experimental procedure in the present work. In section III we present a discussion of Mössbauer data and the main results of our calculations, with a discussion of metal-metal as well as metal-nitrogen interactions in terms of the state densities. We do not employ the molecular orbital (M.O.) description for this compound, as was made by Matar et al²¹, because γ' -Fe₄N has a metallic behavior. Therefore we treat this system in terms of itinerant electrons. Finally, in section IV we present the main conclusions of this work.

II- EXPERIMENTAL DETAILS

A batch of powder γ' -Fe₄N nitride was prepared in a tube furnace at 900 K⁴ by flowing ammonia gas over a pure iron (99.98%) powder for 4 hours. The temperature control was better than ± 5 K, and the ammonia flow is controlled by a bubble counter with one bubble by second.

The samples was measured with a conventional acceleration constant WISSEL Mössbauer equipment using an ACE MCS EGG&ORTEC card coupled to a PC-XT microcomputer. The source was a 10 mCi ⁵⁷Co in a Rh matrix, that gives a line width of 0.22 mm/s for the internal lines of an α -Fe calibrator. The spectra was compute fitted and all isomer shifts data are normalized to α -iron at room temperature.

III- RESULTS AND DISCUSSION

III.1- MÖSSBAUER DATA

A representative room temperature Mössbauer spectrum of γ' -Fe₄N is shown in Fig. 1. For clarity reasons only fitted partial sub-spectra are shown. The same spectrum was obtained for all the batch of prepared samples. Table I presents our fitted data with other previous results^{6,7}. As we can see, Lo et al⁶ data presents a different result to quadrupole splitting, which greatly differ from those of Nozik et al⁷. As a matter of fact Clauser²² has observed the misinterpretation of Nozik et al by the big difference in the IS values attributed by them to the same FeII crystallographic sites. A satisfactory explanation was given by Greenwood et al²³. The three magnetic subspectra presented in the γ' -Fe₄N spectrum are due to two different iron crystallographic sites. The one with higher internal field ($H_i = 34.1$ T) is attributed to FeI site and the other two with $H_i = 21.7$ T both to the crystallographic FeII site. The difference in

the sign of quadrupole splitting (see Tab. I) being due to two different geometrical possible orientations of the nuclear quadrupole moment with the local field in the fcc FeII, which occurs in a ratio of 2:1, that well agree with our fitted ratio intensities. The magnetic and quadrupole electric combined effects can be well describe ($H_{ef} \gg QS$) as in Gütlich et al²⁴:

$$E_{M,Q}(I, m_I) = -g_N \beta_N H m_I + (-1)^{|m_I|+1/2} (eQV_{zz}/8)(3\cos^2\beta - 1)$$

where β is the angle between the axis of the principal component (V_{zz}) of electric field gradient tensor (EFG) and the magnetic field axis. The FeI are in a cubic coordination with six iron near neighbors and present a null QS (see Tab. I).

We have also observed different line widths for the two crystallographic iron sites. The measured values for the internal pair of the sextet, was 0.28 mm/s for the FeI site and 0.32 mm/s for the FeII site. This can be attributed to very small variations in the nitrogen coordination sphere that affect preferentially the FeII, because FeI has no N near neighbors. We also observe that the higher IS values at FeII sites indicate that they present a comparatively smaller *s*-electrons density and/or a greater *p*, *d* and *f*-electrons density.

III.2- THEORETICAL CALCULATIONS

The crystal structure of γ' -Fe₄N is not closed packed as the fcc or hcp ones, but we do not introduce the empty spheres, which account for possible covalency effects²⁵, since we are interested in the study of this system from an itinerant model point of view. We believed that this approach allows us to investigate the charge transfer between nitrogen and metal atoms which is a point of controversy in the previous studies^{1,3}.

In Tab. II we present some theoretical parameters obtained for

γ' -Fe₄N with spin polarization. The number of electrons at the Fermi level, $N(E_F)$ are mainly due to d electrons for FeI and FeII sites and for nitrogen the most important contribution arises from p electrons. The magnetization at FeI and FeII show reasonable agreement with the experiments, since neutron diffraction measurements² assign magnetic moments for these sites of 3.00 μ_B and 2.00 μ_B respectively. From this table we notice that the most important contribution for the DOS at E_F , $N(E_F)$, comes from spin-down d electrons for both types of iron sites and from spin up p electrons for nitrogen sites (which are however, small). Thus, the high value obtained for the linear coefficient of the specific heat, is mainly due to the d -electrons of iron sites.

The question of the charge transfer in nitride compounds is object of controversy in the literature. Nagakura³ from electron diffraction measurements suggested that the electronic structure of the stoichiometric γ' -Fe₄N is $Fe_I^O(Fe_{II}^{+1/3})_3 N^{-1}$. The neutron diffraction measurements of Frazer² gives values for the magnetic moment in the FeI and FeII sites, which coincided well with the results of the Wiener-Berger¹² model. From this he concluded that the electronic structure of γ' -Fe₄N is $Fe_I^O(Fe_{II}^{-1})_3 N^{+3}$, which quite contradicts the results of Nagakura³. On the contrary, the electronic structure model proposed by Zener¹¹, in order to explain the magnetic moments assign the electronic structure as being $Fe_I^O(Fe_{II}^{+1})_3 N^{-3}$. On the other hand, Jack²⁶ based on the anomalous effective sizes observed in the iron-carbon-nitrogen system, suggested that although the interstitial atoms are probably not fully ionized they give some free electrons to the metallic structure. It is clear that these approach treated the γ' -Fe₄N on the basis of the ionic crystal model.

Despite of its metallic character γ' -Fe₄N is considered essentially as a covalent compound^{16,27,28}. In this sense Matar et al²¹ calculated the electronic structure of γ' -Fe₄N using the Augmented Spherical Wave (ASW) method and their results were

interpreted in terms of the Molecular Orbital (MO) description. Putting empty spheres in the remaining corners of the cube, they founded charge transfer from FeI and FeII sites to empty spheres and neutrality of N atoms. Here, from Tab. III we see that our results show a charge transfer from FeI and N to FeII sites. The excess charge at FeII sites populates ρ and f states, as well as down d states, which lower the magnetic moment in those sites, as can be seen in Tab. II. This charge transfer is supported by isomer shift measurements, as can be seen from Tab. I, since the IS for FeII is higher than the IS of FeI atoms (see Tab. III for theoretical values of IS), and the isomer shift increases with increasing number of ρ , d and f valence electrons which causes a weaker attraction of s -electrons cloud by the nuclear charge, thus decreasing the density of s -electrons at the nucleus²⁴.

In their MO description of γ' -Fe₄N Matar et al²¹ describes the N-FeI interactions in terms of degenerate and hybridized π -type orbitals, which comes from an overlap between N(sp^3d^2) hybridized orbitals and FeI(t_{2g}) states. In the same manner, N-FeII interactions arises from σ -like overlap between FeII(e_g) states and N(sp^3d^2) orbitals. In order to investigate the trends of the chemical bond in the nitride we have calculated the l -projected densities of states using the band model.

In Fig. 2-4 we present the calculated s , ρ and d projected densities of states, for both spin directions, at FeII sites. The l -projected DOS for these sites shows a structure at low energies (in the range -0.50 to -0.35 Ry), which consists of two well defined peaks, close together. The appearance of these bonding states is due to interaction between nitrogen s states with FeII states. This can be easily seen as we look the s -DOS at nitrogen sites, given in Fig. 5, since s -DOS has significant values only in the range -0.50 to -0.35 Ry, which indicates the more localized character, in energy space, of s states at N sites. The hybridized character of N states

becomes clear in the plot of s, ρ and d -DOS at these sites (Fig. 5-7). There is a mixing between s and ρ states, and d -DOS although very weak, show an extension towards s and ρ states. This clear gives a support to assume an octahedral hybridization of nitrogen orbitals, in the form sp^3d^2 , as in the M.O. description.

At N sites, the ρ -DOS (Fig. 6) show two pronounced peaks in the range 0.10 to 0.30 Ry, and as a consequence of the interaction between N ρ -states and FeII states we found these peaks, in the same energy range, in the l -decomposed DOS for FeII sites. In the s -DOS, Fig. 2 these hybridized s - ρ -bonding states appears in the range 0.1 to 0.2 Ry for spin up electrons, and in the range 0.2 to 0.3 Ry for spin down electrons, as one dominant peak for each spin direction. On the other hand, for the ρ -DOS, (Fig. 3) we see that the two dominant peaks (for both spin direction) in Fig. 6 are very well reflected in Fig. 3 but here the low energy peak (around 0.18 Ry for spin up electrons) has the lower intensity. Furthermore, the structure of the ρ -DOS (Fig. 3) from 0.30 Ry up to Fermi level is mainly due the interaction between d -bonding FeI states and FeII states. These interactions broadens the ρ -DOS at FeII sites, and the populations of these states by the charge transfer from FeI and N to FeII atoms, increases the number of ρ electrons at these sites (see Tab. II). From Fig. 4 we can see, as result of the direct strong interaction between N ρ states and FeII d states, again the appearance of a structure (small in the d -DOS scale) between 0.12 Ry and 0.22 Ry for spin up states and in the range 0.18 to 0.28 Ry for spin down states.

In contrast with the evident strong interactions between N and FeII atoms, the N-FeI case is more subtle, and this can be viewed with the aid of l -DOS at FeI sites given in Fig. 8-10. An inspection of these figures show that there is no interaction between N s states and FeI states. For s -DOS (Fig. 8) we clearly see the existence of bonding states which comes from of the interaction between these states and N ρ states. Also from ρ -DOS (Fig. 9) we notice the

existence of a small interaction between ρ states of N and FeI atoms. The d -DOS shown in Fig. 10, reflects the absence of interaction between N ρ states and FeI d states.

Its clear from l -projected DOS at various sites (Fig. 2-10) that the electronic properties of Fe_4N is due mainly to d electrons for FeI and FeII sites and s, ρ electrons for N sites. From d -DOS (Fig. 4, 7 and 10) we can see that spin-up d states are fully and that most of spin down states remains empty (although d -DOS is weak for N sites). Therefore spin-up d electrons form a common d band, and contrary, spin-down d electrons are almost excluded from FeI, FeII and N sites, hence giving the formation of localized magnetic moments out of completely delocalized electrons. Further, for FeII sites (Fig. 4) there is a population of the spin down d -states decreasing the magnetic moment at these sites (Tab. II). This comes from two factors: a inversion of spin up d -states into spin down states, as well as the population of spin down d -states at FeII sites by the excess electrons yielded by FeI and N atoms.

In table III are displayed the calculated hyperfine parameters together with the experimental values obtained in this work. The magnetic field H acting on a nucleus is given as the sum of four contributions:

$$H = H_{\text{ext}} + H_{\text{FC}} + H_{\text{orb}} + H_{\text{dip}}$$

where H_{ext} is the external applied magnetic field at the nucleus, H_{FC} is the hyperfine interaction (or Fermi contact term), which comes from an unbalanced spin-density of the s -electrons^{24,29},

$$H_{\text{FC}} = -\frac{8}{3} \pi \gamma_N \left[|\psi_{\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{\downarrow}(0)|^2 \right]$$

here γ_N is the nuclear gyromagnetic ratio, and $\psi(0)$ is the wave

function at the nucleus for spin up and down s -electrons. The other two contributions for H are the fields arising from the orbital magnetic moment (which is small for $3d$ -metals) and from the dipole interaction with the surrounding atoms. This last term is null for cubic symmetry. From table III we see a good agreement between our calculated H_{FC} and the magnetic field measured in the experiment. We notice that, the ratio of the calculated hyperfine fields, for FeI and FeII sites agrees well with the ratio of their measured magnetic moments, which is 1.5. Also, our calculated isomer shift (IS) is in agreement with experiment since IS is given by ^{24,29}

$$IS = \frac{4}{5} \pi Z e^2 \left\{ |\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_S^2 \right\} (\Delta R/R) R^2$$

(where $|\psi(0)|_A^2$ is the density of the s -electrons at the nucleus in the absorber and $|\psi(0)|_S^2$ in the source) and there is an uncertainty in the value of $\Delta R/R$ ^{23,24,29} ($\Delta R/R$ is the deviation in nuclear radius in going from the excited to the ground state) of about 20 %. The calculated IS in Tab. III were obtained with the value taken from ²⁹ and using the standard value for $|\psi(0)|_S^2$ ²⁹. With these data, the difference between the experimental value for the density of s -electrons, $|\psi(0)|_A^2$, and the theoretical value is about $\cong 3\%$. Thus, we believe that we have a good description of the electronic structure with results that compare well with experiment.

