

COMPOSIÇÃO SUPERFICIAL E PROPRIEDADES MECANICAS E  
TRIBOLÓGICAS DE AÇOS CARBONO IMPLANTADOS COM NITROGENIO\*

Carlos Alberto dos Santos

Tese realizada sob a orientação do  
Dr. Israel J.R. Baumvol, apresenta  
da ao Instituto de Física da UFRGS  
em preenchimento parcial dos requi  
sitos para a obtenção do grau de  
Doutor em Ciências.

\* Trabalho parcialmente financiado pela Coordenação de Aper-  
feiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) - Programa  
PICD/UFRN, Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e Con  
selho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico  
(CNPq).

Porto Alegre

1984

"Nitrogênio? Ah! Sei, não é aquele negócio  
que sai fumacinha?"

(Clarisse, 6 anos)

*Para "Seu" Clodomiro e "Dona" Albertina,  
meus pais,*

*Liana e Clarisse, companheiras de todas  
as horas,*

*dedico esta tese.*

## AGRADECIMENTOS

Ao atingir este importante estágio da carreira acadêmica, não posso deixar de expressar minha gratidão às diversas pessoas e instituições que de uma forma ou de outra me auxiliaram ao longo de toda a "caminhada".

Aos Drs. Liacir dos Santos Lucena e Carlos A.P. Galvão, meus primeiros Professores de Física Geral, agradeço a iniciação científica e o decisivo apoio quando da minha transferência da Escola de Engenharia da UFRN para o Departamento de Física da PUC/RJ.

Ao Prof. Sérgio Costa Ribeiro, da PUC/RJ, agradeço o empenho na obtenção das indispensáveis bolsas de estudo, concedidas pela PUC/RJ e pelo CNPq (Iniciação Científica), sem as quais não me seria possível concluir o bacharelado em Física.

Ao Prof. Marco Antonio Moreira, agradeço a chance de ter abordado, durante o Mestrado, um tema extremamente excitante, resultando numa razoável produção científica.

As instituições que me deram o indispensável suporte financeiro, até o presente momento (CNPq, CAPES, FINEP, UFRN) sou profundamente grato.

Ao pessoal responsável pela infra-estrutura no IF-UFRGS (Oficina Mecânica, Eletrônica, Vidraria, Biblioteca e Secretarias), e a Luiza e Cecília que dedicada e cuidadosamente datilografaram esta Tese, meu especial agradecimento.

Ao grupo Mössbauer, nas pessoas dos Profs. Adalberto Vasquez e James Viccaro, meu agradecimento por terem me colocado à disposição parte do equipamento utilizado, e pelas valiosas críticas e sugestões ao longo do trabalho.

Aos Profs. Moni Behar, Joel P. de Souza e Paulo H. Dionísio agradeço a colaboração na preparação das amostras, bem como na obtenção e tratamento numérico dos dados experimentais.

Finalmente, desejo expressar meu profundo agradecimento e admiração à estimulante orientação do Prof. Israel J.R. Baumvol. Tendo saído da área de Ensino de Física, com tão pouca experiência em Física Experimental, só me

foi possível levar a bom termo este trabalho, conjugando muito esforço pessoal com a abnegada orientação do Prof. Israel.

Carlos Alberto dos Santos

## RESUMO

Investigam-se no presente trabalho as relações entre a composição superficial e as propriedades mecânicas e tribológicas de aços carbono implantados com nitrogênio.

Os resultados dos testes de propriedades mecânicas e tribológicas foram extraídos da literatura. A análise da composição superficial foi realizada através da espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS) e de raios-X de conversão (CXMS). Rezosimentos em alto vácuo foram realizados para simular o aumento de temperatura nos processos tribológicos reais.

Os resultados obtidos mostram que há uma tendência para precipitação de carbonitretos de ferro, finamente distribuídos, em aços carbono implantados com nitrogênio. A quantidade de carbono pré-existente desempenha um papel relevante nessa tendência.

Mostra-se que a melhoria das propriedades mecânicas e tribológicas de aços carbono implantados com nitrogênio é fundamentalmente devida ao mecanismo de endurecimento por precipitação. Mostra-se também que a persistência do efeito protetor em profundidades muito maiores do que a camada implantada, está associada com a difusão do nitrogênio liberado pela decomposição térmica dos compostos superficiais.

## ABSTRACT

The relationships between the surface composition and the mechanical and tribological properties of carbon steels implanted with nitrogen were investigated.

The results from the mechanical and tribological tests were extracted from the literature. The surface composition analysis was performed with the conversion electron and X-ray Mössbauer spectroscopy (CEMS and CXMS). Thermal annealing was performed in high vacuum, in order to simulate the temperature increase in real tribological processes.

The obtained results shown the tendency to iron carbonitrides precipitation, finely dispersed, induced by nitrogen implantation into carbon steels. The amount of carbon pre-existent plays a relevant rôle in this trend.

It is shown that the improved mechanical and tribological performance of nitrogen-implanted carbon steels are mainly due to the precipitation hardening mechanism. It is shown also that the persistence of the protective action at greater depths is associated with the in-diffusion of nitrogen released by thermal decomposition of the compounds formed at the surface.

## PREFÁCIO

Tendo sido elaborada com uma estrutura não convencional, carece a presente Tese de alguns esclarecimentos. Os Capítulos II, IV e V são baseados em trabalhos do autor publicados ou aceitos para publicação. Dentro desse espírito, o material a apresentado nesses Capítulos tem como objetivo complementar os respectivos artigos, os quais aparecem em Apêndices ao final do Capítulo.

Os objetivos do trabalho são apresentados no Capítulo I, juntamente com uma introdução geral ao tema. No Capítulo II são apresentados dois tópicos (Processos Convencionais de Nitretação e Implantação Iônica), a título de introdução ao artigo "Nitriding of Steels: Conventional Processes and Ion Implantation" (Apêndice II.A). No Capítulo III é apresentada uma revisão da técnica de análise utilizada, a espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS).

O Capítulo IV, baseado nos artigos "Iron Nitride and Carbonitride Phases in a Nitrogen Implanted Carbon Steel" (Apêndice IV.A), "Composition and Thermal Evolution of Nitrogen Implanted Steels: A Systematic Study" (Apêndice IV.B) e "Carbonitrides Precipitation by Successive Implantation of Carbon and Nitrogen into Pure Iron" (Apêndice IV.C), apresenta, a título de introdução, uma revisão dos sistemas Fe-C, Fe-N e Fe-C-N, enfocando principalmente os aspectos cristalográficos e os resultados de estudos Mössbauer desses sistemas. É apresentada também uma revisão de estudos Mössbauer de aços implantados com nitrogênio.



O tema central da Tese, que consiste na investigação das relações entre propriedades mecânicas e tribológicas e a composição superficial de aços carbono implantados com nitrogênio, é apresentado no Capítulo V. Além do artigo "Surface Modifications and the Mechanical Properties of Carbon Steels Implanted with Nitrogen" (Apêndice V.A), consta o Capítulo de uma revisão dos estudos de algumas propriedades mecânicas e tribológicas de aços implantados com nitrogênio.

As conclusões gerais do trabalho são apresentadas no Capítulo VI.

Finalmente, cabe salientar que, apesar de constituírem partes de um contexto geral, os capítulos preservam sua independência. Nesse sentido, a bibliografia utilizada no material complementar é relacionada ao final de cada capítulo, segundo a ordem de citação.

## Í N D I C E

CAPÍTULO I	- INTRODUÇÃO	1
	- Referências Bibliográficas	11
CAPÍTULO II	- NITRETAÇÃO DE AÇOS: PROCESSOS CONVENCIONAIS E IMPLANTAÇÃO IÔNICA	13
II.1	- Introdução	13
II.2	- Processos Convencionais de Nitretação e Carbo nitretação	13
II.2a	- Nitretação em Atmosfera de Amônia	13
II.2b	- Nitretação Iônica	16
II.2c	- Métodos Convencionais de Carbonitretação	18
II.3	- Implantação Iônica	21
II.3a	- Noções Básicas da Interação Ion-Matéria	22
II.3b	- Defeitos e Transformações Estruturais Produzi das pela Implantação Iônica	36
II.3c	- Detalhes Experimentais	39
II.3d	- Implantadores de Íons para Aplicações em Meta lurgia	42
	- Referências Bibliográficas	46
APÊNDICE II.A	- Nitriding of Steels: Conventional Processes and Ion Implantation	48
CAPÍTULO III	- ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE ELÉTRONS DE CON- VERSÃO (CEMS) E RAIOS-X DE CONVERSÃO (CXMS)	58
III.1	- Introdução	58
III.2	- O Efeito Mössbauer	62
III.3	- Interações Hiperfinas	64
III.3.1	- Deslocamento Isomérico	65
III.3.2	- Desdobramento Quadrupolar	68
III.3.3	- Interação Hiperfina Magnética	70
III.3.4	- Interações Hiperfinas Combinadas	71
III.4	- O Processo de Conversão Interna	73
III.5	- O Espectrômetro Mössbauer	76
III.6	- A Fonte Mössbauer	77

III.7	- Detetores de Fluxo de Gás	79
III.7a	- "Congelamento" dos Fótons	81
III.7b	- "Congelamento" da Emissão Secundária	82
III.8	- Calibração do Espectrômetro	83
III.8a	- Espectro de Raios-X (CXMS)	83
III.8b	- Espectro de Elétrons (CEMS)	85
	- Referências Bibliográficas	88
CAPÍTULO IV	- COMPOSIÇÃO E EVOLUÇÃO TÉRMICA DA SUPERFÍCIE DE AÇOS IMPLANTADOS COM NITROGÊNIO	90
IV.1	- Introdução	90
IV.2	- Austenita e Martensita de Carbono	90
IV.3	- Carbetos de Ferro	95
IV.4	- Austenita e Martensita de Nitrogênio	99
IV.5	- Nitretos de Ferro	101
IV.6	- Carbonitretos de Ferro	109
IV.7	- Espectroscopia Mössbauer de Aços Carbono Implantados com Nitrogênio	112
	- Referências Bibliográficas	117
APÊNDICE IV.A	- Iron Nitride and Carbonitride Phases in a Nitrogen Implanted Carbon Steel	120
APÊNDICE IV.B	- Composition and Thermal Evolution of Nitrogen Implanted Steels: A Systematic Study	123
APÊNDICE IV.C	- Carbonitrides Precipitation by Successive Implantation of Carbon and Nitrogen into Pure Iron	129
CAPÍTULO V	- COMPOSIÇÃO SUPERFICIAL E PROPRIEDADES MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS DE AÇOS CARBONO IMPLANTADOS COM NITROGÊNIO	138
V.1	- Propriedades Mecânicas e Tribológicas dos Metais	138
V.1a	- Atrito e Desgaste	138
V.1b	- Dureza	142
V.1c	- Fadiga	143
V.2	- Propriedades Mecânicas e Tribológicas de Aços Carbono Implantados com Nitrogênio	144
V.2a	- Desgaste	145
V.2b	- Fadiga	148
V.2c	- Dureza	148

V.3	- Mecanismos de Proteção	150
V.3a	- Mecanismo de Endurecimento	152
V.3b	- Profundidade Efetiva da Proteção	154
V.3c	- Dose Ideal	156
	- Referências Bibliográficas	158
APÊNDICE V.A	- Surface Modifications and the Mechanical Properties of Carbon Steels Implanted with Nitrogen	161
CAPÍTULO VI	- SUMÁRIO E CONCLUSÕES	173
VI.1	- Composição Superficial	173
VI.2	- Evolução Térmica das Superfícies Implantadas	174
VI.3	- Mecanismos de Proteção	175
VI.4	- Continuidade do Trabalho: Algumas Sugestões	176

## I - INTRODUÇÃO

O endurecimento superficial de aços, obtido com os mais diversos tratamentos termo-químicos, é uma prática corriqueira na Metalurgia há muito tempo. Sabe-se, por exemplo, que o processo de cementação já era usado durante o império romano [1].

A cementação consiste na introdução de uma camada superficial de carbono, seguida de têmpera. O aço é aquecido durante algumas horas, a aproximadamente  $900^{\circ}\text{C}$ , numa atmosfera rica em carbono. Obtém-se uma camada cementada com uma profundidade da ordem de  $10\ \mu\text{m}$  [2]. A têmpera é realizada a partir de aproximadamente  $750^{\circ}\text{C}$ . O aço obtido por este processo apresenta a superfície dura e o núcleo macio, características desejáveis para a construção de diversos tipos de ferramentas (corte, extrusão, moldes, engrenagens e turbinas).

Por volta de 1908, Machlet [3] desenvolveu um método, denominado nitretação, dentro do mesmo espírito da cementação, que consistia na introdução de nitrogênio através da exposição do aço a um fluxo de amônia a temperaturas da ordem de  $500^{\circ}\text{C}$ . Algumas décadas depois (~1940) a amônia foi substituída por uma atmosfera contendo nitrogênio e carbono, e o método passou a denominar-se carbonitretação. Esses dois processos serão detalhados no Capítulo II; no entanto, convém salientar desde já que os três métodos acima mencionados podem ser realizados em atmosfera gasosa ou em banho de sal.

Para concluir a apresentação dos métodos termo-químicos de tratamentos superficiais, deve ser mencionada a boretção. O processo é realizado em meio sólido, constituído de um granula

do de carbeto de boro,  $B_4C$ , e de um ativador, fluoreto duplo de boro e potássio. A temperatura de tratamento situa-se em torno de  $900^{\circ}C$ , e o tempo depende da espessura desejada para a camada boretada. Por exemplo, para um aço do tipo 1045 (0.45 %C), consegue-se, em 4 horas, uma camada com aproximadamente  $100 \mu m$  de espessura [1].

O uso de qualquer desses processos tem por finalidade o melhoramento das propriedades mecânicas e tribológicas dos aços tratados. Nesse sentido, tanto a nitretação quanto a carbonitretação têm apresentado os melhores resultados. Esses processos permitem, além de alta dureza superficial e elevada resistência ao desgaste, melhorar a resistência à fadiga e à corrosão [3-5]. É importante destacar de antemão alguns esclarecimentos sobre as propriedades mecânicas e tribológicas consideradas nesta Tese. O assunto é bastante abrangente e de grande complexidade e, naturalmente, não seria possível neste trabalho abordar todas as propriedades que se tem conhecimento. Levamos em consideração apenas aquelas sobre as quais tem-se desenvolvido a maioria das aplicações da implantação iônica. Isto é, fadiga e dureza entre as propriedades mecânicas, e desgaste adesivo entre as propriedades tribológicas.

Apesar dos enormes benefícios, esses métodos apresentam uma série de dificuldades e várias pesquisas foram desenvolvidas com o objetivo de superá-las. Podemos citar, entre outros, os seguintes aspectos negativos [1,3-7]:

(i) Na cementação verifica-se tendência ao empenamento e falta de controle na quantidade de carbono.

(ii) Nos processos de cementação líquida o meio carbu

rizante é constituído de elementos venenosos.

(iii) Na nitretação o tempo de tratamento é longo; necessita-se de aços com elementos de liga (Cr, V, Al, Mn, entre outros); dá-se a formação de uma camada quebradiça (camada branca) e observa-se alteração nas dimensões da peça.

Com o advento da Implantação Iônica (II) e sua aplicação à metalurgia [8,9], os problemas acima mencionados foram minimizados em consequência dos seguintes fatores:

(i) Pode-se introduzir num substrato uma espécie atômica com alto grau de pureza, limpeza e controlabilidade.

(ii) A peça tratada não necessita de acabamento, como ocorre nos métodos convencionais.

(iii) O processo é realizado fora do equilíbrio termodinâmico, de tal modo que as regras de solubilidade são facilmente superadas. Isto significa que se pode atingir níveis de impureza inacessíveis aos métodos convencionais.

(iv) O tratamento é realizado à temperatura ambiente, de modo que as propriedades volumétricas do material são inalteradas.

(v) Não existem variações dimensionais sensíveis, e a camada implantada é parte integral do substrato, sem os problemas de adesão observados nos métodos convencionais.

(vi) O método tem apresentado bons resultados, tanto em aços ligados quanto em aços carbono.

Apesar das consideráveis vantagens, não se pode deixar de mencionar as limitações apresentadas pela II, no estágio em que se encontra:

(i) A grande quantidade de parâmetros envolvidos (do

se implantada, densidade de corrente do feixe de íons, energia dos íons, temperatura do substrato durante a implantação e micro-estrutura do substrato) dificulta o controle da técnica.

(ii) Comparado aos equipamentos usados nos tratamentos convencionais, o custo da II é relativamente alto.

Na tentativa de superar as dificuldades mencionadas, vários estudos sistemáticos relacionando parâmetros de implantação e propriedades mecânicas e tribológicas foram desenvolvidos [8-13,16,17]. Mesmo assim, algumas questões permanecem à espera de respostas mais satisfatórias, entre as quais destacam-se:

(i) O mecanismo de endurecimento - deve-se estabelecer um modelo para o mecanismo responsável pelo endurecimento e resistência à fadiga e ao desgaste de aços carbono implantados com nitrogênio.

(ii) A profundidade efetiva da proteção - esta questão relaciona-se com a persistência do efeito protetor (contra desgaste) a profundidades muito maiores ( $\sim 30X$ ) do que a camada implantada [9,11].

(iii) A dose ideal a ser implantada - resultados experimentais têm demonstrado que a resistência à fadiga e ao desgaste de aços carbono implantados com nitrogênio depende da dose implantada, ficando a dose ideal na faixa de  $2$  a  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  [11-13].

Para o caso de aços tratados com os métodos convencionais, o principal mecanismo responsável pela melhoria das propriedades mecânicas e tribológicas está relacionado com a precipitação de nitretos e carbonitretos de ferro e de elementos de



liga [14,15], com dimensões entre 50 e 200 Å.

Paralelamente a esse mecanismo, denominado endurecimento por precipitação, ocorre o endurecimento por intersticiais. Em ambos os casos tem-se interação entre os agentes do endurecimento (precipitados ou intersticiais) e as dislocações do material, de tal modo que estas têm seu movimento dificultado.

Quando um elemento de pequeno raio atômico (H, He, B, C, N, O) é introduzido numa estrutura ferrosa, livre de dislocações, as únicas posições disponíveis para eles são os interstícios. Se, por outro lado, o material contiver dislocações, estas segregarão os intersticiais, os quais poderão se localizar ao longo da linha de dislocação, formando uma atmosfera de Cottrell [2,14] e, conseqüentemente, serão por eles aprisionadas. No caso dos precipitados, o aprisionamento será efetivo quando estes se apresentarem sob a forma de uma distribuição de pequenos grãos, constituindo-se este fato numa limitação dos processos convencionais de nitretação, posto que, geralmente, os precipitados são excessivamente grandes.

Nesse sentido, é interessante destacar o efeito sinérgico da implantação de nitrogênio em aços nitretados [20,21]. A resistência ao desgaste da amostra duplamente tratada é, em média, duas vezes maior do que a das amostras tratadas por apenas um dos métodos. Acredita-se que o efeito seja conseqüência da dispersão dos precipitados (formados na nitretação) pelos íons implantados, bem como do aumento da concentração de intersticiais. Neste caso, haveria mais átomos disponíveis para "decorar" as dislocações e produzir tensões compressivas, aumentando a dureza do material.

Na presente Tese investiga-se a relação entre as três questões acima mencionadas (mecanismo de endurecimento, profundidade efetiva da proteção e dose ideal a ser implantada) e a composição superficial de aços carbono implantados com nitrogênio. Pressupõe-se que o desenvolvimento de qualquer modelo para explicar os efeitos da implantação de nitrogênio nas propriedades mecânicas deve necessariamente abranger a questão da composição superficial. Atribue-se aqui, ao termo composição superficial, o sentido mais geral possível, incluindo a estrutura de defeitos e a formação de compostos e soluções sólidas, induzidas pela implantação iônica.

Diversas razões nos levaram a optar pelo aço carbono. Inicialmente devemos dizer que as investigações realizadas no âmbito de II têm por finalidade a aplicação tecnológica. Nesse sentido, os materiais de maior interesse são os diversos tipos de aços ferramenta e inox. Por outro lado, um trabalho de natureza acadêmica, deveria se preocupar com um material, no qual o controle de variáveis fosse o melhor possível. Neste caso, o material por excelência seria o ferro. Entretanto, pretende-se nesta tese dar um caráter de pesquisa básica a um problema de aplicação tecnológica. A realização de tal objetivo leva à escolha de um material que atenda ao compromisso de satisfação dos dois extremos. E justamente o aço carbono enquadra-se nesse contexto. Primeiramente, ao contrário da nitretação convencional, a II tem melhorado as propriedades mecânicas e tribológicas (endurecimento, fadiga e desgaste) desse tipo de aço [9,13]. Por outro lado, o fato de que o sistema é dos mais simples facilita a análise da composição superficial. Além disso, existem estu-

dos de microscopia eletrônica sobre a forma e tamanho dos precipitados induzidos pela implantação de nitrogênio em aços carbono, permitindo uma complementação do presente trabalho.

Já a escolha do nitrogênio foi orientada unicamente por razões tecnológicas. Como se sabe, outros íons, principalmente  $B^+$  e  $C^+$ , têm apresentado resultados igualmente satisfatórios. Entretanto, a implantação de  $N^+$  é consideravelmente mais simples e barata. O presente estágio tecnológico já permite a confecção de fontes de íons de  $N^+$  capazes de produzirem feixes com áreas da ordem de  $1000 \text{ cm}^2$ , permitindo o tratamento de grandes peças, ou o tratamento simultâneo de um grande número de pequenas peças, permitindo, enfim, aumentar a eficiência da técnica. Da mesma forma, razões tecnológicas levaram à escolha da energia do íon (100 keV).

Dois tipos de aço carbono (0.2 e 1.0 %C, em peso) foram usados. A título de comparação, foram analisados também os aços inoxidável (8% Ni, 18% Cr) e ferramenta (2.0% C, 12.5% Cr). As amostras foram implantadas com íons de nitrogênio a 100 keV, com doses entre  $2 \times 10^{17}$  e  $6 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ . Para simular o aumento de temperatura nos processos tribológicos, as amostras foram submetidas a recozimentos em alto vácuo ( $\sim 10^{-6}$  Torr), entre 250 e  $500^\circ\text{C}$ .

A composição superficial das amostras implantadas e termicamente tratadas foi analisada através da espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS), e da espectroscopia Mössbauer de raios-X de conversão (CXMS), cujos fundamentos serão apresentados no Capítulo III. Entretanto, à guisa de introdução, serão apresentadas aqui algumas noções do processo de

conversão interna.