Finally, concerning to the quadrupole splitting is well known that, the calculation of the electronic contribution to the electric field gradient (EFG), from a first principle method, is not simple task ^{30,31}. Recent self consistent field calculations ^{32,33,34} of the EFG for all hcp metals shows the difficulties toward this step. Our first attempt to obtain the EFG for the γ' -Fe₄N compound, within the LMTO - ASA calculation, did not give satisfactory results that may be compared with the experimental value. Besides the fact that the value

obtained for the EFG does not agree with experiment we notice that the general trends are correct, since we obtain a dominant p states contribution for the EFG, in agreement with other results for transition metals^{32,34}, as well as the correct sign of the EFG for the different magnetic FeII sites. Despite of the difficulties in the EFG calculation, we return to this problem in a future work.

IV- CONCLUSION

We have studied both experimentally and theoretically the γ' -Fe₄N ordered compound. The Mössbauer measurements of the prepared samples shows that, besides the existence of only two different crystallographic Fe sites, there is three magnetic Fe sites, one with null quadrupole splitting (FeI sites), and two others with distinct values for QS (opposite signs) which occurs in ratio of 2:1 (FeII sites). That is, FeII sites located at face centers and in the xy plane has QS = 0.116 mm/s and FeII sites located at the top and bottom faces has QS = -0.240 mm/s. Further, our measurements of the internal field is in good agreement with other experiments, but the same is not true for the isomer shift, since they agree well with the results of Lo et al⁶, but is quite different from the results of Nozik et al⁷ which comes from a misinterpretation, as pointed out first by Clauser²². On the other hand, a comparison between the experimental values of QS shows that our results is quite different from of Nozik et al⁷, and we believe that their results are not satisfactory as the given Mössbauer spectrum would not be capable to be reproduced from their input data²². Furthermore, a comparison between ours results for QS and that of Lo et al⁶ shows that they do not obtain a 2:-1 ratio for QS, which seems unreasonable, since for ferromagnetic γ' -Fe₄N we have two possible directions for the great component of EFG, namely, parallel and perpendicular to the internal field.

The electronic structure of ordered spin-polarized γ' -Fe₄N was

obtained employing the LMTO method of Andersen¹⁷. The theoretical results, in the form of magnetic moments, isomer shift and hyperfine field have shown good agreement with the experimental values. The resultant charge transfer, which is a point of controversy in the literature^{2,3,11}, between N sites and FeII sites shows that the electronic structure of this compound cannot be explained within the ionic or covalent models, but contrary, with an itinerant model, which allow us to get a clear understanding of its electronic properties. As shown here, the dominant interaction occurs between N and FeII atoms, and this becomes clear through an analysis of the l -projected DOS. The most important features in the DOS curves (for FeII sites) are the changes of the density of states below the Fermi energy, corresponding to the appearance of localized s and p hybridized bonding states, due to the strong interaction between FeII sites and N sites. A major clear understanding of the electronic distribution of this compound can be obtained, with a calculation of the quadrupole splitting, or more precisely, the electric field gradient since it is determined by differences between partial occupation number, which are of order of a hundredth of an electron. Or in other words, by the full non-spherical charge density in the Wigner-Seitz spheres. This will be a subject of a future work.

TABLE CAPTIONS

Table I - Mössbauer data of γ' -Fe₄N nitride at room temperature, IS normalized to α -Fe calibrator.

Table II - Calculated parameters of spin-polarized γ' -Fe₄N, using the self-consistent field potentials. Here n is in electrons/spin; N in states/atom spin Ry; N_T in states/atom Ry; N_C in states/unit cell Ry; γ in mJ/mol K²; E_F in Ry and ΔQ in electrons.

Table III - Fitted Mössbauer data and calculated hyperfine parameters. Hyperfine field (H_{FC} in Tesla) and isomer shift (IS in mm/s). IS is relative to α -Fe.

TABLE I

Iron site		Experimental Hyperfine Parameters for Fe ₄ N		
		Present Work	C. Lo /6/	A.J. Nozik /7/
Fe-I	Hi (T)	34.1 ±0.1	34.0 ±0.1	34.06
	QS(mm/s)	0.000	0.00	0.00
	IS(mm/s)	0.250 ±0.002	0.25 ±0.01	0.24
Fe-II	Hi (T)	21.7 ±0.1	21.7 ±0.1	21.92
	QS(mm/s)	-0.240 ±0.006	0.13 ±0.01	0.43
	IS(mm/s)	0.329 ±0.002	0.30 ±0.01	-0.15
Fe-II	Hi (T)	21.7 ±0.1	21.7 ±0.1	21.55
	QS(mm/s)	0.116 ±0.006	-0.10 ±0.01	-0.22
	Is(mm/s)	0.329 ±0.002	0.31 ±0.01	0.43

TABLE II

	Fe (I)			Fe (II)			N		
	↑	↓	m ↑_↓	↑	↓	m ↑_↓	↑	↓	m ↑_↓
n	2.05	5.14	3.09	3.17	5.28	2.11	2.18	2.21	0.03
n _s	0.26	0.27	0.01	0.25	0.25	0.00	0.61	0.61	0.00
n _p	0.25	0.27	0.02	0.41	0.42	0.01	1.45	1.45	0.00
n _d	1.53	4.57	3.04	2.17	4.27	2.10	0.12	0.15	0.03
n _f	0.01	0.03	0.02	0.34	0.34	0.00			
N	14.82	0.76		16.20	3.00		0.78	2.10	
N _s	0.10	0.13		0.21	0.15		0.03	0.06	
N _p	0.81	0.30		0.80	0.44		0.39	1.98	
N _d	13.80	0.33		15.02	2.20		0.36	0.06	
N _f	0.11	0.00		0.17	0.21				
N _T	15.58			19.20			2.88		
N _C	76.06								
γ	13.15								
E _F	0.589								
ΔQ	-0.805			0.472			-0.610		

TABLE III

	Fe(I)	Fe(II)	N	
H_{FC}	Theo.	-32.82	-24.46	+1.74
	Exp.	-34.10	-21.70	
IS	Theo.	0.205	0.390	
	Exp.	0.250	0.329	

FIGURE CAPTIONS

Fig. 1 - Mössbauer spectrum of the γ' -Fe₄N powder at room temperature. Only fitted sub-spectra are shown.

Fig. 2 - The *s*-projected densities of states for spin up and down electrons at FeII sites in Fe₄N.

Fig. 3 - The *p*-projected densities of states for spin up and down electrons at FeII sites in Fe₄N.

Fig. 4 - The *d*-projected densities of states for spin up and down electrons at FeII sites in Fe₄N.

Fig. 5 - The *s*-projected densities of states for spin up and down electrons at N sites in Fe₄N.

Fig. 6 - The *p*-projected densities of states for spin up and down electrons at N sites in Fe₄N.

Fig. 7 - The *d*-projected densities of states for spin up and down electrons at N sites in Fe₄N.

Fig. 8 - The *s*-projected densities of states for spin up and down electrons at FeI sites in Fe₄N.

Fig. 9 - The *p*-projected densities of states for spin up and down electrons at FeII sites in Fe₄N.

Fig. 10 - The *d*-projected densities of states for spin up and down electrons at FeI sites in Fe₄N.

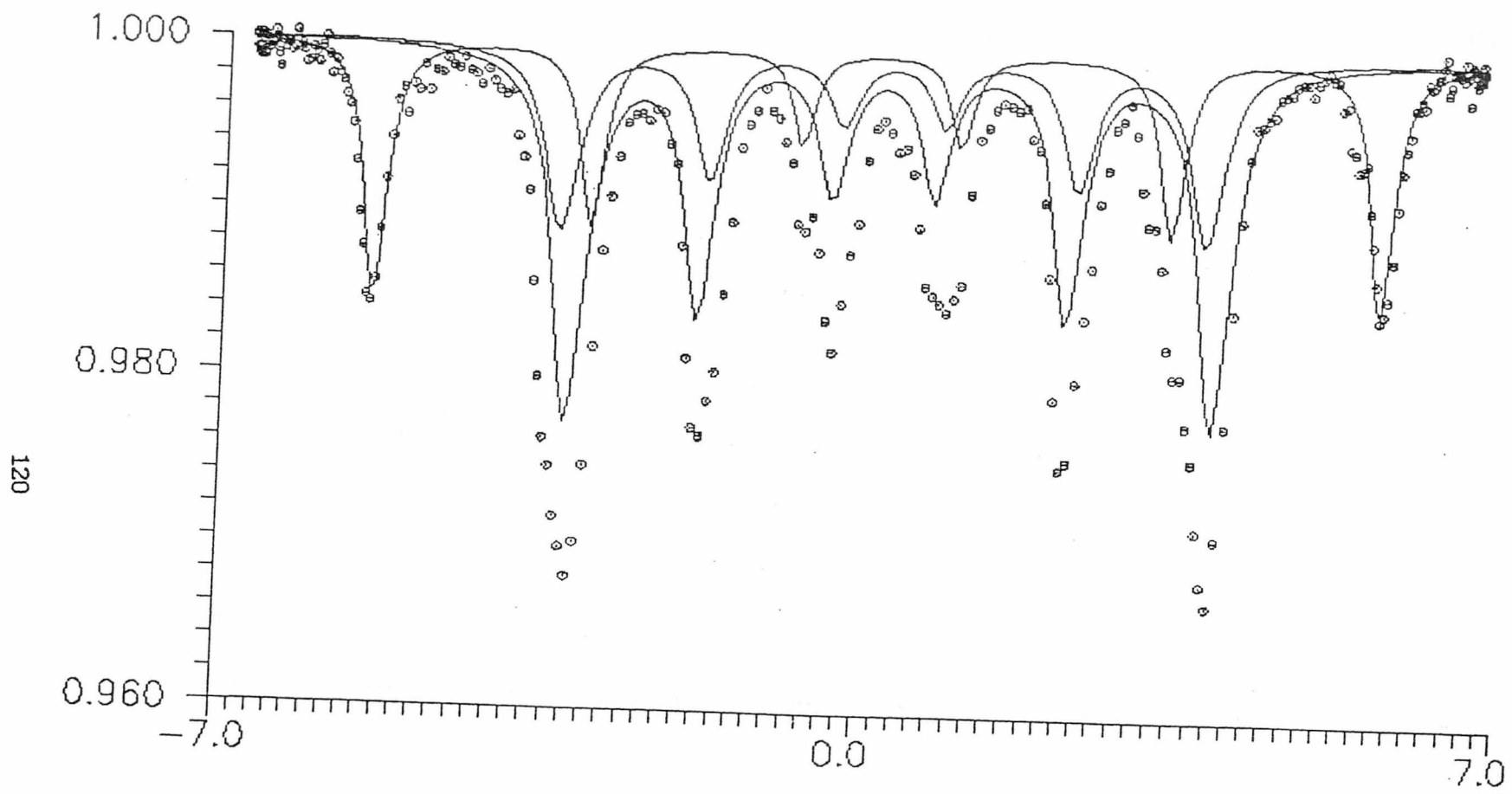


Fig. 1

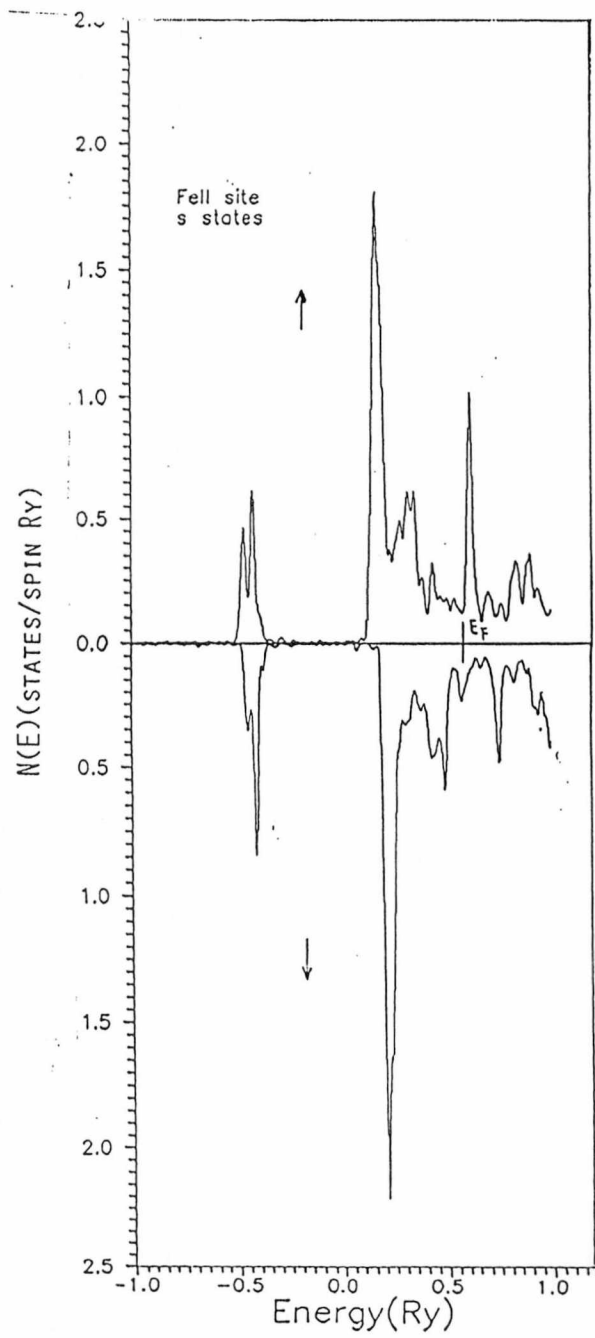


Fig. 2

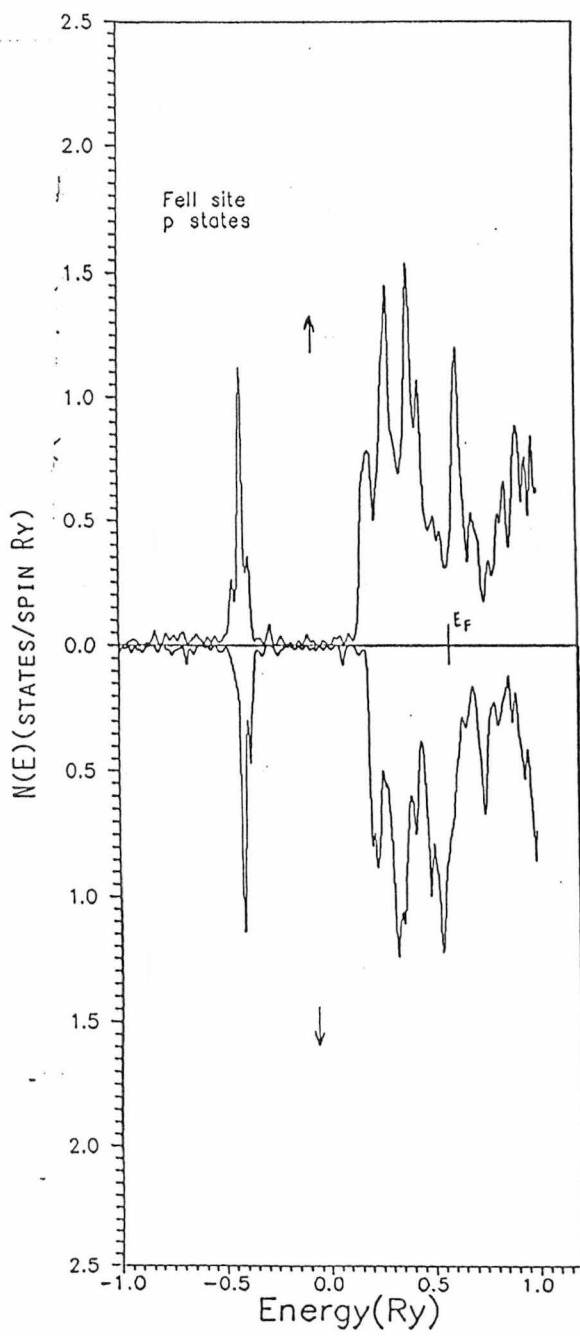


Fig. 3

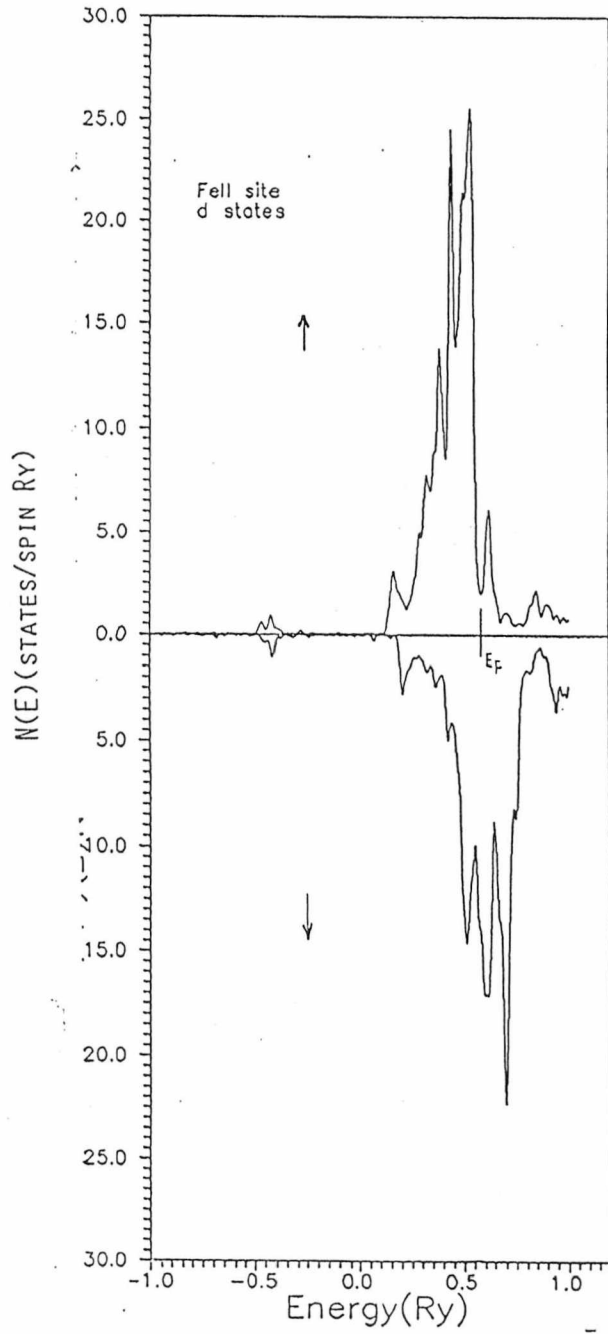


Fig 4

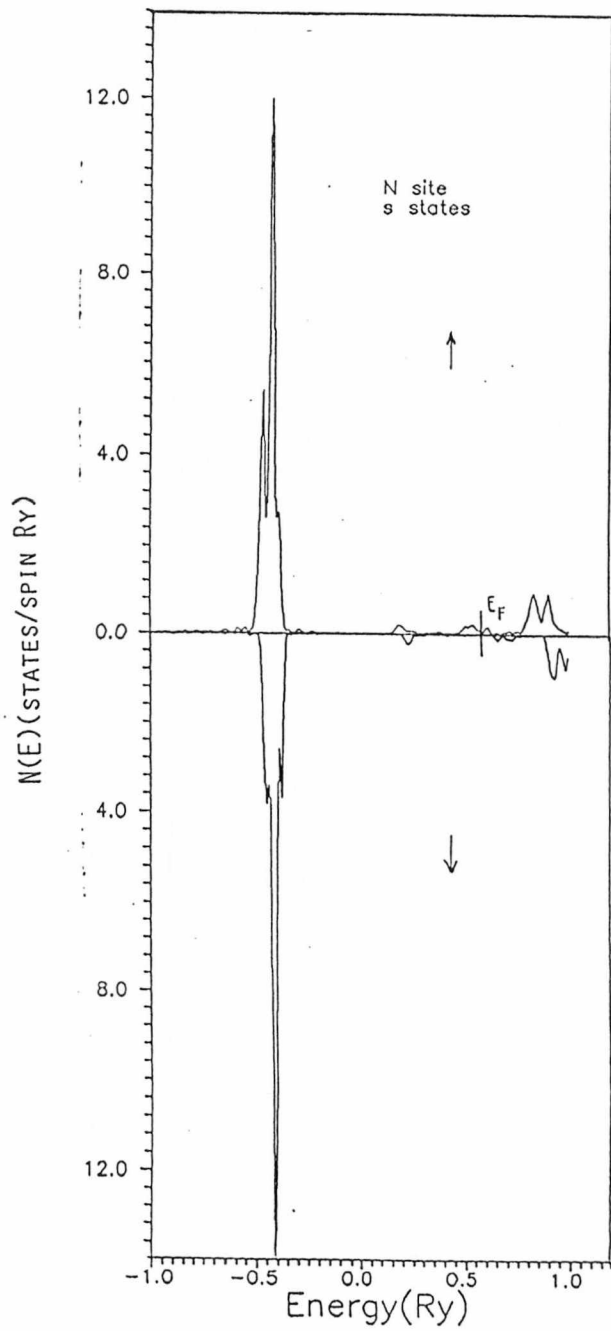


Fig 5

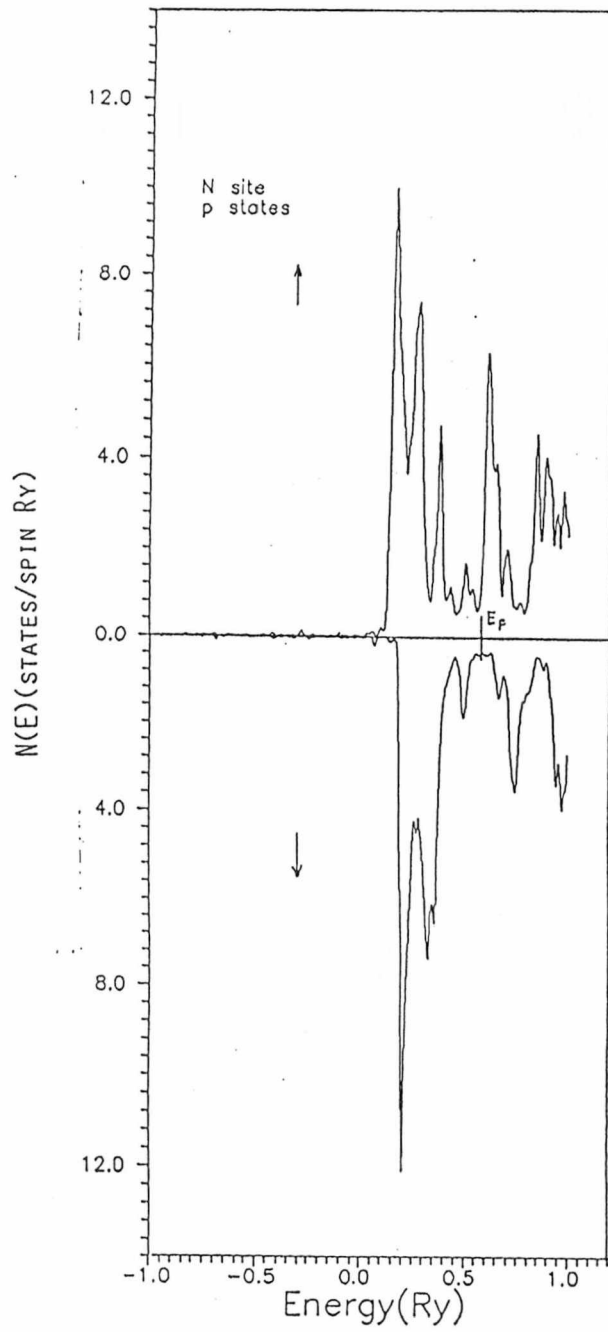


Fig. 6

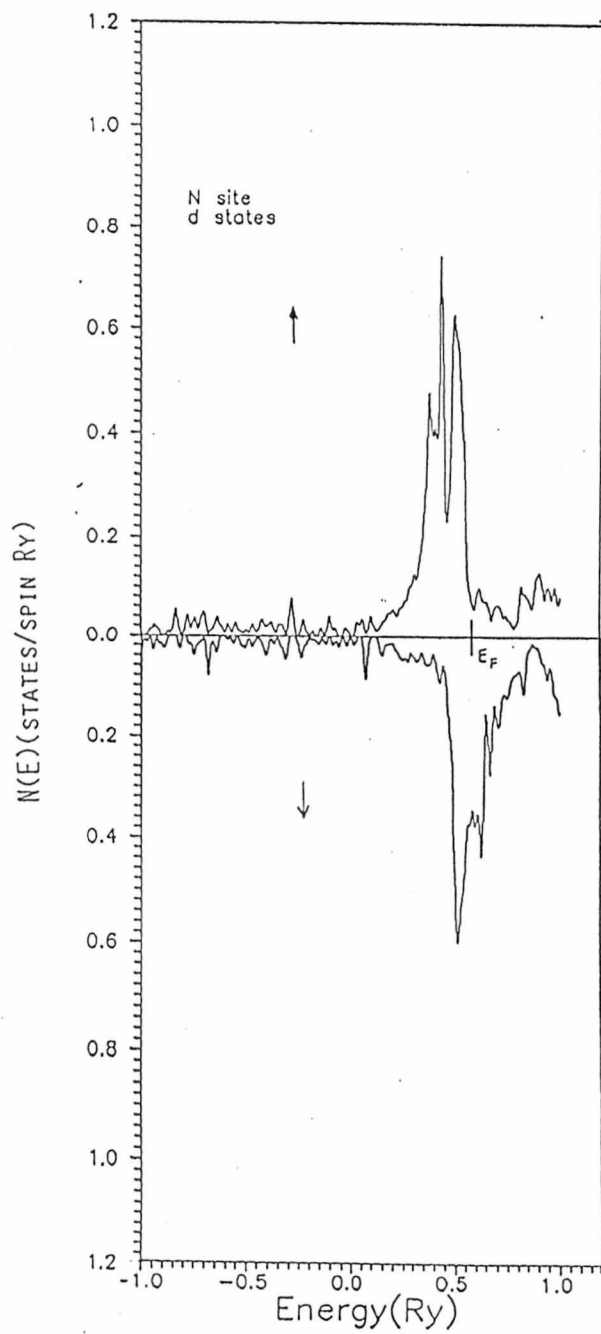


Fig. 7

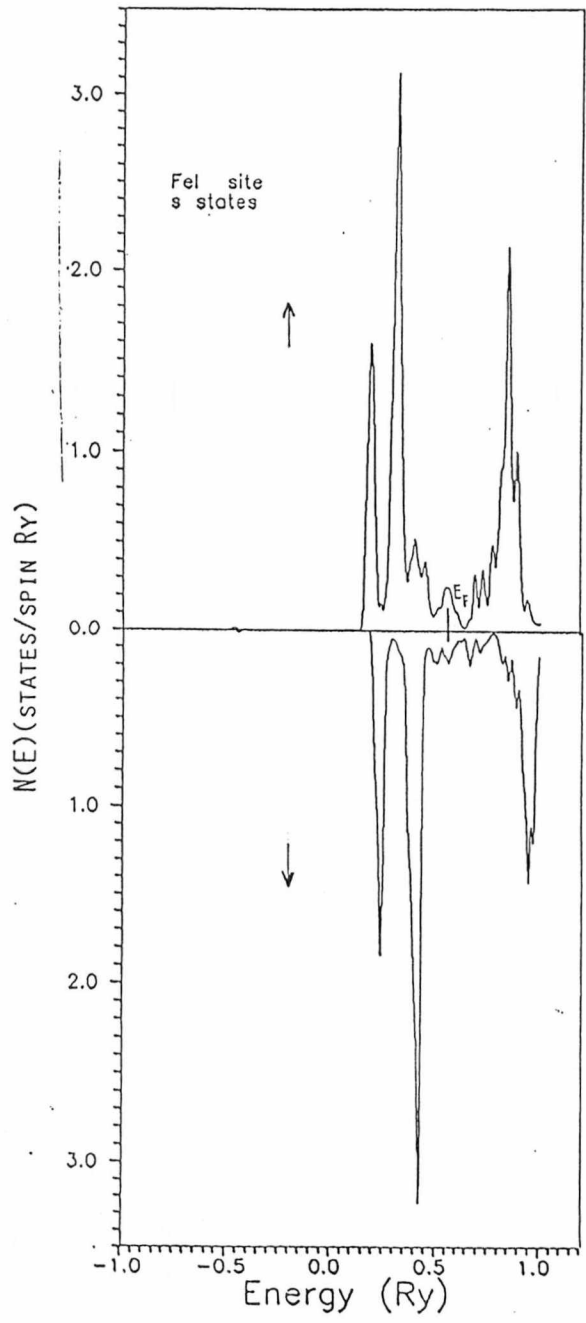


Fig. 8

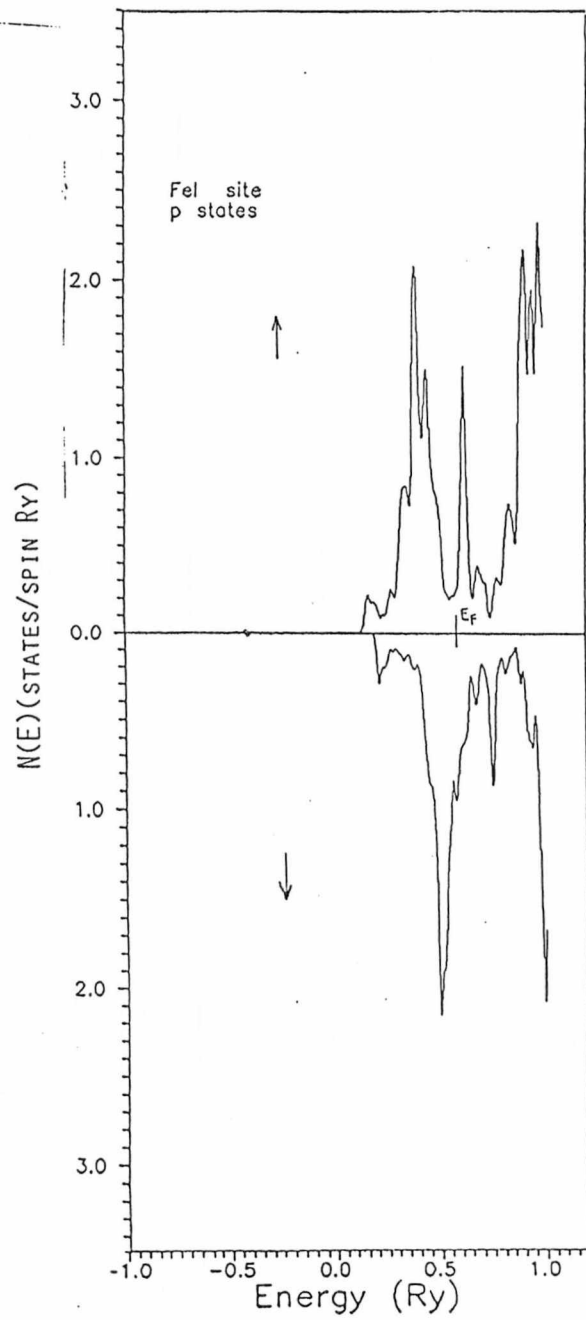


Fig 9

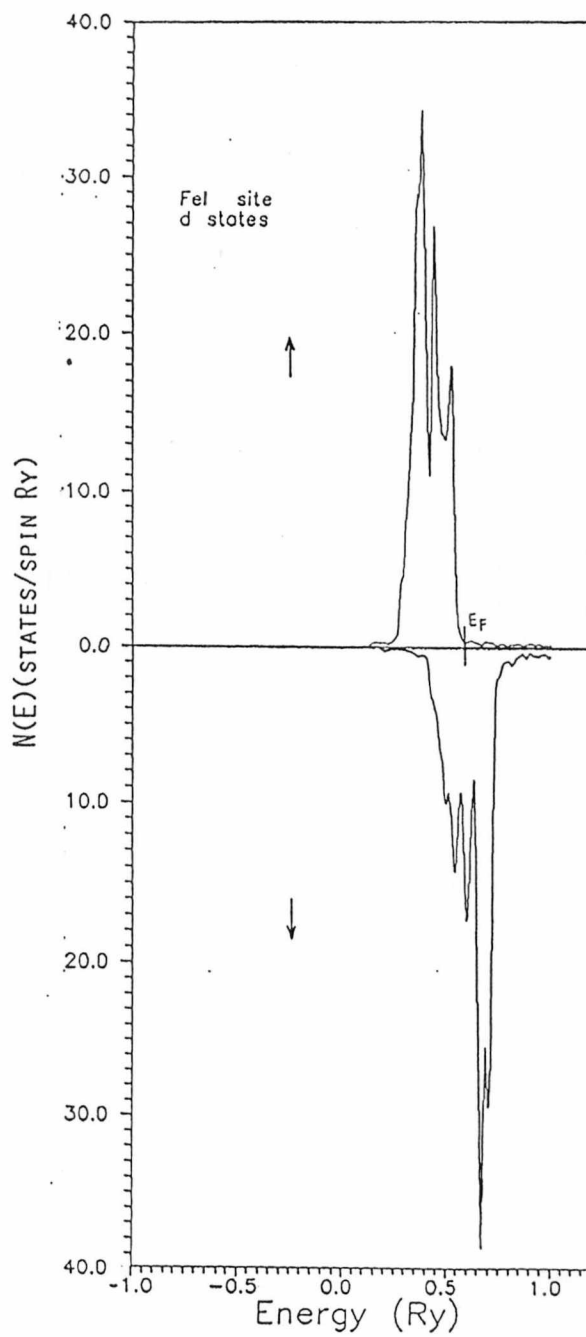


Fig. 10

REFERENCES

1. Juza R., *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, **9**, Editors H. J. Emeléus, A. G. Sharpe, Academic Press (1966).
2. Frazer B. C., *Phys. Rev.*, **112**, 751 (1958).
3. Nagakura S., *J. Phys. Society of Japan*, **25**, 488 (1968).
4. Jack K. H., *Acta Cryst.*, **5**, 404 (1951).
5. Shirane G., Takei W. J. and Ruby S. L., *Phys. Rev.*, **126**, 49 (1962).
6. Lo C., Knshmaswany S. V., Messier R., Rao K. R. P. M. and Mulay L. N., *J. Vac. Sci. Technol.* **18**, 2 (1981).