É bem conhecido o fato de que um núcleo de um átomo excitado decai por dois processos competitivos: emissão de um fóton ou conversão interna. O segundo processo consiste na transferência da energia de excitação nuclear para um elétron das camadas mais internas. No caso do  $^{57}\text{Fe}$ , cujo esquema de decaimento é apresentado na figura III.3 a energia de 14.4 KeV é transferida principalmente para os elétrons da camada K, os quais são liberados com energia da ordem de 7.3 KeV. A lacuna deixada por este elétron é preenchida por outro da camada L, seguindo-se emissão de raio-X característico (6.3 KeV) ou de elétrons Auger KLL (5.4 KeV).

CEMS consiste na detecção dos elétrons de conversão e Auger, ao passo que com CXMS detecta-se os raios-X de 6.3 KeV, ressonantemente produzidos. Devido à grande diferença na perda de energia de elétrons e raios-X na matéria, são analisadas camadas superficiais de aproximadamente 0.2 e 10  $\mu\text{m}$  quando se usa CEMS ou CXMS, respectivamente [18].

Da mesma forma que a espectroscopia Mössbauer de transmissão (onde se detecta os raios- $\gamma$  que atravessam a amostra sem serem ressonantemente absorvidos), CEMS e CXMS fornecem informações sobre a composição química e a estrutura cristalográfica da amostra, bem como sobre as interações magnéticas entre os núcleos de  $^{57}\text{Fe}$  e sua vizinhança. No presente trabalho há a vantagem adicional de permitir análise superficial a profundidades comparáveis com a espessura das camadas implantadas ( $\sim 1000 \text{ \AA}$ ). Entretanto, a técnica apresenta algumas limitações. É difícil,

em alguns casos, distinguir entre duas fases ou dois sítios diferentes para o Fe. A técnica é pouco sensível às variações nos tamanhos dos precipitados, a menos que estes sejam muito pequenos e apresentem efeitos superparamagnéticos, conforme descrito na seção IV.3. A concentração dos íons implantados só pode ser estimada indiretamente, via estequiometria das fases observadas.

Portanto, as interpretações apresentadas nesta Tese carecem de confirmação via técnicas complementares. Nesse sentido, reações nucleares dos tipos  $^{14}\text{N}(d,p)^{15}\text{N}$  e  $^{14}\text{N}(d,\alpha)^{12}\text{C}$  podem ser usadas para a determinação da dose retida [14]. Perfis de concentração podem também ser determinados por RBS ("Rutherford Backscattering"), XPS ("X-ray Photoelectron Spectroscopy"), AES ("Auger Electron Spectroscopy") e SIMS ("Secondary Ion Mass Spectroscopy") [14]. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) permite determinar o tamanho dos precipitados [22].

A comparação dos resultados apresentados nos capítulos IV e V (complementados por aqueles obtidos com as técnicas acima mencionadas) com os testes de dureza, fadiga e desgaste apresentados na literatura [8-13] nos permitirá concluir que:

(i) Implantação de nitrogênio em aços carbono induz à precipitação de carbonitretos de ferro. O tipo e a quantidade de carbonitretos depende da dose implantada e da concentração de carbono pré-existente. Quando esta é baixa ( $\leq 0.2\%$  C, em peso) a precipitação é governada pela dose implantada, e os resultados são semelhantes àqueles obtidos com ferro puro implantado com  $\text{N}^+$ . Quando a concentração de C é alta ( $\geq 0.8\%$  C, em peso) a precipitação é governada pelos intersticiais e pela dose implantada;

(ii) Efeitos de superparamagnetismo e evolução térmica das superfícies implantadas sugerem que os precipitados são finamente distribuídos (tamanho de grão entre 10 e 100 Å) nas amostras implantadas com doses inferiores a  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ ;

(iii) Após recozimentos entre 320 e 400°C todas as amostras analisadas (independente da concentração de C e da dose implantada) apresentam a mesma composição superficial, consistindo unicamente de martensita de carbono e nitrogênio e do carbonitreto  $\epsilon\text{-Fe}_3(\text{C},\text{N})$ ;

(iv) Recozimentos em temperaturas superiores a 450°C decompõe os compostos superficiais. O nitrogênio liberado difunde-se para o interior da amostra, formando o nitreto  $\alpha\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ .

(v) A melhoria das propriedades mecânicas e tribológicas de aços carbono implantados com nitrogênio é primordialmente devida ao mecanismo de endurecimento por precipitação;

(vi) A persistência do efeito protetor, observada nos testes mecânicos e tribológicos está relacionado com o fenômeno apresentado no item (iv) acima;

(vii) A dose ideal a ser implantada, situa-se na faixa entre  $2 \times 10^{17}$  e  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ , e relaciona-se com o item (ii) acima.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CHIÁVERINI, V. Tecnologia mecânica. São Paulo, McGraw-Hill, 1978. v.2, p.99-117.
2. COTTRELL, A.H. Introdução à metalurgia. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1976. p.555.
3. McQUAID, H.W. & KETCHAM, W.J. Trans. ASST, 14:1-25, 1928.
4. RIOPELLE, J.A. AFS Trans., 83:283-90, 1975.
5. BELL, T.; BIRCH, B.J.; KOROTCHENKO, V.; EVANS, S.P. Heat treatment'73. London, The Metals Society, 1973. p.259-65.
6. DASHFIELD, D.A. Heat treatment'73. London, The Metals Society, 1973. p.255-8.
7. LIGHTFOOT, B.J. & JACK, D.H. Heat treatment'73. London, The Metals Society, 1973. p.245-54.
8. HARTLEY, N.E.W.; DEARNALEY, G.; TURNER, J.F.; SAUNDERS, J. In: PICRAUX, S.T.; EER NISSE, E.P.; VOOK, F.L. eds. Application of ion beams to metals. New York, Plenum, 1974. p.123-38.
9. HARTLEY, N.E.W. Thin Solid Films, 64:177-90, 1979.
10. HU, W.W.; CLAYTON, C.R.; HERMAN, H.; HIRVONEN, J.K. Scr. Metall., 12:697-8, 1978.
11. LO RUSSO, S.; MAZZOLDI, P.; SCOTONI, I.; TOSELLO, C.; TOSTO, S. Appl. Phys. Lett., 34:627-9, 1979.
12. \_\_\_\_\_. Appl. Phys. Lett., 36:822-9, 1980.
13. VARJORANTA, T.; HIRVONEN, J.; ANTTILA, A. Thin Solid Films, 75:241-5, 1981.
14. NABARRO, F.R.N. In: HIRSCH, P.B. ed. The physics of metals. London, Cambridge Univ. Press, 1975. v.2. p.152-85.

15. BELL, T. Heat. Treat. Met., 2:39-49, 1975.
16. GOODE, P.D. & BAUMVOL, I.J.R. Nucl. Instrum. & Methods, 189: 161-8, 1981.
17. KUN, Y.; HUNG-DE, L.; XIAD-SHONG, Z.; JIA-HE, T. Nucl. Instrum. & Methods, 209/210:1063-70, 1983.
18. TRICKER, M.J. In: STEVENS, J.G. & SHENOY, G.K. eds. Mössbauer spectroscopy and its chemical applications. Washington, American Chemical Society, 1981. p.63-100.
19. LONGWORTH, G. & HARTLEY, N.E.W. Thin Solid Films, 48: 95-104, 1978.
20. DEARNALEY, G. In: KOSSOWSKY, R. & SINGHAL, S.C. eds. Proc. Conf. Surface Engineering, NATO Advanced Study Institute, 1983 (no prelo).
21. DEUTCHMAN, A.H. & PARTYKA, R.J. In: KOSSOWSKY, R. & SINGHAL, S.C. eds. Proc. Conf. Surface Engineering NATO Advanced Study Institute, 1983 (no prelo).
22. HERMAN, H. Nucl. Instrum. & Methods, 182/183:887-98, 1981.



## II - NITRETAÇÃO DE AÇOS: PROCESSOS CONVENCIONAIS E IMPLANTAÇÃO IÔNICA

### II.1 -- Introdução

Este capítulo é uma introdução ao artigo "Nitriding of Steels: Conventional Processes and Ion Implantation", apresentado no Apêndice IIA.

Na seção II.2 são apresentados os fundamentos dos processos convencionais de nitretação, e na seção II.3 as noções básicas da implantação iônica.

O leitor familiarizado com os aspectos abordados nas seções II.2 e II.3, poderá ir diretamente ao Apêndice IIA.

### II.2 - Processos Convencionais de Nitretação e Carbonitretação

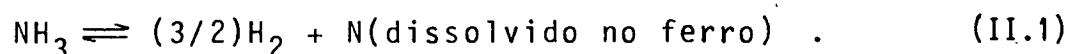
#### II.2a - Nitretação em Atmosfera de Amônia

O primeiro processo de nitretação foi patenteado nos EUA em 1908, por Adolph W. Machlet. Em 1921, Adolph Fry patenteou na Alemanha um novo método, com o qual pretendia superar algumas dificuldades existentes no processo anterior [1].

O método Machlet foi usado em ferro e aços carbono, e tinha a desvantagem de produzir profundas camadas quebradiças que se desprendiam em serviço. A grande contribuição de Fry foi descobrir que a introdução de elementos liga (Al, Cr, V, Mo, Mn) reduzia sensivelmente a espessura da camada quebradiça, posteriormente denominada camada branca. Além disso, atribuiu-se a formação dessa

camada a alta temperatura usada no método Machlet ( $> 600^{\circ}\text{C}$ ). Fry propunha temperaturas inferiores a  $580^{\circ}\text{C}$ . A menos desses detalhes, os dois métodos são absolutamente idênticos.

Em linhas gerais, a nitretação consiste em colocar a amostra em contato com uma mistura de amônia e hidrogênio, dentro de um forno, cuja temperatura se mantém por volta de  $500^{\circ}\text{C}$ . A essa temperatura a amônia dissocia-se de acordo com a equação [2]



A partir das pressões parciais de  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2$ , define-se o potencial de nitretação (cujo efeito sobre a formação da camada branca é apresentado na figura 1 do Apêndice II.A)

$$r = p_{\text{NH}_3} / (p_{\text{H}_2})^{3/2} \quad . \quad (\text{II.2})$$

A reação (II.1) proporciona a formação de uma camada superficial muito fina ( $\sim 0.03$  mm), consistindo de nitretos  $\text{Fe}_{2+x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ). Abaixo desta camada, o nitrogênio encontra-se em solução sólida, na região denominada zona de difusão, com espessura da ordem de 0.6 mm (Fig. II.1). A camada superficial, ou zona de compostos, denomina-se camada branca, por causa da sua aparência nos testes metalográficos.

Desde o advento dessa técnica, as pesquisas têm se centrado na tentativa de se evitar ou minimizar a formação da camada branca. A razão para isto é que, sendo quebradiça, a camada se desprende quando a peça é colocada em serviço. Portanto, ela deve ser necessariamente removida. No entanto, a experiência de-

monstrou que o custo da sua remoção é tão alto quanto o tratamento de nitretação.