7. Nozik A. J., Wood J. C. Jr. and Haacke G., *Solid State Comm.*, **7**, 1677 (1969).
8. Suzuki S., Sakumoto H., Minegismi J. and Omote V., *I. E. E. E. Trans. Magn.*, **17**, 3017 (1981).
9. Demazeau G., Andriamandroso D., Pouchard M., Tanguy B. and Hagenmuller P., *C. R. Acad. Sc. II*, **297**, 843 (1983).
10. Matar S. F., Demazeau G. and Siberchicot B., *I. E. E. E. Trans. Magn.*, **26**, 60 (1990).
11. Zener C., *Phys. Rev.*, **85**, 324 (1952).
12. Wiener G. W. and Berger J. A., *J. Metals*, **7**, 360 (1955).
13. Bilz H., *Z. Phys.*, **153**, 338 (1958).
14. Ern V. and Switendick A. C., *Phys. Rev.*, **137**, A1927 (1965).
15. Lye R. G. and Logothetis E. M., *Phys. Rev.*, **147**, 622 (1966).
16. Goodenough J. B., *Phys. Rev.*, **120**, 67 (1960).
17. Andersen O. K., *Phys. Rev. B*, **12**, 3060 (1975).
18. Andersen O. K. and Jepsen O., *Physica (Utrecht)*, **91B**, 317 (1977).
19. Skriver H. L., *The LMTO method: Muffin-Tin orbitals and electronic structure*, Springer, N. Y. (1984).
20. Von Barth U. and Hedin L., *J. Phys. C*, **5**, 1629 (1972).