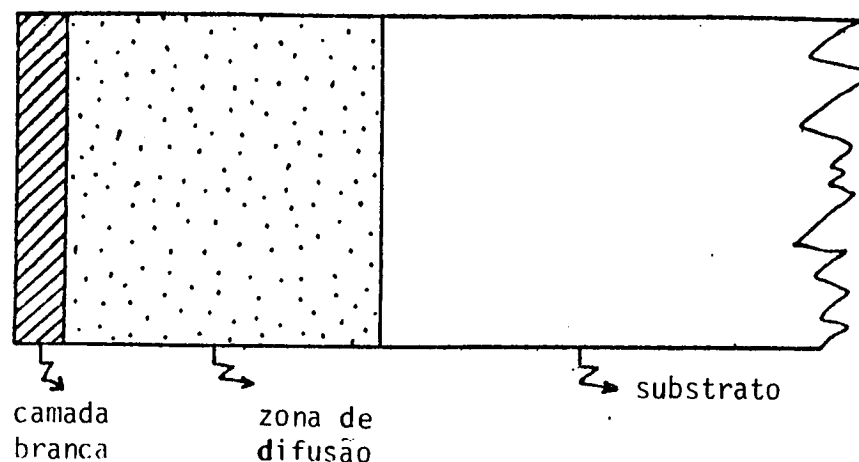


Figura II.1 - Representação esquemática do perfil de uma amostra nitretada.

Entre os métodos usados para a remoção ou redução da camada branca, podemos destacar [3]:

(i) Método químico - Imersão em solução quente de cianeto de sódio, seguida de polimento com alumina ou rajadas de vapor. Este método tem sido usado pela "Bell Helicopter Company" para o tratamento de mancais e engrenagens.

(ii) Controle do potencial de nitretação - variando-se as concentrações relativas de  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2$ , pode-se controlar a quantidade de nitrogênio na superfície da amostra, pois

$$[\%N] = K r \quad (\text{II.3})$$

onde  $K$  é a constante de equilíbrio da reação.

O valor de  $r$  deve ser suficiente para que se forme uma camada dura, sem formar uma camada branca muito profunda. O problema não é simples, e exigiu um considerável esforço de pesquisa [2-5]. O primeiro método de eliminação da camada branca bem sucedido foi patenteado nos EUA em 1948 [2], mas se aplica apenas a aços contendo alumínio. O processo é realizado em dois estágios. No primeiro, a peça é nitretada numa atmosfera com 50%  $\text{NH}_3$  - 50%  $\text{H}_2$ , durante 10 h. Com essa composição, o nitreto  $\text{Fe}_4\text{N}$  sô inicia sua precipitação após 10 h. No segundo estágio, usa-se uma atmosfera com 20%  $\text{NH}_3$  - 80%  $\text{H}_2$  até o final do tratamento ( $\sim 70$  h). Com essa composição, não se forma nitreto de ferro algum, em qualquer tempo, na superfície de aços contendo Al.

(iii) Método termoquímico - Após a nitretação, retira-se a amônia com um fluxo de  $\text{H}_2\text{-N}_2$  ( $\sim 2:10$ ), mantendo-se o fluxo e a temperatura de tratamento ( $\sim 500^\circ\text{C}$ ) por aproximadamente 4 h. Com este método, consegue-se praticamente eliminar a camada branca. Outro aspecto interessante é sua simplicidade. Mantêm-se todo o equipamento funcionando, substituindo-se apenas a mistura gasosa.

## II.2b - Nitretação Iônica

Embora a primeira patente deste método tenha surgido em 1930 [6], somente por volta de 1950 ele passou efetivamente a ser usado. Em linhas gerais, o processo é realizado numa câmara (Fig. II.2) de onde o ar é substituído por uma mistura de  $\text{N}_2\text{-H}_2$  (10-20%  $\text{N}_2$ ) a uma pressão entre 1 e 10 Torr [7,9]. Entre o anodo

e o catodo (amostra) aplica-se uma tensão da ordem de 1000 V. Com essas condições de pressão e tensão, estabelece-se uma descarga com densidade de corrente entre 10 e 100 mA/cm<sup>2</sup>.

Os íons N<sup>+</sup> são acelerados e ao atingirem o catodo participam de três eventos: pulverização da superfície, absorção gaseosa e difusão. Esta ocorre porque sob as condições acima especificadas a temperatura do catodo atinge valores da ordem de 500°C, e como já foi dito anteriormente, a esta temperatura o nitrogênio difunde-se facilmente no ferro.

Inicialmente, a transferência de energia do íon N<sup>+</sup> para os átomos de Fe (e outros elementos da superfície) provoca a pulverização, seguida de reação química com formação de nitretos de ferro. Estas moléculas são absorvidas pela superfície, promovendo a difusão do nitrogênio.

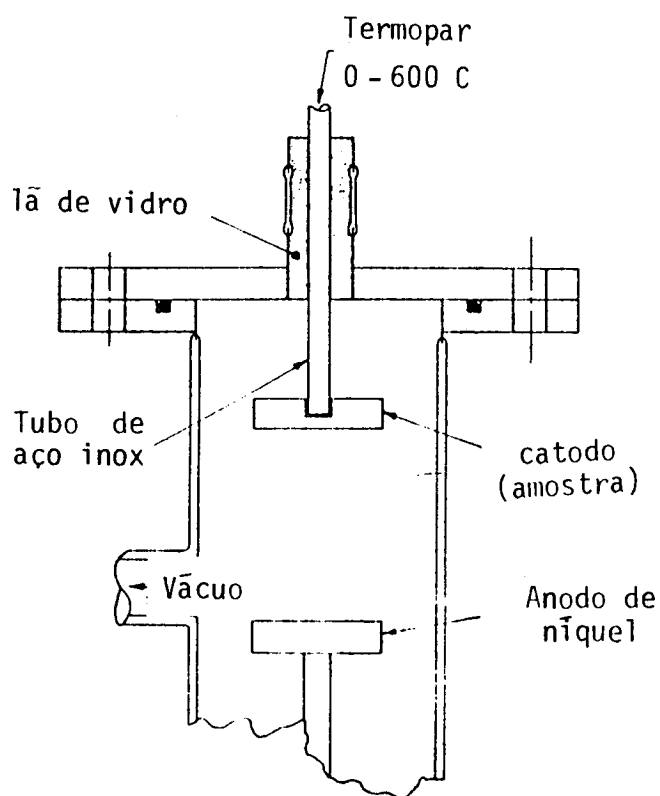


Figura II.2 - Câmara para nitretação iônica [8].

Entre as vantagens da nitretação iônica sobre a nitretação em amônia, podemos destacar: reduzido tempo de tratamento ( $\sim 10$  h) e maior controle na espessura da camada branca.

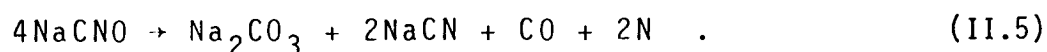
### 11.2c - Métodos Convencionais de Carbonitretação

Os métodos de carbonitretação consistem na introdução simultânea de carbono e nitrogênio em superfícies ferrosas. A distinção precisa entre os vários métodos torna-se difícil pela falta de informações detalhadas. No entanto, todos os processos são oriundos, basicamente, de duas patentes inglesas [10], comercialmente conhecidas pelas denominações "Tufftride" e "Sulfinuz". Em ambos, as amostras são pré-aquecidas a  $350-400^{\circ}\text{C}$ , e depois carbonitretadas a  $570^{\circ}\text{C}$ . Os processos se desenvolvem através de uma reação de oxidação, e de uma reação catalítica.

No método "Tufftride", tem-se a oxidação do cianeto de sódio, transformando-se em cianato conforme a reação abaixo



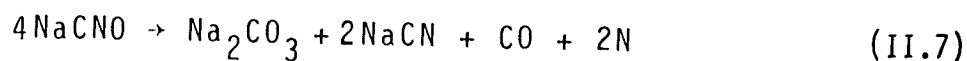
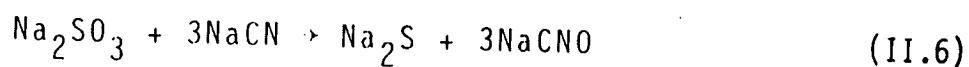
A reação catalítica ocorre quando o cianato entra em contato com a superfície do aço, produzindo o seguinte resultado



O resultado deste tratamento é a formação de uma camada rica em carbono e nitrogênio, bastante resistente ao desgastamento.

te. A espessura desta camada (8-20  $\mu\text{m}$ ) depende do material sob tratamento e do tempo de processamento ( $\sim 3$  h).

No método "Sulfinuz", as reações são



A função do enxofre é acelerar a formação do cianato.

Em ambos os métodos, forma-se uma camada de compostos (semelhante à camada branca) e uma zona de difusão, conforme Fig. II.1. Entretanto, ao invés de nitretos  $\text{Fe}_{2+x}\text{N}$ , obtêm-se, essencialmente, carbonitretos de ferro com concentrações variáveis de C e N. Resultados experimentais mostraram que maiores resistências ao desgaste são obtidas, quando a camada superficial consiste, preponderantemente, de carbonitretos [10]. Vale salientar que neste caso, a presença de pequenas quantidades de nitretos  $\text{Fe}_4\text{N}$  não é capaz de afetar o comportamento anti-desgaste.

Uma questão para a qual ainda não se conhece a resposta refere-se à presença do oxigênio na camada de compostos. Sabe-se que este elemento promove a reação de oxidação do cianeto em cianato, acelerando a formação da camada de compostos. O que não se sabe é se ele tem alguma influência nas propriedades tribológicas. Na Fig. 2 do Apêndice 1A é apresentado o perfil de concentração de carbono, nitrogênio e oxigênio, para uma amostra submetida à carbonitreção gasosa, descrita mais adiante.

A zona de difusão, contendo nitrogênio em solução sólida (o carbono não se difunde, porque geralmente sua concentração

já está em equilíbrio com a ferrita) é bastante resistente à fa  
diga. O mecanismo de proteção é consequência das tensões compres  
sivas produzidas pelos intersticiais, as quais dificultam a pro  
pagação das micro-fissuras.

Considerações ambientais, e o alto custo da desintoxi  
cação dos efluentes contendo cianetos, levaram as indústrias a  
investigarem processos livres de elementos tóxicos.

O Centro de Tribologia e Hidromecânica da França desen  
volveu, em 1973, um método ("Sursulf") para substituir os ante  
riores. Os elementos constituintes do tratamento não são conheci  
dos em detalhes, mas devem conter C, N e S. Sabe-se que a ativi  
dade do processo é superior à do "Sulfinuz", e que para um aço  
1010 (0.10% C) obtém-se uma camada protetora com espessura entre  
20 e 25  $\mu$ m, em 90 minutos.

Na Alemanha, a "Degussa Company" desenvolveu, em 1975,  
um método para substituir o "Tufftride". O cianeto foi substitu  
ído pelo tio-cianato, o qual forma de 2 a 3% de cianeto, quantida  
de esta facilmente removida pelos métodos de desintoxicação. Ex  
cetando-se uma redução no tempo de processamento, todos os re  
sultados são idênticos aos obtidos com o "Tufftride".

Além dos métodos de tratamento em banho de sal, exis  
tem vários outros realizados em atmosfera gasosa, consistindo es  
sencialmente de uma mistura de amônia e carboidratos (p.ex. pro  
pano e metano). A temperatura de tratamento varia de 450 a 590°C,  
e o tempo é inferior a 3 horas.



### II.3 - Implantação Iônica

Como sugere o nome, a Implantação Iônica (II) consiste essencialmente, na introdução de uma espécie atômica em determinado material. Em princípio pode-se implantar qualquer espécie em qualquer material. As principais limitações ao cumprimento de tal objetivo referem-se à dificuldade de obtenção do feixe iônico para algumas espécies metálicas, e à alta taxa de pulverização para alguns pares íon-alvo.

A técnica surgiu na década de 50 quando alguns cientistas ligados à área da Física Nuclear perceberam que a interação de íons energéticos com a matéria poderia melhorar o desempenho de componentes semicondutores. Até o início dos anos 70, as aplicações da II à tecnologia de semicondutores ficaram restritas aos laboratórios de pesquisa. A partir daí, a técnica passou a ser ostensivamente usada na fabricação de componentes para a indústria eletrônica [11].