21. Matar S. F., Mohn P., Demazeau G. and Siberchicot B., *J. Phys. France*, **49**, 1761 (1988).
22. Clauser M. J., *Solid State Comm.*, **8**, 781 (1970).
23. Greenwood N. N. and Gibb T. C., *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall LTD., London (1971).
24. Gütlich P., Link R. and Trautwein A., *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, N. Y. (1978).
25. Rompa H. W. A. M., Schuurmans M. F. H. and Williams F., *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 675 (1984).
26. Jack K. H., *Proc. Roy. Soc. A*, **195**, 41 (1948).
27. Pauling L., *The Nature of Chemical Bond*, Cornell Univ. Press. (1940).
28. Rundle R. E., *Acta Cryst.*, **1**, 180 (1948).
29. Longworth G. in *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, **1**, edited by Long G. J., Plenum Press, London, Chap. 4 (1984).
30. Blaha P., Schwarz K. and Herzig P., *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 1192 (1985).
31. Petrilli H. M., Ph.D. Thesis, *Universidade de São Paulo*, Brazil (1989).
32. Blaha P., Schwarz K. and Dederichs P. H., *Phys. Rev. B*, **37**, 2792 (1988).
33. Petrilli H. M., and Frota-Pessôa S., *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2**, 135 (1990).
34. Methfessel M. and Frota-Pessôa S., *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2**, 149 (1990).

APÊNDICE II

ESTUDO MÖSSBAUER SOBRE A FORMAÇÃO DE NITRETOS NO PROCESSO DE NITRETAÇÃO COM AMÔNIA

Artigo em fase de redação

ABOUT IRON NITRIDES FORMATION IN AMMONIA GAS PROCESSES

Nitriding processes have been studied very much due to the high technological advantage in metallurgical /1/ and magnetical /2/ , /3/ uses.

One of the first reviews about chemical, thermal and structural iron nitrides properties was presented by Pascal /4/. Some years later Juza /5/ presented another review, which was more complete, including the electronic structure of metal nitrides.

The crystal structure has been studied by Jack /6/.../10/. And a Mössbauer study of nitrogen martensite and austenite was presented by DeCristofaro et al /11/ and Genin et al /28/. Finally Firrao et al /12/ presented a Mössbauer study about the carbon influence on ϵ iron nitrides phases. So, a great number of authors published several articles about different properties, characteristics and details of metal-nitrides.

On the other way many investigations have been produced about the nitriding formation mechanisms in different nitriding processes. The kinetic of formation for the ion-implantation process can be observed in Longworth /13/ and for formation by ion-nitriding process we observe that it occurs through several and competitive mechanisms /14/.

But the kinetic of formation for gas nitriding in ammonia process has been studied through two different ways: Some investigators have explained the problem through X-ray diffraction, micro-hardness profile and optical microscopy and made use of the diffusion law. They argue with these tools that the process is simple nitrogen chemisorption and the first phase formed is the γ' -Fe₄N phase /15/ that evolves to rich nitrogen phases by nitrogen saturation.

A different approach is found in Ohlweiler /16/, which proposed that

the reaction between metal atoms and ammonia molecules occurs through the substitution of the hydrogen atom by a metal atom. So, the iron nitrides formed by ammonia reaction would be FeNH_2 which evolve to FeNH , FeN and Fe_3N_2 . This produces the other iron nitrides ($\xi\text{-Fe}_2\text{N}$, $\varepsilon\text{-Fe}_{3-2}\text{N}$ and $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$), by thermal evolution. Gould /17/ excluded the iron from the group that forms amides and imides due to the low affinity between iron and nitrogen. The existence of the FeN and Fe_9N_2 was related in /18/, but the binary iron nitride was obtained by Li_3N and $\text{KCl}\cdot\text{FeCl}_3$. Moeller /27/ presents that amides, imides and nitrides are related to ammonia via the successive replacement of hydrogen atoms by metal atoms. The iron nitride FeN has not been well studied yet and the electronic structure for this iron nitride in the nitrogen matrix is reported in /29/. The FeN nitride is also found in the iron nitriding process /30/ by the combination between sputtered iron atoms and nitrogen.

In this work we studied the iron nitrides formed by gas-nitriding, in the surface of low carbon steel in the early stages through CEMS (Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy). By using CEMS it is possible to observe a depth profile of 300 nm /19/.

We have worked at fixed nitriding temperatures of 700 ± 5 K to avoid thermal evolution of the formed nitrides phases.

EXPERIMENTAL DETAILS:

The samples of SAE-1020 (0.20 wt% of carbon) /31/ steel previously polished, were nitrided in a tube furnace by using pure NH_3 atmosphere at atmospheric pressure. The flow was controlled by a bubble counter with a flow of 2 bubble by second and the temperature is measured by a chromel-alumel thermocouple.

The samples were measured with a conventional WISSEL Mössbauer equipment using an ACE MCS EG&G ORTEC card coupled to a PC-XT microcomputer. For CEMS measures we used a 90%He+10%CH₄ high purity mixture in a flow counter /20/ with a flow of 0.5 bubble by second.

The source was a 20 mCi ^{57}Co in a Rh matrix, gives a line width of 0.22 mm/s for the internal lines of an α -Fe calibrator. The spectra were computer fitted and all isomer shifts data are relative to α -iron at room temperature.

RESULTS AND DISCUSSIONS:

We did not observe austenitic transformations during the surface grinding like that one observed by Swartzendruber /21/ in NBS Standard Reference Material 493. It can be due to the low carbon concentration in SAE-1020 steel which increases the eutectoidal temperature.

The Mössbauer back-scattered spectra of samples nitrided under different times and cooling conditions are presented in Fig. 1. Experimental conditions, identified formed phases and Mössbauer data are summarized in Tab. 1.

Figure 1(a) shows a CEMS spectrum of a sample nitrided for 3 minutes in NH_3 atmosphere and with slow cooling (4 hours approximately). We can observe only an α -Fe spectrum with hyperfine field (H_i) of 33.1 T and lines width of 0.28 mm/s for internal lines. By increasing the nitriding time to 5 minutes and fast cooling (10 minutes approximately) we can observe a strong sextet ($H_i = 33.1$ T) attributed to the α -Fe substrate and two paramagnetic doublets, one with quadrupole splitting (QS) of 0.920 mm/s and IS = 0.390 mm/s and the other with QS = 0.285 mm/s and IS = 0.449 mm/s identified as ζ - Fe_2N phase (Fig. 1(b)). As a matter of fact our nitriding in ammonia gas process at the same conditions but with pure iron powder for 40 hours presented 11.1 wt% of N and the same Mössbauer data (QS = 0.289 mm/s and IS = 0.450 mm/s) which presents a good agreement with /25/.

By changing only cooling conditions (slow cooling) in 5 min. gas nitriding, as we can see in Fig. 1(c), the α -Fe substrate is still present. We can also identify the same paramagnetic subspectra

(ξ -Fe₂N and the other with QS = 0.920 mm/s) and we observe the appearance of the other ferromagnetic subspectrum with $H_i = 20.2$ T attributed to Fe-II (iron with two nitrogen near neighbor) in hexagonal structure (ε -Fe_{2+x}N phase) /26/. Observe that the doublet with QS = 0.920 mm/s has diminished in intensities, here.

Another nitriding can be observed in Fig. 1(d). This sample was nitrided for 10 min. and with fast cooling. As we can see only paramagnetic subspectra is detected. The strong doublet pertains to ξ -Fe₂N phase. The other with QS = 0.920 mm/s is similar to the one presented in Fig. 1(b) and the third doublet with QS = 0.398 mm/s and IS = 0.347 mm/s can be due to the small variations in the vacancies on the non-well crystallized ξ -Fe₂N phase.

Finally by nitriding in the same conditions for 15 min. with slow cooling we can observe only a ξ -Fe₂N phase (Fig. 1(e)). This spectrum presents a QS = 0.285 mm/s, IS = 0.449 mm/s and line width of 0.22 mm/s which indicates that ξ -Fe₂N is well crystallized. The small asymmetry can be due to the texture effects.

The CEMS spectra can be used to evaluate the case depth in iron profile /22/ and /23/. We can evaluate that the ξ -Fe₂N phase found in sample (b) presents a depth profile smaller than 10 μ m.

Another doublet found (QS = 0.920 mm/s) can not be attributed to FeN nitride, seeing that binary iron nitrides should not present quadrupole splitting due to the octahedral symmetry (like NaCl structure /5/). But we can interpret this doublet as a non stoichiometric iron nitride that due the high number of vacancies, presents a quadrupole splitting and asymmetry, and it indicates a non complete reaction. So, the samples that were slow cooled did not present this doublet due to the thermal annealing.

Observe that despite we worked with SAE-1020 steel we did not talk about iron carbide or iron-carbide-nitride. In fact SAE-1020 presents small carbon contents (0.2 wt% C) which is not observed in Mössbauer spectra (see Fig. 1(a)) and nitriding process produces the

decarburising of the sample. It is related in ion-nitriding processes by Edenhofer /24/ and to gas-nitriding processes by Jack /8/.

The different result obtained by Rozendaal et al /15/ is due to high hydrogen concentration in NH_3/H_2 mixtures that they have utilized (up 90% H_2) which reduces the iron nitrides formed.

To observe an iron nitrides profile in solid samples it is necessary to produce the nitrogen diffusion which difficults the observation of the initial iron nitrides formed. But, our nitriding for short times (5 min.- fast cooling) presents the $\xi\text{-Fe}_2\text{N}$ phase (Fig. 1(b)) in the early stages (profile $< 10 \text{ }\mu\text{m}$). This depth profile smaller than $10 \text{ }\mu\text{m}$ represents approximately 20 atomic planes for $\xi\text{-Fe}_2\text{N}$ phases. So, we concluded, that the iron nitrides formation in ammonia gas processes occurs by solid gas reaction forming rich iron nitrides in the early steps. These rich iron nitrides evolve through nitrogen liberation to poorer iron nitrides by thermal action.

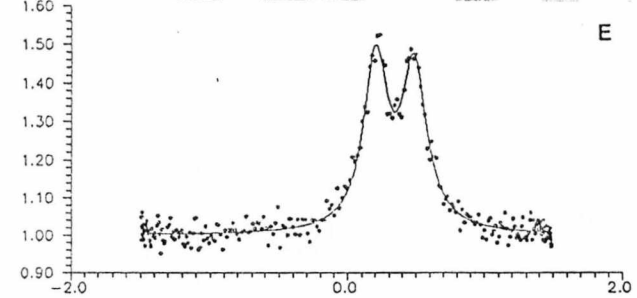
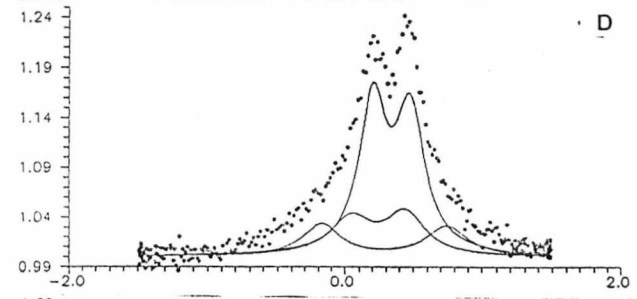
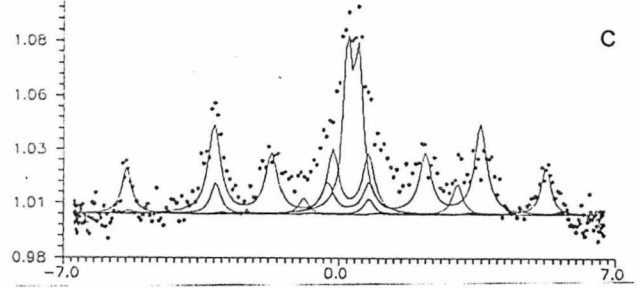
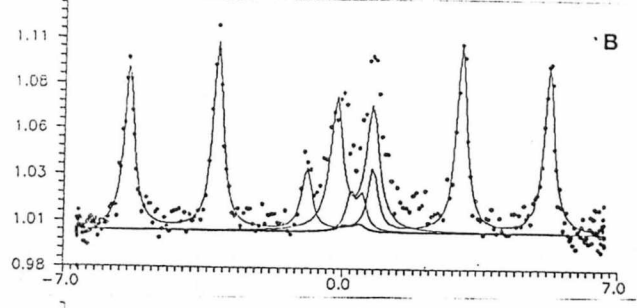
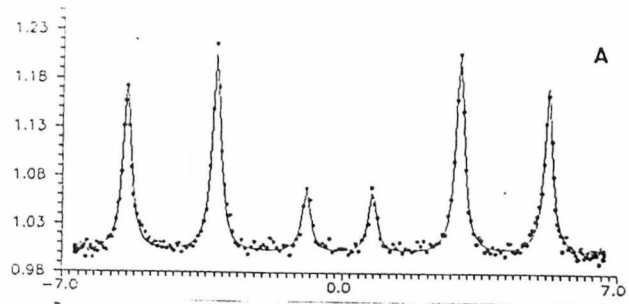
REFERENCES

- /1/ Metals Handbook vol 2; pp 146-529,.
- /2/ D. Andriamandroso et al, Mat. Res. Bull. , 19, 1187-94 (1984)
- /3/ B. Siberchicot et al, Journal of Solid State Chem., 84, 10-15 (1990)
- /4/ P. Pascal, *Tratée de Chemie Inorganic*, 1930
- /5/ R. Juza, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Academic Press, 9, 81-131 (1966)
- /6/ K. H. Jack, *Acta Cryst.*, 5, 404-11 (1952)
- /7/ K. H. Jack, *Proc. Roy. Soc. of London, A* 195, 34 (1948)
- /8/ K. H. Jack, *Proc. Roy. Soc. of London, A* 195, 41 (1948)
- /9/ K. H. Jack, *Proc. Roy. Soc. of London, A* 208, 200 (1951)
- /10/ K. H. Jack, *Proc. Roy. Soc. of London, A* 208, 216 (1951)
- /11/ N. DeCristofaro and Roy Kaplow, *Metallurgical Trans. A*, 8A, 35-44 (1977)
- /12/ D. Firrao et al, *Journal of Mat. Science*, 17, 1773-88, 1982.
- /13/ G. Longworth, *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, G. J. Long, Plenum Press, N.Y., Chap. 9, 1984.
- /14/ R. S. Figueiredo and V. Drago, *Solid State Comm.*, in Press.
- /15/ H. C. F. Rozendaal et al, *Metallurgical Trans. A*, 14A, 395-99, 1983.
- /16/ O. A. Ohlweiler, *Química Inorgânica*, MEC 1 Chapter V (1973)
- /17/ E. S. Gould, *Inorganic Reactions and Structure*, Holt Rinehart and Winston, N.Y., Chap. 15, 1962.
- /18/ *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8-B, 1, Verlag Chemie, Berlin, 153-6, 1929.
- /19/ M. J. Tricker, *Mössbauer Spectroscopy and its Chemical Applications*, J. G. Stevens & G. K. Shenoy, Chapter 3 (1981)
- /20/ M. Takafuchi, Y. Isozumi and R. Katano, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* 51(1), 13-8 (1973)
- /21/ L. J. Swartzendruber et al, *Scripta Metal.*, 6, 737-42, 1972.
- /22/ D. Liljequist, *Nucl. Inst. and Methods*, 179, 617-20, 1981.

- /23/ F. Salvat et al, Nucl. Inst. and Methods in Phys. Research, B1, 70-84, 1984.
- /24/ B. Edenhofer, Heat Treat. Met., 1(2), 59-67 (1974)
- /25/ J. Bainbridge, J. Phys. Solids, 34, 1579-86 (1973)
- /26/ D. H. Mosca et al, J. Appl. Phys., 67(12), 7514-9 (1990)
- /27/ T. Moeller, Inorganic Chemistry: An advanced Textbook, John Wiley & Sons, Inc. , Chapter 15 (1963)
- /28/ J. M. Genin and J. Foct, Phys. Stat. Solid., 17(a), 395-406 (1973).
- /29/ V. R. Marathe et al, Lectures Notes in Physics, E. R. Hilf, H. F. Kammer and K. Wien, Springer Verlag, Vol. 269, 182-92, (1987).
- /30/ B. Edenhofer, Heat. Treat. Met., 1(1), 23-8 (1974).
- /31/ Metal Progress - Data Book, ASM, Mid-June, 13 (1980).

Figure index	Time (min.)	Cooling	Formed Phases	Mössbauer datas				area %
				H(T)	Δ	δ	Γ	
a	3	slow	only α -Fe	33.1	0.00	0.00	0.28	100
b	5	fast	ξ -Fe ₂ N	---	0.28	0.45	0.26	5
				---	0.92	0.46	0.40	27
c	5	slow	ξ -Fe ₂ N	---	0.29	0.44	0.29	26
				---	0.92	0.46	0.40	14
			ϵ -Fe _{2+x} N	20.2	-0.04	0.32	0.36	43
d	10	fast	ξ -Fe ₂ N	---	0.27	0.44	0.25	59
				---	0.92	0.39	0.34	23
				---	0.40	0.35	0.38	18
e	15	slow	ξ -Fe ₂ N	---	0.29	0.45	0.22	100

Table1: Nitriding data. Isomer shift (δ), quadrupole splitting (Δ) and line width (Γ) are measured in mm/s. Isomer shift is normalized to α -Fe.



APÊNDICE III

ESTUDO MÖSSBAUER SOBRE A FORMAÇÃO DE NITRETOS DE FERRO NA ÍON-NITRETAÇÃO A BAIXAS TEMPERATURAS

Artigo aceito pela revista

Solid State Communications

MÖSSBAUER STUDY ABOUT IRON NITRIDES FORMATION
IN ION-NITRIDING PROCESSES AT LOW TEMPERATURES

R. S. Figueiredo and V. Drago
Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina
88.049 Florianópolis, Brasil

Mössbauer spectroscopy in the back-scattering geometry has given experimental evidences that the nitrides formation in ion-nitriding occurs through several and competitive mechanisms.

INTRODUCTION:

Plasma environments are very complicated and many of the surface processes are not well understood. The ion-nitriding mechanisms have been the subject of many investigations by different groups in the last decades. In the early 1973, M. Hudis /1/ proposed that ion-nitriding would occur through chemical interaction between the nitrogen ions and the solid surface. One year later G. G. Tibbetts /2/ showed that glow discharge ion-nitriding can also occur with a positively biased grid placed right above the cathode (1.5 mm). He was trying to show that iron is nitrided in a N_2+H_2 plasma principally by fast neutral nitrogen atoms. As a matter of fact slow ionic species can be neutralized to a few Angstroms above the cathode surface with Auger electron liberation /3/. In 1982 L. Petitjean /4/ proposed that besides reducing the surfaces oxides, the addition of hydrogen also nitrates the surface easier, via N-H radicals which are less stable. These authors agree in suggesting that ion-nitriding occurs through chemisorption of nitrogen by the solid surface of the sample.

A different approach is presented by B. Edenhofer /5/. He proposed that nitriding would occur in the vapor state through the chemical combination of nitrogen atoms and sputtered iron atoms. E. Metin and O. T. Inal /6/ using Reflection Electron Diffraction showed the presence of Fe_2N clusters in the cathode surface after 5 minutes of ion-nitriding at 823 K, they were arguing with these facts that the nitriding would occur in the vapor state.

So if the ion-nitriding process occurs principally by the sputtered iron atoms, the iron-nitrides superficially formed have a deposit characteristic, but if the ion-nitriding process occurs principally by chemisorption of the nitrogen atoms the iron-nitrides have a diffusion layer characteristic.

In this work we studied the iron nitrides formed by ion-nitriding in the surface of low carbon steel through CEMS (Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy) and CXMS (Conversion X-ray Mössbauer Spectroscopy). By using CEMS it is possible to observe a depth profile of 300 nm and alternatively with CXMS we can observe 3 μm layers /7/.

We worked at fixed nitriding temperatures of 600 ± 5 K to avoid thermal evolution of the formed nitrides phases and also to avoid nitrogen diffusion in the substrate. The study was carried out with three different plasma mixtures: $20\%N_2 + 80\%H_2$, $80\%N_2 + 20\%H_2$ and pure N_2 .

EXPERIMENTAL DETAILS:

The samples of SAE-1020 (0.2 wt% of carbon) /8/ steel which were previously polished, were nitrided in an ionic nitriding stainless steel chamber /9/ by using high purity (99.999%) N_2 , H_2 and Ar gases. The work pressures were 360 Pa, measured by MKS absolute capacitance Gauge with a flow of 0.86 ± 0.05 cm³/s (at NTP) measured by an AIR LIQUIDE flow meter. The samples were heated only by the ionic bombardment, and the temperature was measured by an insulated chromel-alumel thermocouple anchored in the cathode. The samples were initially cleaned with an Ar discharge, which also served to set up the working temperature, eliminating the raising time of the temperature for the nitriding step.

The samples were measured with a conventional WISSEL Mössbauer spectrometer of constant acceleration using an ACE MCS EG&G ORTEC card coupled to a PC-XT microcomputer. For CEMS measures we used a $90\%He + 10\%CH_4$ high purity mixture and for CXMS we used a $90\%Ar + 10\%CH_4$ high purity mixture in a flow counter /10/ with a flow of 0.5 bubble by second. The source was a 20 mCi ^{57}Co in a Rh matrix, which gave a line width of 0.22 mm/s for the internal lines of an α-Fe absorber. The spectra were computer fitted and all isomer shift data were

relative to α -iron at room temperature.

RESULTS AND DISCUSSIONS:

The Mössbauer back-scattered spectra of samples nitrided under different times and atmospheres are presented in Fig 1. Experimental conditions, identified formed phases and Mössbauer data are summarized in Tab. 1.

Figure 1(a) shows a CEMS spectrum of a sample nitrided for 20 minutes in a $20\%N_2+80\%H_2$ mixture. Only partial fitted spectra are shown. The strong magnetic sextet is attributed to the α -Fe substrate and the weak sextet with an hyperfine field of 21.7 ± 1 T can be recognized as an iron site with two nitrogen near neighbor (Fe-II). Because of the low absorption area it is not possible to determine if this Fe-II is due to a γ' - Fe_4N or to an ϵ - Fe_3N phase.

By increasing the nitriding time to 30 minutes in this $20\%N_2+80\%H_2$ mixture we can observe in Fig. 1(b) the appearing of a central doublet corresponding to the ξ - Fe_2N phase; the strongest sextet still corresponds to α -Fe; the second sextet with $H_i = 21.7$ T can be identified as an Fe-II site contained in the crystalline γ' - Fe_4N phase.

By increasing even more the time to 60 minutes in the same mixture we observe (Fig. 1(c)) that the paramagnetic phase does not increase (in this spectrum its intensity has diminished compared with Fig. 1(b)); the γ' - Fe_4N phase has increased and now we can distinguish its three Mössbauer subspectra, one with $H_i = 34.1$ T corresponding to iron with six Fe-II near neighbors and two with $H_i = 21.7$ T both corresponding to the same crystallographic site (Fe-II) /11/.

Another dynamic of phase formation was observed by changing the plasma mixture to $80\%N_2+20\%H_2$. Here the γ' - Fe_4N phase is present in the early stages ($t = 15$ minutes). It is important to observe that the corresponding spectrum, Fig. 1(d) cannot be satisfactory fitted in its central region, indicating the presence of a small quantity of

paramagnetic phases. Increasing the nitriding time to 40 minutes, Fig. 1(e), the CEMS spectrum shows the presence of the three most known iron nitrides phases γ' -Fe₄N, ϵ -Fe₃₋₂N and ξ -Fe₂N, with broad Mössbauer lines, but all the spectra cannot be fitted suggesting the presence of gradients in the condensed nitrogen concentration. By increasing even more the nitriding time (t = 80 minutes in the same mixture) we can observe only one paramagnetic doublet of ξ -Fe₂N nitride in the CEMS range (300 nm), Fig. 1(f). This ξ -Fe₂N phase presented a line width of 0.30 mm/s, which is consequence of radiation damage effects. As a matter of fact, our measurements in the ξ -Fe₂N nitride formed in SAE-1020 samples, but in ammonia gas process, presented a line width of 0.24 mm/s /12/, /17/ and Bainbridge et al /13/ found a line width of 0.26 mm/s to the same iron-nitride, but in transmission Mössbauer geometry.