Por volta de 1972, pesquisadores da "Atomic Energy Research Establishment" (AERE, Harwell, Inglaterra) iniciaram as aplicações da II em metais [12]. Os trabalhos iniciais demonstraram que a implantação de alguns tipos de íons (entre outros, B, N, Mo e Sn) reduziam sensivelmente o atrito e o desgaste de aços. Esses resultados encorajaram outros grupos de pesquisa a estudarem as diversas propriedades mecânicas e tribológicas de vários pares íon-substrato. Das várias espécies iônicas usadas, nitrogênio demonstrou ser a mais interessante, pois além de ser efetivo em diversos materiais, a obtenção de feixes largos é uma meta perfeitamente exequível.

A II como um processo global, desde a produção do íon até a obtenção da propriedade superficial desejada, é um assunto por demais amplo, envolvendo aspectos teóricos, práticos e tecnológicos. Nas seções que se seguem serão discutidos apenas aqueles aspectos necessários à complementação do artigo apresentado no Apêndice II.A.

### II.3a - Noções Básicas da Interação Íon-Matéria

O estudo da penetração de partículas atômicas através da matéria teve início por volta de 1910, com os trabalhos experimentais de Thomson e Rutherford. Desde então, a abordagem teórica ao problema tem apresentado um progresso contínuo [3].

Essencialmente, o problema pode ser assim colocado: um íon energético ao penetrar num substrato, progressivamente perde energia até parar. Os aspectos relevantes do problema são: mecanismos de perda de energia e profundidade de penetração, ou alcance do íon. Os mecanismos de perda de energia são [11,13]:

(i) Excitação eletrônica dos átomos da matéria, ou perda de energia eletrônica;

(ii) colisão elástica entre o íon e os núcleos do substrato, ou perda de energia nuclear;

(iii) troca de carga entre o íon e os átomos do substrato.

O problema é reconhecidamente complicado, e seu tratamento só é possível com a imposição de diversas condições de "contorno", entre as quais deve-se destacar a energia do íon.

Sob o ponto de vista da II, a faixa de energia vai de aproximadamente 10 até 500 KeV. Além disso, conforme será visto mais adiante, o conceito de alta e baixa energia é relativo. Depende, entre outras coisas, da relação entre as massas do íon e dos átomos do substrato.

Considerando-se que a perda de energia por troca de carga contribui com uma parcela mínima para a perda de energia total [11], pode-se escrever

$$dE/dR = (dE/dR)_n + (dE/dR)_e \quad (II.8)$$

onde  $dE/dR$  é a perda de energia total por unidade de comprimento ( $dE/dR > 0$ ),  $(dE/dR)_n$  a perda de energia nuclear (colisões elásticas) e  $(dE/dR)_e$  a perda de energia eletrônica (excitação eletrônica).

Conhecendo-se os processos de perda de energia, pode-se calcular o alcance total do íon, pela definição

$$R = \int_E^0 \frac{dE'}{(dE'/dR)_n + (dE'/dR)_e} \quad (II.9)$$

onde  $E$  é a energia do íon incidente.

O problema acima especificado foi tratado teoricamente logo após os primeiros resultados experimentais (por volta de 1910), por diversos pesquisadores, entre os quais destacam-se Livingston e Bethe [14] e Bohr [13]. Em decorrência de interesses experimentais, a abordagem foi inicialmente realizada para o caso de partículas com altas energias ( $> 1$  MeV).

Não objetiva-se aqui revisar as teorias acima mencionadas. Entretanto, deve-se destacar dois resultados então obtidos, e bastante relacionados com a II. O primeiro refere-se ao fato de que para os casos de partículas leves (p.ex. partículas  $\alpha$ ) com alta energia, a dispersão do alcance pode ser desprezado. A dispersão, ou desvio quadrático médio do alcance será definido mais adiante (eq. II.24b).

O segundo resultado, que sob o ponto de vista metodológico é muito importante, refere-se ao fato de que para partículas pesadas (p.ex. íons  $N^+$ ) com energia inferior a 1 MeV, o problema de colisões elásticas com os núcleos da matéria pode ser resolvido classicamente. Desse modo, as camadas eletrônicas contribuem apenas com o efeito de blindagem do potencial Coulombiano nuclear.

Com o surgimento da II, a abordagem teórica foi reconsiderada, principalmente porque os primeiros resultados experimentais mostraram que o perfil de concentração, ou a distribuição de alcance, apresentava-se sob a forma de uma Gaussiana consideravelmente larga. Portanto, a teoria de Bohr não podia ser imediatamente aplicada.

Esses resultados preliminares motivaram um grupo da Universidade de Aarhus (Dinamarca), liderado por Lindhard, a examinarem o problema na faixa de energias inferiores a 1 MeV [15]. Resultou dessa iniciativa o que hoje se denomina teoria LSS, em homenagem a Lindhard, Scharff e Schiott [16,17].

O ponto de partida foi naturalmente a teoria de Bohr [13], e o objetivo principal o estudo do espalhamento por um potencial Coulombiano blindado, e o conseqüente cálculo da distribu

buicão de alcance.

Se o problema é tratado classicamente, o ângulo de espalhamento no sistema de coordenadas do centro de massa pode ser escrito em termos de apenas duas variáveis [16], isto é

$$0 = 0(\epsilon, p/a) \quad (\text{II.10})$$

onde  $\epsilon = (a/2Z_1Z_2e^2)(M_1M_2/(M_1+M_2))v^2$  é a energia reduzida (adimensional)

$$a = 0.885a_0(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2}$$

$$a_0 = \hbar^2/me^2 \text{ é o raio de Bohr.}$$

$Z_1, M_1, v$  = número atômico, massa e velocidade do íon incidente.

$Z_2, M_2$  = número atômico e massa dos átomos do substrato.

$p$  = parâmetro de impacto.

O resultado expresso pela equação (II.10) é obtido supondo-se que o potencial de interação íon-átomo obedece à seguinte aproximação

$$V(R) = (Z_1Z_2e^2/R)u(R/a) \quad (\text{II.11})$$

onde  $u(R/a)$  é uma aproximação da função de blindagem de Thomas-Fermi ( $u_{TF} = u(Z_1/Z_2, R/a)$ ) [15-17].

Lindhard et al [16] analisaram o problema utilizando-se de diversos tipos de potencial. Entretanto, serão aqui apresentados apenas os resultados obtidos com o potencial genericamente conhecido como potencial de Thomas-Fermi, para o qual Lindhard et al [16] propõem a seguinte aproximação

$$u(R/a) = 1 - (R/a)((R/a)^2 + 3)^{-1/2} \quad (II.12)$$

Introduzindo o parâmetro

$$t = T_m^2 \sin^2 \theta / 2 \quad (II.13)$$

obtem-se para a seção de choque diferencial a seguinte expressão

$$d\sigma = \pi a^2 f(t^{1/2}) dt / 2t^{3/2} \quad (II.14)$$

onde  $f(t^{1/2})$  pode ser calculada numericamente, e tem a forma apresentada na figura II.3. É fácil mostrar que

$$t = (a/2Z_1Z_2e^2)^2 M_2 ET / M_1 \quad (II.15)$$

onde  $T = T_m \sin^2 \theta / 2$  é a energia transferida durante uma colisão, e  $T_m = 4M_1M_2E/(M_1+M_2)^2$  é a máxima energia transferida.

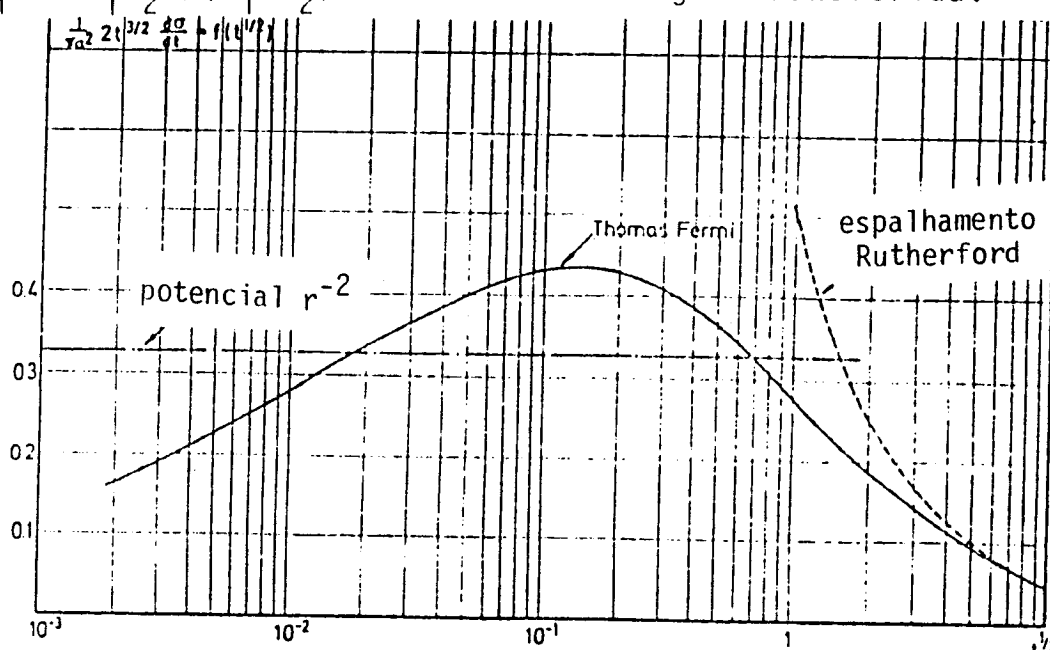


FIGURA II.3 - Função de espalhamento universal,  $f(t^{1/2})$ , para o potencial de Thomas-Fermi. A título de comparação são apresentadas as curvas correspondentes ao espalhamento de Rutherford e ao potencial do tipo  $R^{-2}$ .

Conhecendo-se  $d\sigma$ , pode-se calcular a perda de energia específica  $(dE/dR)_n$ , para o caso de colisões elásticas

$$(dE/dR)_n = N \int_0^{T_m} T d\sigma \quad (\text{II.16})$$

onde  $N$  é o número de átomos do substrato por unidade de volume, e  $R$  o alcance total ao longo do percurso do íon.

Definindo-se o alcance reduzido

$$\rho = RN M_2 4\pi a^2 M_1 / (M_1 + M_2)^2 \quad (\text{II.17})$$

pode-se escrever a seção de choque reduzida

$$(d\varepsilon/d\rho)_n = (dE/dR)_n \cdot \varepsilon / E \cdot R / \rho = \frac{1}{\varepsilon} \int_0^\varepsilon f(x) dx \quad (\text{II.18})$$

onde  $\dot{x} = t^{1/2}$ .

Assim como no caso da perda de energia nuclear, Lindhard et al. [17] analisaram a perda de energia eletrônica para o caso de baixa energia. Em termos de velocidade inicial, foram considerados os casos para os quais

$$0 < v < v_0 Z_1^{2/3} \quad (\text{II.19})$$

onde  $v_0 = e^2/\hbar$  é a velocidade do elétron no átomo de hidrogênio.