Finally by nitriding 80 min. in pure nitrogen, we observe in Fig. 1(g) the formation of only one paramagnetic doublet; the sextet corresponds to the α -Fe substrate. This doublet presented a quadrupole splitting of 0.40 mm/s, with very broad lines width of 0.42 mm/s and showing a strong asymmetry with a peak ratio area of 1.40 (see Tab. 1(g)). This doublet cannot be recognized as ξ -Fe₂N. We will interpret it as a paramagnetic nitrogen rich iron nitride /14/ Fe_{x<2.2}N amorphous phase.

Now by changing to CXMS we can make observations to a higher depth profile of 3 μ m. In Fig. 1(h) we can observe the CXMS spectrum of the same sample (80 minutes, 80%N₂+20%H₂) shown in Fig. 1(f). We can see a paramagnetic phase ξ -Fe₂N and ferromagnetic α -Fe phase. A nitrogen concentration gradient profile as that one presented in Fig. 1(e), is almost not observed here. This can be understood taking into account that the ion bombardment increases the superficial nitrogen diffusion /15/, producing a nitrogen gradient profile of \approx 0.3 μ m as in Fig. 1(e), but in our low energy conditions (\approx 200 eV) the effect of the ion bombardment in the nitrogen diffusion is not

significant anymore for depths greater than $\approx 0.5 \mu\text{m}$, as we see by Fig. 1(h). In fact /15/ relates that for some system the diffusion coefficient can enhance by a factor of 10^5 in the first layers of the surface during low energy ion bombardment.

Now we are going to argue that the formation of iron nitrides in ion-nitriding on a pure nitrogen plasma occurs principally in the vapor state: In an ion-nitriding in a pure nitrogen atmosphere, only changing the temperature to 700 K, we observed in the CEMS spectrum exclusively the presence of $\xi\text{-Fe}_2\text{N}$ phase, with the same hyperfine parameters as presented in Fig. 1(f). This means that: a) by increasing the temperature to 100 K we increase the deposit yielding significantly; b) the strong asymmetry of the doublet observed in Fig. 1(g) may not be attributed to the radiation damage effects, but to the condensation process of the vapor phase into the cold (600 K) substrate giving an amorphous nitrogen rich iron nitrides.

We also observed that, the ion-nitriding with 80%N₂+20%H₂ mixture presents an efficiency much higher than the ion-nitriding with pure N₂ atmosphere, maintaining the plasma parameters (current density, voltage, pressure, flow and temperature) as constant as possible. We conclude that the N-H radicals chemisorption with the sample surface is the predominant nitriding mechanism here, in a probably similar way as the one in the gaseous ammonia process /16/ and /17/.

In the other way, by increasing the hydrogen contents to 80% the yielding decreases due to nitrogen reduction by hydrogen action. We can see from Fig. 1(b) and 1(c) that the $\xi\text{-Fe}_2\text{N}$ phase does not increase which indicates that there is an equilibrium stabilized between nitriding and reducing mechanisms.

Different results were obtained by E. Metin and O. T. Inal /6/. They found a better efficiency with pure N₂ plasma when compared with a 20%N₂+80%H₂ mixture, by nitriding at temperatures between 773 K and 873 K. Working at higher temperatures they are putting in evidence

the iron sputtering mechanisms, because the yielding of iron sputtered is proportional to current density which increases the sample temperature and so, the iron nitrogen reaction in the vapor phase is the principal nitriding mechanism. At these temperatures they observed the thermally evolved ϵ -Fe₉₋₂N and γ' -Fe₄N phases. They also detected a very thin superficial layer of ζ -Fe₂N, even for a 5-min. nitriding time, which evidences the deposit nature of the process, but they did not find the ζ -Fe₂N phase with a pure N₂ plasma which contrasts with our results.

We can enumerate the most relevant different ion-nitriding mechanisms:

a) The sputtered iron atoms chemically react with nitrogen atoms forming FeN nitrides in the vapor phase being the dominant mechanism for pure N₂ plasma and for high temperature conditions. Most of these FeN nitrides condense on the cathode sample surface, giving raise by thermal evolution to other iron nitrides.

b) The N-H radicals chemisorption occurs on a similar way as the one in the gaseous process, seeing that the N-H radicals are less stable and better σ donor than the nitrogen atoms (in FeN phases the nitrogen is electron donor)/4/ and /16/. This nitriding mechanism is predominant in the low temperature ion-nitriding.

c) The nitrogen chemisorption occurs on a small scale due to the high stability of nitrogen atoms. The yielding of this mechanism can be well observed only in the post-discharge nitriding with pure N₂ plasma /18/.

d) The free hydrogen reduces the iron nitrides formed on the sample's surface. The yielding of this reducing mechanism can be well evidenced in hydrogen rich plasma.

Acknowledgements- We are grateful to acknowledge Dr. J. Muzart and Dr. A. R. de Souza for the use and assistance with the plasma chamber.

REFERENCES

- /1/ Martin Hudis, *J. Appl. Phys.* 4(4), 1489-96 (1973)
- /2/ Gary G. Tibbetts, *J. Appl. Phys.* 45(11), 5072-3 (1974)
- /3/ H. F. Winters, *Topics in Current Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 94, 69-126 (1980)
- /4/ Luc Petitjean, PhD thesis, ORSAY -Paris, (1982)
- /5/ B. Edenhofer, *Heat Treat. Met.* 1(1), 23-8 and 1(2), 59-67 (1974)
- /6/ E. Metin and O. T. Inal, *J. of Materials Science*, 22, 2783-8 (1987)
- /7/ M. J. Tricker, *Mössbauer Spectroscopy and its Chemical Applications*, J. G. Stevens & G. K. Shenoy, Chapter 3 (1981)
- /8/ *Metal Progress - Data Book*, ASM, Mid-June, 13 (1980)
- /9/ T. Spalvins, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 3(6), 2329-33 (1985)
- /10/ M. Takafuchi, Y. Isozumi and R. Katano, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* 51(1), 13-8 (1973)
- /11/ T. C. Gibb and N. N. Greenwood, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall Ltd, London, Chapter 11 (1971)
- /12/ R. S. Figueiredo and V. Drago, to be published
- /13/ J. Bainbridge, D. A. Channing, W. H. Whitlow and R. E. Pendlebury, *J. Phys. Solids*, 34, 1578-86 (1973)
- /14/ R. Juza, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Academic Press, 9, 81-131 (1966)
- /15/ A. H. Eltoukhy and J. E. Greene, *J. Appl. Phys.* 51(8), 4444-52 (1980)
- /16/ G. M. Bancroft, *An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists*, McGrawHill, Chapter 6 (1973)
- /17/ O. A. Ohlweiler, *Química Inorgânica*, MEC 1 Chapter V (1973)
- /18/ R. S. Figueiredo, A. R. Souza and V. Drago, XIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, (1991)

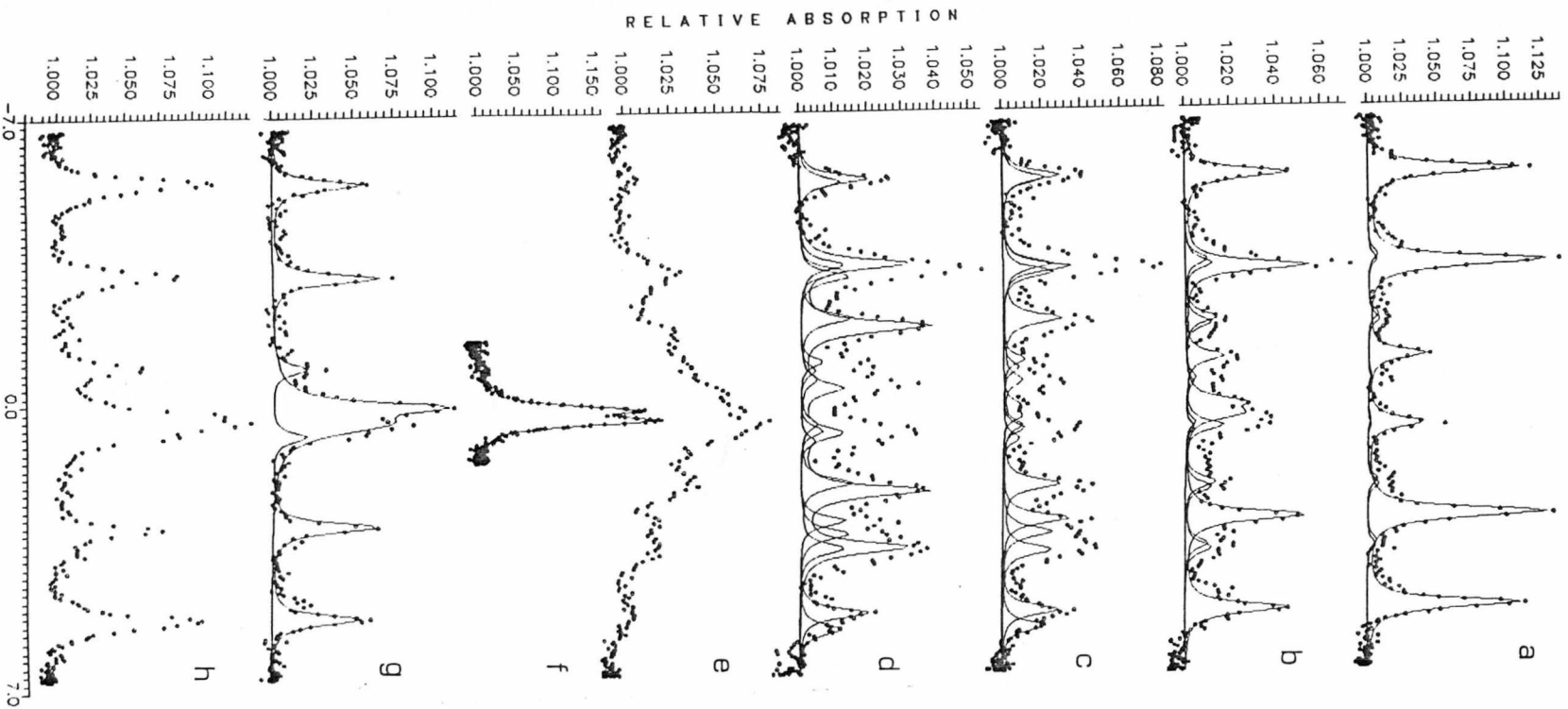
Figure index	Time (min.)	Mixture (%N ₂)	Formed Phases	Mössbauer data			
				H(T)	Δ	δ	Γ
a	20	20	Fe with 2 N near neighbor	21.7	0.10	0.31	0.30
b	30	20	ξ -Fe ₂ N γ' -Fe ₄ N	----	0.29	0.45	0.30
				21.7	-0.10	0.31	0.30
				21.7	0.10	0.31	0.30
				----	-----	-----	-----
c	60	20	ξ -Fe ₂ N γ' -Fe ₄ N	-----	0.29	0.43	0.30
				21.7	-0.10	0.31	0.30
				21.7	0.10	0.31	0.30
				34.1	0.00	0.25	0.30
d	15	80	γ' -Fe ₄ N	21.7	-0.10	0.31	0.32
				21.7	0.10	0.31	0.32
				34.1	0.00	0.25	0.32
e	40	80	$\xi + \varepsilon + \gamma'$	---	---	---	---
f	80	80	ξ -Fe ₂ N	---	0.28	0.43	0.30
g	80	100	Fe _{x<2} N	---	0.40	0.36	0.42

Table1: Nitriding data. Isomer shift (δ), quadrupole splitting (Δ) and line width (Γ) are measured in mm/s. Isomer shift is relative to α -Fe. H is hyperfine field.

FIGURES CAPTIONS

Figure 1 - Mössbauer back-scattering spectra recorded at room temperatures, of ion-nitriding samples at 605 K with different nitriding times and under three plasma mixtures at 360 Pa. For clarity reasons, the experimental data are presented by points and the fitted subspectra by continuous lines.