Nesta faixa de velocidades, a perda de energia eletrônica é proporcional à velocidade do íon. Utilizando um tratamento do tipo Thomas-Fermi, Lindhard et al. [15-17] mostraram que

$$\frac{dE}{dR}_e = 8\pi e^2 N a_0 (Z_1^{1/6} Z_1 Z_2 / (Z_2^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2} (v/v_0) \quad (\text{II.20})$$

Em termos dos parâmetros reduzidos, tem-se

$$\left(\frac{dE}{d\rho}\right)_e = K \rho^{1/2} \quad (\text{II.21})$$

onde  $K = 0.079 Z_1^{1/6} Z_1^{1/2} Z_2^{1/2} (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-3/4} (M_1 + M_2)^{3/2} M_1^{3/2} M_2^{1/2}$ .

Cabe aqui destacar o fato de que a aproximação (II.20) é válida até mesmo quando  $v \ll v_0$ , ao contrário do resultado obtido com a teoria de Bohr [13], que se anula quando  $v \sim v_0$ .

Na figura II.4 são apresentadas as curvas correspondentes às equações (II.18) e (II.21). A título de comparação é apresentada a perda de energia constante  $S_n^0$ , correspondente a um potencial do tipo  $R^{-2}$ .

É interessante a esta altura, voltar ao ponto inicial da definição do que seja alta e baixa energia. No contexto da II, este conceito relaciona-se com a energia reduzida (eq. II.10), e evidentemente depende dos parâmetros atômicos  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $M_1$  e  $M_2$ . Assim, quando se diz que a perda de energia eletrônica predomina na faixa de altas energias, está-se referindo àquelas energias e pares íon-átomo, para os quais  $\epsilon > \sqrt{3}$  (fig. II.4). Da mesma forma, a perda de energia nuclear é predominante em baixas energias, i. e.  $\epsilon < 1$ .



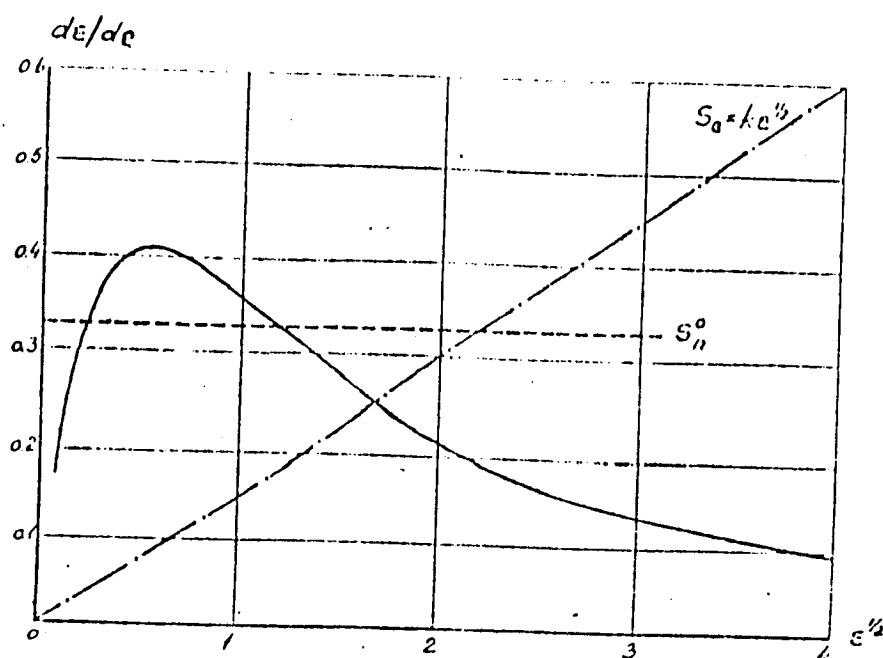


FIGURA II.4 - Perda de energia nuclear (linha cheia) e eletrônica (linha tracejada e pontilhada), segundo a teoria LSS [17]. A título de comparação é apresentado o resultado obtido com um potencial do tipo  $R^{-2}$  ( $S_n^0$ ).

No caso de nitrogênio ( $Z_1 = 7$ ,  $M_1 = 14$  u.m.a.) implantado em ferro ( $Z_2 = 26$ ,  $M_2 = 56$  u.m.a.), obtêm-se

$$\epsilon = 0.0405E \quad (E \text{ em KeV}) \quad . \quad (II.22)$$

Assim, íons de nitrogênio com 100 KeV situam-se na faixa intermediária, onde as perdas de energia nuclear e eletrônica são da mesma ordem.

O conhecimento dos mecanismos de perda de energia é importante, sob o ponto de vista experimental, porque permite o cálculo do alcance do íon implantado, bem como a dispersão (largura) do perfil de implantação. Estes são, talvez, os parâmetros

mais significativos nas diversas aplicações da II.

Lindhard et al. [17] fizeram uma extensa análise do cálculo de alcance, cujas noções básicas serão aqui apresentadas.

Se um íon  $(Z_1, M_1)$  com energia  $E$  penetra num substrato  $(Z_2, M_2)$ , ele terá uma probabilidade  $p(R, E)dR$  de percorrer uma distância entre  $R$  e  $R+dR$ . Pode-se mostrar que

$$\frac{\partial p(R, E)}{\partial R} = N \int d\sigma_{n,e} \{ p(R, E - T_n - T_e) - p(R, E) \} \quad (\text{II.23})$$

onde  $T_n(T_e)$  é a energia transferida ao núcleo (elétrons).

Esta equação é interessante, porque permite calcular as duas grandezas de interesse prático acima mencionadas, isto é, o alcance médio  $\bar{R}$  é a dispersão ou desvio quadrático médio  $\overline{\Delta R^2} = \overline{R^2} - \bar{R}^2$ .

Numa aproximação de primeira ordem, pode-se mostrar [17] que

$$\bar{R}(E) = \int_0^E \frac{dE'}{NS(E')} \quad (\text{II.24a})$$

e

$$\overline{\Delta R^2} = \int_0^E \frac{\Omega^2(E') dE'}{N^2 S^3(E')} \quad (\text{II.24b})$$

onde  $\Omega^2(E) = \int T^2 d\sigma_{n,e}$  e  $S(E) = S_n(E) + S_e(E)$  é a seção de choque de freiamento total.

Sob o ponto de vista experimental, o que mais interessa é a projeção do alcance total na direção de incidência (usual

mente normal à superfície implantada), ou o alcance projetado  $R_p$ , bem como o desvio quadrático médio associado  $\Delta R_p$ , os quais podem ser obtidos de forma inteiramente análoga à obtenção de  $R$  e  $\Delta R$ .

Na figura II.5 são apresentados, esquematicamente, os diversos tipos de alcance. Além de  $R$  e  $R_p$ , tem-se o alcance projetado no plano de incidência,  $R_l$ , e o alcance vetorial  $R_c$ .

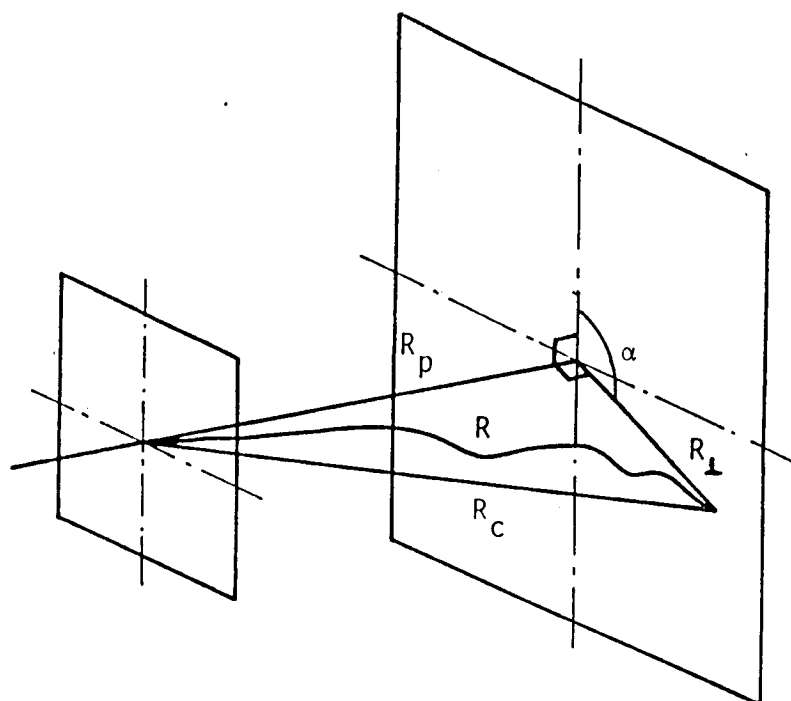


FIGURA II.5 - Trajetória de um íon implantado.  $R$  é o alcance total,  $R_p$  o alcance projetado na direção de incidência,  $R_l$  o alcance projetado no plano de incidência e  $R_c$  o alcance vetorial.

Supondo-se que a distribuição de alcances seja Gaussiana, o que é verdade sempre que a dispersão da energia depositada for maior do que  $T_m$  [13], o perfil de concentração dos íons implantados é dado por [11]

$$N(x) = \frac{N_D}{2.5 \Delta R_p} \exp \left[ -\frac{(x - R_p)^2}{2 \Delta R_p^2} \right] \quad (\text{II.25})$$

onde  $N_D$  é a dose implantada ( $\text{íons.cm}^{-2}$ ).

Em princípio, o cálculo do perfil de concentração é uma tarefa bastante trabalhosa, pois envolve a solução de equações do tipo (II.24). Entretanto, dada a importância dos parâmetros  $R_p$  e  $\Delta R_p$ , vários pesquisadores têm se ocupado em calculá-los para todos os pares íon-substrato de interesse, utilizando diversas aproximações e métodos numéricos [17,18].

Na figura II.6 são apresentados perfis de concentração de nitrogênio implantado em ferro. Os valores de  $R_p$  e  $\Delta R_p$  (tabela II.1) foram extraídos da referência [18].

TABELA II.1 - Valores de  $R_p$  e  $\Delta R_p$  para N implantado em Fe, calculados por Biersack [18].

E (KeV)	$R_p$ (Å)	$\Delta R_p$ (Å)
100	1000	450
70	800	370
40	500	250
20	250	150
10	130	85

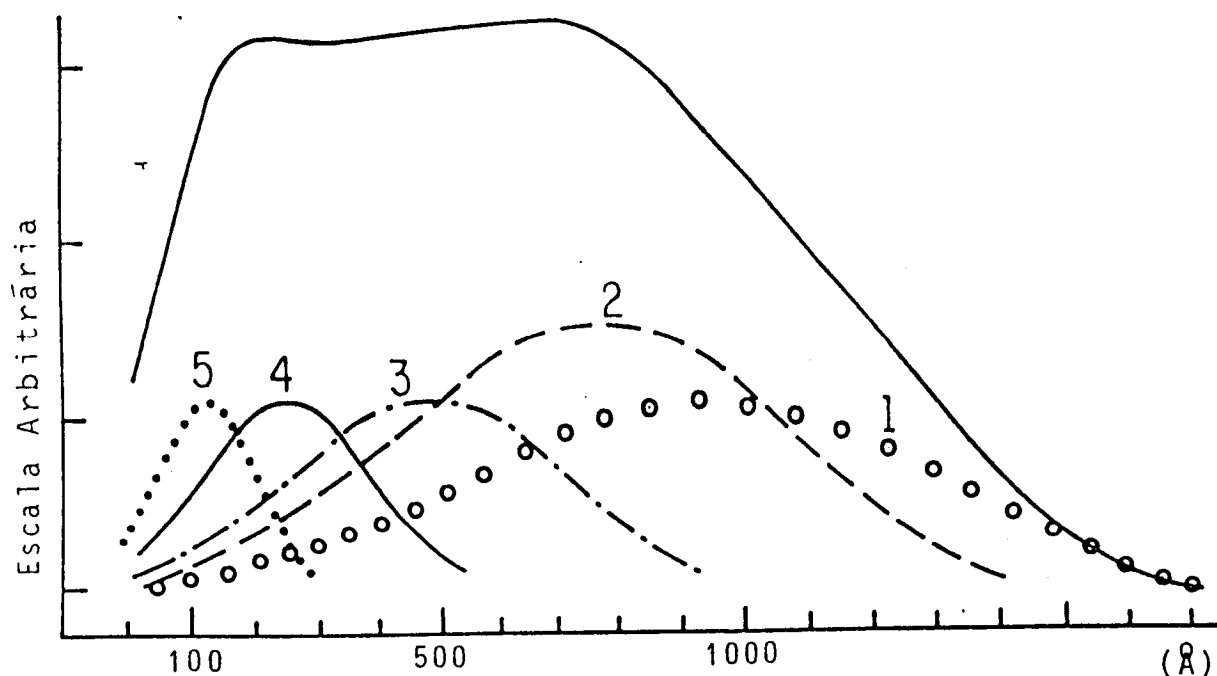


FIGURA II.6 - Perfis de concentração de N implantado em Fe, calculados pela equação (II.25). As curvas 1, 2, 3, 4 e 5 correspondem às energias de 100, 70, 40, 20 e 10 KeV, respectivamente. A soma dos cinco perfis resulta no perfil constante entre 150 e 750 Å.

O perfil constante apresentado na figura II.6 é obtido quando a razão entre as doses é 1: 1.10: 0.55: 0.33: 0.19, onde a dose máxima corresponde ao feixe de 70 KeV. Isto é, se for implantada uma dose de  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ , com íons de 100 KeV, deve-se implantar  $2.20 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  com íons de 70 KeV,  $1.10 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  com íons de 40 KeV, e assim sucessivamente.

Nas figuras II.7 e II.8 são apresentados alguns resultados obtidos com a implantação de nitrogênio em diversos substratos, sob diversas condições experimentais e diferentes técnicas de análise de superfície.

É interessante observar que os perfis apresentados na figura II.7 diferem consideravelmente do resultado esperado pela

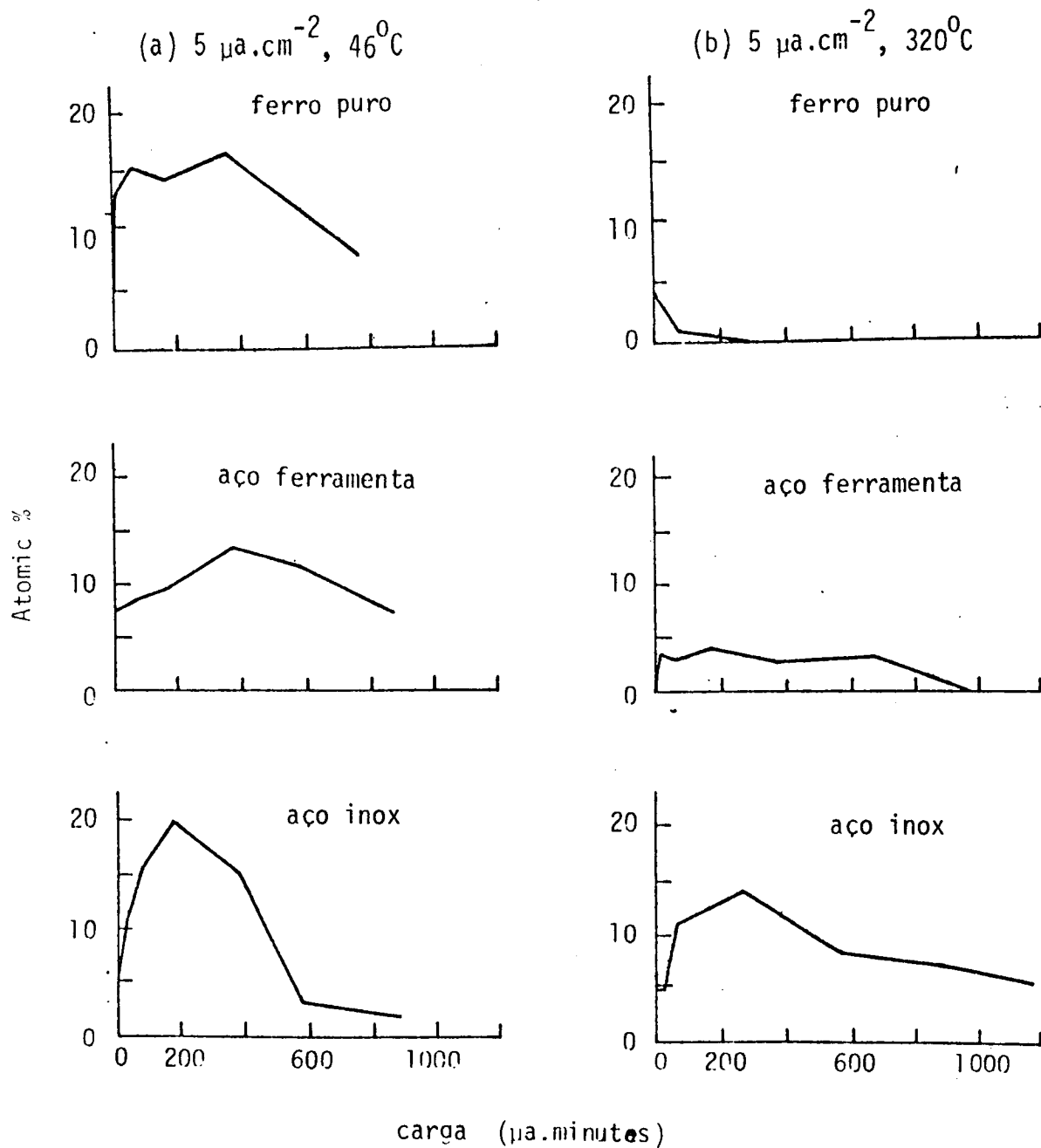


Figura II.7 - Perfis de N implantados em ferro, aço inox (18 Cr, 8 Ni) e aço ferramenta (1 C, 0.5 Cr, 1.2 Mn, 0.5 W) a 46 e 320°C. Dose nominal:  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+.\text{cm}^{-2}$ . Energia: 90 KeV. Técnica de análise: XPS (ESCA). [26]

teoria LSS. Primeiramente, os perfis rigorosamente não se apresentam sob a forma de uma Gaussiana. Em segundo lugar, admitindo-se que os perfis são aproximadamente Gaussianas, elas são muito mais largas do que as previsões teóricas (LSS). Uma razão plausível pode ser a existência de difusão durante o bombardeamento [25].

Na figura II.8a, as curvas (a), (b) e (c) correspondem aos perfis obtidos com a mostra logo após a implantação (a), após a remoção de uma camada superficial de 58 nm (b), e após a remoção de uma camada de 134 nm [23].

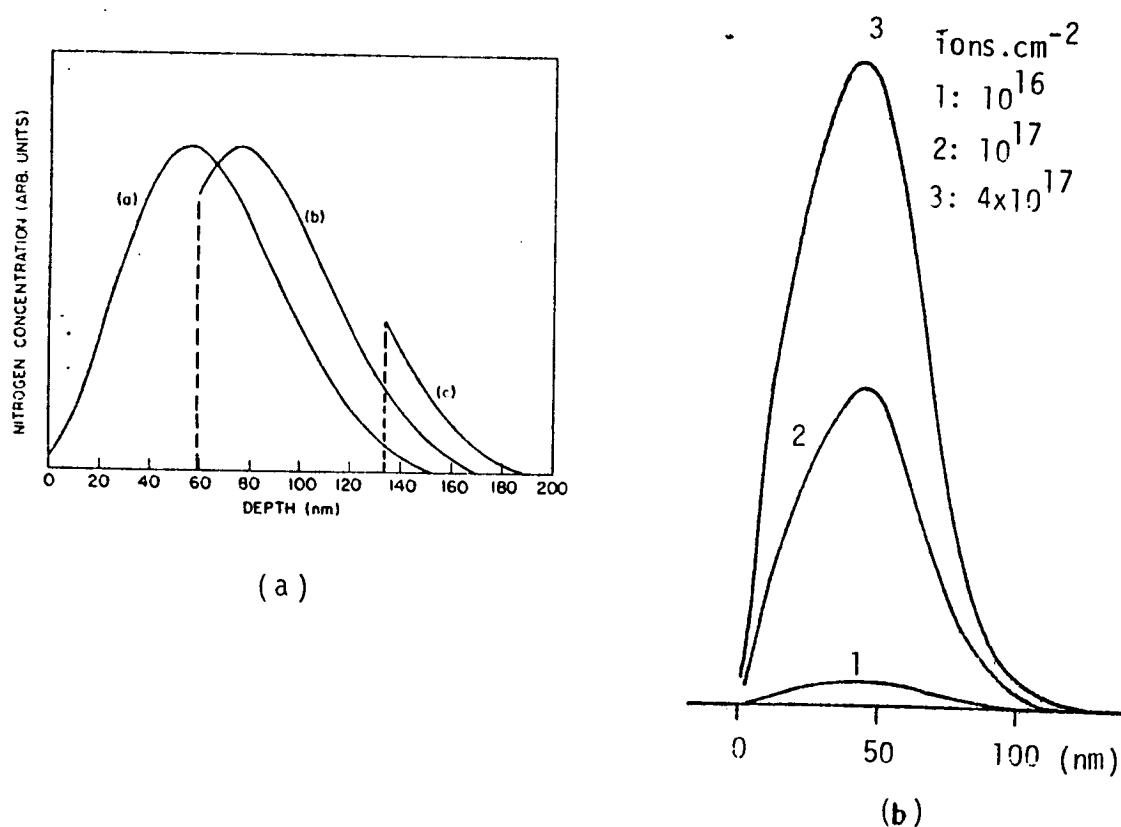


FIGURA II.8 - Perfis de N implantado em: (a) aço inox (18 Cr, 8 Ni), 40 KeV,  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  (obtidos com AES). Curva (a) perfil logo após a implantação; Curva (b) perfil após remoção de uma camada superficial de 58 nm; Curva (c) perfil após remoção de uma camada superficial de 134 nm (extraído da referência [23]); (b) aço ferramenta (0.42 C, 1.05 Cr, 0.22 Mo, 1.1 Mn), 40 KeV,  $10^{16} - 10^{18} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  (obtido com a reação nuclear  $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ , extraído da referência [24]).

### II.3b - Defeitos e Transformações Estruturais Produzidas Pela Implantação Iônica

Na seção anterior foram analisados os mecanismos de perda de energia do íon implantado, sem levar em consideração o efeito da deposição da energia no substrato. A primeira consequência de uma colisão entre o íon incidente e um átomo da rede é o deslocamento deste. A energia necessária para isto é da ordem de 25 eV, os íons depositam, em média, de 10 a 100 eV por  $\text{\AA}$ , podendo esta energia atingir valores da ordem de KeV, para íons pesados [11].