- a) CEMS spectrum, $t = 20$ min. and $20\%N_2+80\%H_2$ mixture;
- b) CEMS spectrum, $t = 30$ min. and $20\%N_2+80\%H_2$ mixture;
- c) CEMS spectrum, $t = 60$ min. and $20\%N_2+80\%H_2$ mixture;
- d) CEMS spectrum, $t = 15$ min. and $80\%N_2+20\%H_2$ mixture;
- e) CEMS spectrum, $t = 40$ min. and $80\%N_2+20\%H_2$ mixture;
- f) CEMS spectrum, $t = 80$ min. and $80\%N_2+20\%H_2$ mixture;
- g) CEMS spectrum, $t = 80$ min. and pure N_2 atmosphere;
- h) CXMS spectrum, $t = 80$ min. and $80\%N_2+20\%H_2$ mixture. Same sample as in figure 1.f) .



BIBLIOGRAFIA

- [1] GIBB, T. C.; *Principles of Mössbauer Spectroscopy*; N.Y.; Science Paperbacks; 1972.
- [2] JANOT, C.; *L'Effet Mössbauer et Ses Applications*; Paris; Masson et Cie.; 1972.
- [3] COHEN, R. L.; *Applications of Mössbauer Spectroscopy*; N.Y.; Academic Press; Vol 1; 1976.
- [4] RON, M.; Iron-Carbon and Iron-Nitrogen Systems in *Applications of Mössbauer Spectroscopy*; Edit. by R. L. Cohen; N.Y.; Academic Press; Vol 2; Cap. 7; 1976.
- [5] JACKSON, J. D.; *Eletrodinâmica Clássica*; RJ; Editora Guanabara Dois S. A.; 1983; pp 486.
- [6] AHLEN, S. P.; Theoretical and Experimental Aspects of the Energy Loss of Relativistic Heavily Ionizing Particles; *Reviews of Modern Physics*; 52(1); 121-73; 1980.
- [7] SALVAT, F. and PARELLADA, J.; Theory of Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy (CEMS); *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*; B1; 70-84; 1984.
- [8] LILJEQUIST, D.; The Analysis of Natural ^{57}Fe Abundance Absorbers in Conversion Mössbauer Spectroscopy; *Nuclear Instruments and Methods*; 179; 617-20; 1981.

- [9] CAMPOS, A. A. G.; Construção e Determinação das Características Ótimas de Funcionamento e Aplicação de um Detector de Elétrons de Conversão Mössbauer; *Tese de Mestrado; UFMG; 1979.*
- [10] MARÉCHAL, B., COSTA, M. S.; Application Properties of a He-Ar-CH₄ Mixture; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research; A243, 148-52; 1986.*
- [11] ISOZUMI, Y., LEE, D. I., KÁDÁR, I.; A New Detector Assembly for Conversion Electron and X-ray Mössbauer Effect; *Nuclear Instruments and Methods; 120, 23-8; 1974.*
- [12] KNOLL, G. F.; *Radiation Detection and Measurements; John Wiley & Sons; Singapore; Cap. 6; 1989.*
- [13] TRICKER, M. J., FREEMAN, A. G., WINTERBOTTOM, A. P., THOMAS, J. M.; A New Detector for the Study of Angular Effects in ⁵⁷Fe Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy; *Nuclear Instruments and Methods; 135, 117-24; 1976.*
- [14] THOMAS, J. M., TRICKER, M. J., WINTERBOTTOM, A. P.; Conversion Electron Mössbauer Spectroscopic Study of Iron Containing Surfaces; *Chemistry Soc. Faraday; II 71, 1708-19; 1975.*
- [15] TRICKER, M. J. in *Mössbauer Spectroscopy and Its Chemical Applications; Stevens, J. G. and Shenoy, G. K.; American Chemical Society; Washington, D. C.; 63-100, 1981.*
- [16] KRAKOWKI, R. A., MILLER, R. B.; An Analysis of Backscatter Mössbauer Spectra Obtained with Internal Conversion Electrons; *Nuclear Instruments and Methods; 100; 93-105, 1972.*

- [17]CARBUCICCHIO, M.; Scattering Technique for Electron Mössbauer Spectroscopy; *Nuclear Instruments and Methods*; 144; 225-9, 1977.
- [18]FRIET, J. M.; Spectrométrie de Vibrations et des Particules; *Technique de l'Ingenieur*; 1984.
- [19]GANCEDO, J. R., GRACIA, M.; CEMS in Non Conducting Surfaces with a Parallel Plate Avalanche Counter; *Hyperfine Interactions*; 29; 1097-100, 1986.
- [20]SWARTZENDRUBER, L. J., BENNETT, L. H.; Retained Austenite Developed During Surface Grinding of a Carbon Steel; *Scripta Metallurgica*; 6; 737-42, 1972.
- [21]SANTOS, C. A.; Composição Superficial e Propriedades Mecânicas e Tribológicas de Aços Carbono Implantados com N; *Tese de Doutorado*; UFRS; 1984.
- [22]JUZA, R.; Nitrides of Metals of the First Transition Series in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*; Emléus, H. J. Sharpe, A. G.; Academic Press; 9; 81-131, 1966.
- [23]PASCAL, P.; *Nouveau Traité de Chimie Minerale*; Masson Editeurs; Paris; 1963.
- [24]HANSEN, M.; *Constitution of Binary Alloys - Metallurgy and Metallurgical Engineering Series*; McGraw-Hill; N.Y.; 2^o edição; 670-75, 1958.
- [25]MATAR, S., MOHN, P., DEMAZEAU, G. and SIBERCHICOT, B.; The Calculated Electronic and Magnetic Structures of Fe_4N e Mn_4N ; *J. Physics France*; 49; 1761-8, 1988.

- [26]NAGAKURA, S.; Electronic Structure of Iron Nitrides Studied by Electron Diffraction I - γ' -Fe₄N; *Journal of the Physical Society of Japan*; 25(2) ; 488-98, 1968.
- [27]FONTANA, L. C.; Nitretação Iônica em Aços Baixo Carbono; *Dissertação de Mestrado*; UFSC; 1991.
- [28]CHIAVERINI, V.; *Aços e Ferros Fundidos*; Associação Brasileira de Metais; São Paulo; 1987.
- [29]JACK, K. H.; The Iron-Nitrogen System: The Crystal Structures of ϵ -Phases Iron Nitrides; *Acta Crystallographica*; 5; 404-11, 1952.
- [30]TEGART, W. J.; *Polissage Électrolytique et Chimique des Métaux*; Dunod; Paris; 1960.
- [31]JACK, K. H.; The Iron-Nitrogen System: The Preparation and the Crystal Structures of Nitrogen-Austenite (γ) and Nitrogen-Martensite (α'); *Proc. Royal Society*; 208; 200-15, 1951.
- [32]JACK, K. H.; The Occurrence and the Crystal Structure of α'' -Iron Nitride; a New Type of Interstitial Alloy Formed During the Tempering of Nitrogen-Martensite; *Proc. Royal Society*; 208; 216-24, 1951.
- [33]JACK, K. H.; Binary and Ternary Interstitial Alloys I and II. The Iron-Nitrogen System: The Iron-Carbon-Nitrogen System; *Proc. Royal Society A*; 195; 34-41, 1948; 195; 41-55, 1948.
- [34]BRAINBRIDGE, J., CHANNING, D. A., WHITLOW, W. H. and PENDLEBURY, J.; A Mössbauer and X-ray Investigation of ξ -Fe₂N; *J. Phys. Chem. Solids*; 34; 1579-86, 1973.

- [35]ANDRIAMANDROSO, D., FEFILATIEV, L., DEMAZEAU, G., FOURNÈS, L. and
POUCHARD, M.; Mössbauer Resonance Studies on Sn Substituted
 Fe_4N ; *Mat. Res. Bull.*; 19; 1187-94, 1984.
- [36]SIBERCHICOT, B., MATAR, S. F., FOURNES, L., DEMAZEAU, G. and
HAGENMULLER, P.; Influence of the Substitution of Manganeses
for Iron in the Fe_4N Lattice on Particle Formation and
Magnetic Properties; *J. of Solid State Chemistry*; 84; 10-15,
1990.
- [37]SHIRANE, G., TAKEI, W. J. and RUBY S. L.; Mössbauer Study of
Hyperfine Fields and Isomer Shifts in Fe_4N and $(Fe,Ni)_4N$;
Physical Review; 126(1); 49-52, 1962.
- [38]HUDIS, M.; Study of Ion-Nitriding; *Journal Appl. Physics*; 44(4);
1489-96, 1973.
- [39]TIBBETTS, G. G.; Role of Nitrogen Atoms in "Ion-Nitriding";
Journal of Applied Physics; 45(11); 5072-3, 1974.
- [40]EDENHOFER B.; Physical and Metallurgical Aspects of Ionitriding;
Heat Treatment of Metals; 1; 23-8, 1974; 2; 59-67, 1974.
- [41]ROZENDAAL, H. C. F., MITTEMEIJER, E. J., COLIJN, P. F. and VAN
DER SCHAAF, P. J.; The Development of Nitrogen Concentration
Profiles on Nitriding Iron; *Metallurgical Transactions A*; 14A;
395-99, 1983.
- [42]OHLWEILER, O. A.; *Química Inorgânica*; MEC 1; Capítulo V; 1973.
- [43]GOULD, E. S.; *Inorganic Reactions and Structure*; Holt Rinehart
and Winston; N.Y.; Cap. 15, 1962.

- [44]MOELLER, T.; *Inorganic Chemistry: An advanced Textbook*; John Wiley & Sons, Inc.; Capítulo 15; 1963.
- [45]*Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*; 8 auflage; Teil B - Lieferung 1; Verlag Chemie; Berlin; 153-6, 1929.
- [46]MOSCA, D. H., DIONÍSIO, P. H., SCHREINER, W. H., BAUMVOL, I. J. R. and ACHETE, C.; Compositional and Magnetic Properties of Iron Nitride Thin Films; *Journal of Appl. Physics*; 67(12); 7514-19, 1990.
- [47]WINTERS, H. F.; *Topics in Current Chemistry*; Springer-Verlag; Berlin Heidelberg New York; 94; 69-126, 1980.
- [48]PETITJEAN, L.; Etude d'une Decharge Electrique dans un Melange Azote-Hydrogene pour la Nitruration de Surfaces Metalliques; *Tese de Doutorado*; ORSAY - Paris; 1982.
- [49]METIN, E. and INAL, O. T.; Formation and Growth of Iron Nitrides During Ion-Nitriding; *Journal of Materials Science*; 22; 2783-88, 1987.
- [50]CHAPMAN, B.; *Glow Discharge Processes - Sputtering and Plasma Etching*; John Wiley & Sons, Inc.; New York; 1980.
- [51]LAEGREID, N. and WEHNER, G. K.; Sputtering Yields of Metals for Ar^+ and Ne^+ Ions with Energies from 50 to 600 eV; *Journal of Appl. Physics*; 32(3); 365-9, 1961.
- [52]ELTOUKHY, A. H. and GREENE, J. E.; Diffusion Enhancement due low-energy Ion Bombardment During Sputter Etching and Deposition; *Journal of Appl. Physics*; 51(8); 4444-52, 1980.

- [53] EDENHOFER, B.; Anwendungen und Vorteile von Nitrierbehandlungen außerhalb des gewöhnlichen Temperaturbereiches; *Härterei-Tech. Mitt.*; 30; 21-24, 1975.
- [54] FIRRAO, D., ROSSO, M., PRINCIPI, G. and FRATTINI, R.; The Influence of Carbon on Nitrogen Substitution in iron ϵ -phases; *Journal of Materials Science*; 17; 1773-88, 1982.
- [55] STRYDOM, I. R., WELLS, A. and FERREIRA, N. P.; Surface Layers on Fe Formed During Plasma Nitriding Studied by XPS and Reflection EELS; *Surface and Interface Analysis*; 12; 211-17, 1988.
- [56] BROKMAN, A., DOTHAN, F. and TULER, F.; Nitriding of Stainless Steel in a Glow Discharge in Crossed Electric and Magnetic Fields; *Materials Science and Engineering*; 40; 261-63, 1979.
- [57] RICARD, A.; Discharge in N₂ Flowing gas for Steel Surface Nitriding; *Revue de Physique Appliquée*; 24; 251-56, 1989.