Dessa forma, o íon implantado cria em volta de seu percurso uma região altamente desordenada, resultante de eventos primários (deslocamento dos átomos da rede pelos íons), e de eventos secundários (deslocamento dos átomos da rede pelos átomos deslocados). Diz-se que se forma uma cascata de colisões, que depende de parâmetros tais como: massa e energia do íon, densidade de corrente do feixe, dose implantada e temperatura da amostra durante a implantação. Por exemplo, implantação de nitrogênio em ferro, à temperatura ambiente e energia de 75 KeV, é capaz de deslocar 500 átomos por íon [19].

As informações sobre a cascata de colisões são extremamente difíceis de serem obtidas. A grande maioria dos resultados experimentais referem-se à situação estacionária, enquanto a dinâmica que ocorre na cascata de colisões é um transiente. Entretanto, estudos de defeitos e difusão desenvolvidos nos anos 50 e 60, permitem que se estabeleça um modelo qualitativo da situação relativa à implantação iônica.

Do ponto de vista do presente trabalho, é de interesse



saber qual o destino dos íons de N implantados. Existem quatro possibilidades de localização para esses íons:

- (i) dislocações
- (ii) vacâncias
- (iii) sítios octaédricos
- (iv) precipitados.

Nas regiões de dilatação positiva das dislocações em cunha os parâmetros de rede são ligeiramente expandidos, facilitando a localização dos íons e formação de uma atmosfera de Cottrell [20]. Diz-se que as dislocações são "decoradas" pelos intersticiais. Entretanto, esta atmosfera satura-se a baixa concentração de intersticiais (1 at %), favorecendo a nucleação de precipitados [19], um fenômeno de extrema importância para o mecanismo de endurecimento de aços implantados.

A precipitação de nitretos ou carbonitretos de ferro também ocorre por supersaturação da fase bcc. Nesse caso os íons ocupam os intersticiais octaédricos, formando a martensita (vide Cap. IV) supersaturada. É interessante observar que a solubilidade máxima do N na martensita é da ordem de 0.4 at% à temperatura ambiente. Considerando-se que as doses de implantação são usualmente superiores a  $10^{17} \text{N}^+ \text{cm}^{-2}$  (~10 at%), conclue-se que a martensita supersaturada é obtida via um processo semelhante a um resfriamento ultra-rápido.

É razoável supor que, em decorrência do grande número de vacâncias criadas pela II, vários íons sejam por elas aprisionados. Entretanto, não se dispõe de dados experimentais para se ter uma visão clara dessa questão. A situação geral é complexa, e acredita-se que os íons implantados sejam distribuídos entre

as diversas localizações anteriormente mencionadas.

O problema torna-se mais complicado na medida em que envolve uma grande quantidade de parâmetros, isto é, o tipo e a

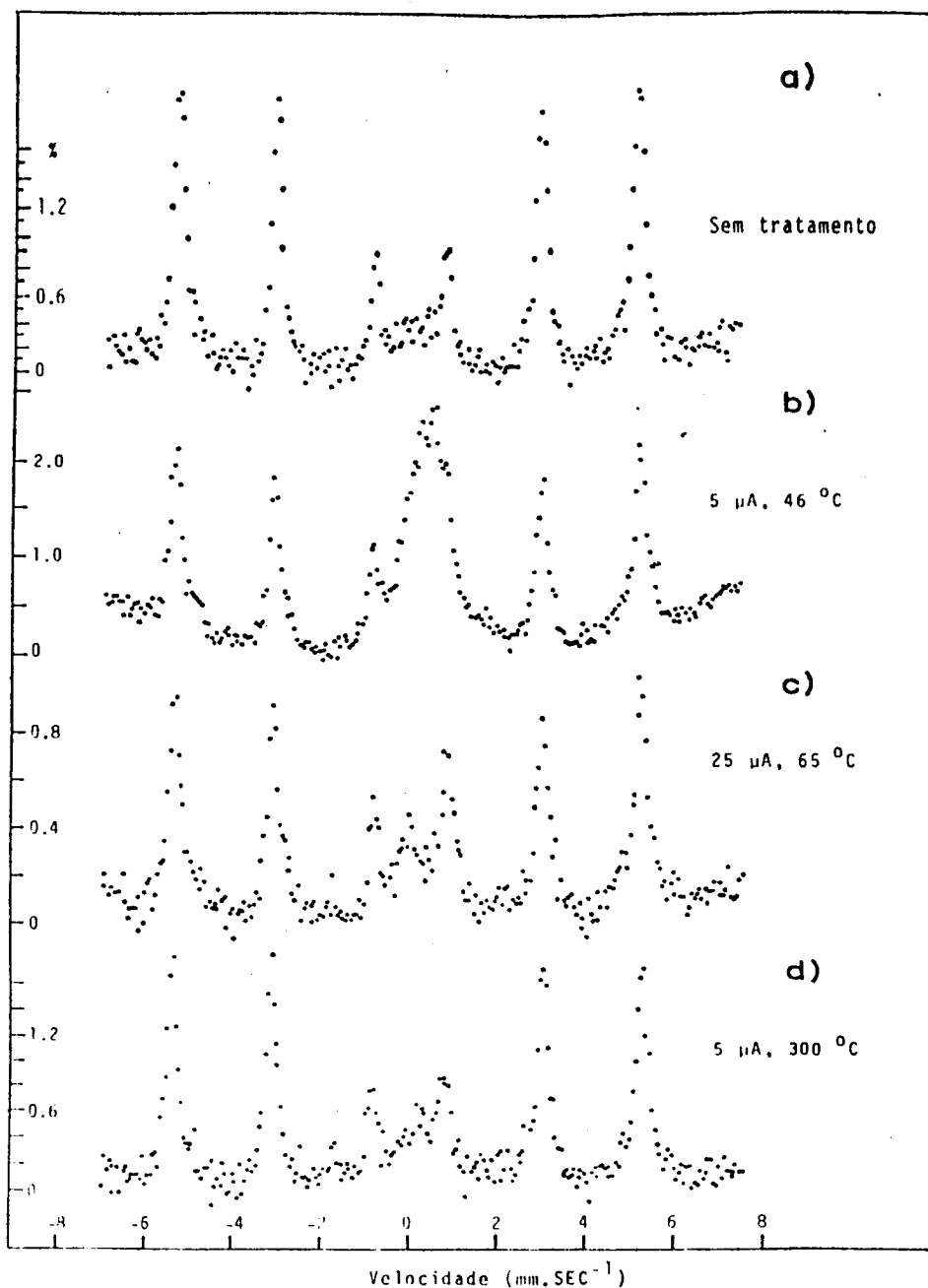


Figura II.9 - Espectros Mössbauer do aço ferramenta M50H (1 C, 0.5 Cr, 1.2 Mn, 0.5 W, % em peso): (a) não tratado; (b) implantado com  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $5 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  e  $46^\circ\text{C}$ ; (c) idem,  $25 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $65^\circ\text{C}$ ; (d) idem,  $5 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $300^\circ\text{C}$ .

quantidade de defeitos criados na II depende fortemente do íon, da estrutura do substrato, da densidade de corrente do feixe, e da temperatura da amostra durante a implantação.

A Fig. II.9 ilustra o efeito da densidade de corrente e da temperatura do substrato sobre o tipo e a quantidade de precipitados de um aço ferramenta (1C, 0.5Cr, 1.2Mn, 0.5W, % em peso) implantado com  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ cm}^{-2}$ , a 100 KeV [21].

Os espectros apresentam características típicas, de tal modo que mesmo sem terem sido ajustados permitem que se chegue a algumas conclusões interessantes. A amostra não tratada apresenta um sexteto magnético (Fig. II.9a) característico da martensita de carbono (Cap. IV). O espectro obtido com a amostra implantada com  $5 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  e  $46^\circ\text{C}$  (Fig. II.9.b) apresenta, além do sexteto, um dubleto típico do carbonitreto  $\epsilon\text{-Fe}_2(\text{C},\text{N})$ . Aumentando a densidade de corrente (Fig. II.9c) ou a temperatura do substrato (Fig. II.9d), observa-se a diminuição da componente relativa ao carbonitreto. Estes resultados estão coerentes com o comportamento térmico de superfícies de aços carbono implantado com nitrogênio, conforme está discutido no Capítulo IV, isto é, os carbonitretos tendem a se decompor entre  $200$  e  $300^\circ\text{C}$ .

### II.3c - Detalhes Experimentais

Nesta seção descreveremos sucinta e superficialmente alguns aspectos experimentais da II. A discussão que se segue é baseada nas referências [11] e [22].

Já foi dito anteriormente que a II consiste na introdução de uma espécie atômica em determinado substrato, a uma dese-

jada profundidade. Para cumprir este objetivo o processo divide-se em quatro partes:

- (i) produção dos íons, através da fonte de íons;
- (ii) separação do íon desejado;
- (iii) aceleração do feixe iônico;
- (iv) bombardeamento do substrato, na câmara de alvos.

Existe uma grande variedade de fontes de íons para as mais diversas aplicações. Entretanto, o processo mais bem sucedido para produzir íons é por meio de descarga elétrica gasosa. O gás no qual se dá a descarga deve conter em sua composição molecular o elemento químico que se deseja implantar. Quando se necessita obter feixe de íons de elemento sólido, este é colocado em forno adjacente à câmara de ionização, onde será sublimado. Outra maneira de se obter íons de material sólido é através da pulverização. O sólido é colocado no interior da câmara de ionização e polarizado negativamente (1 KV) em relação ao cátodo da fonte de íons. Introduce-se um gás nobre na câmara, estabelecendo-se um feixe ionizado que é acelerado em direção ao sólido. O impacto deste feixe arranca os átomos do sólido, os quais são ionizados.

Formado o plasma na câmara de ionização, a extração dos íons é realizada pela ação do campo elétrico de um eletrodo extrator, polarizado negativamente (de -20 a -40 KV), conforme o esquema da Fig. II.10.

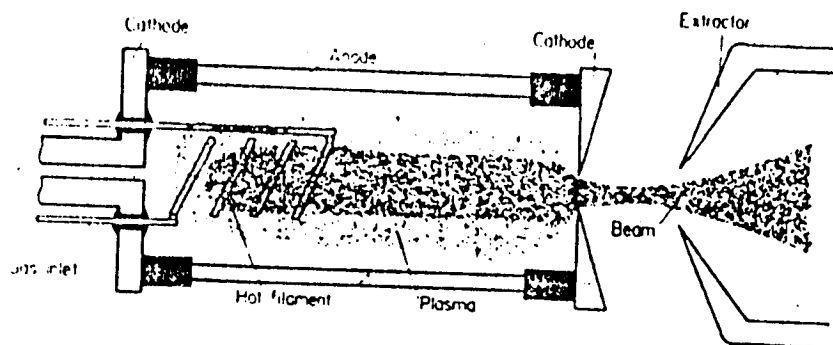


FIGURA II.10 - Representação esquemática da extração do feixe da fonte de íons. A tensão entre o extrator e a fonte varia de 20 a 40 KV [11].

Ao se extrair o feixe da câmara de ionização este é formado por uma mistura de vários componentes:

- (i) íons (e seus isótopos) do elemento que se deseja implantar;
- (ii) moléculas e fragmentos de moléculas ionizadas;
- (iii) íons arrancados das paredes da câmara por pulverização.

Para se obter um feixe puro do elemento procede-se a uma separação através de uma análise de massa, utilizando-se setores magnéticos (figura II.11).

Após a separação o feixe é introduzido no tubo acelerador, que é constituído de vários eletrodos cilíndricos coaxiais, polarizados de forma a estabelecer em seu interior um campo elétrico uniforme. Neste tubo, o feixe é acelerado desde a energia de extração até a energia de implantação, após o que é introduzido na câmara de alvos.

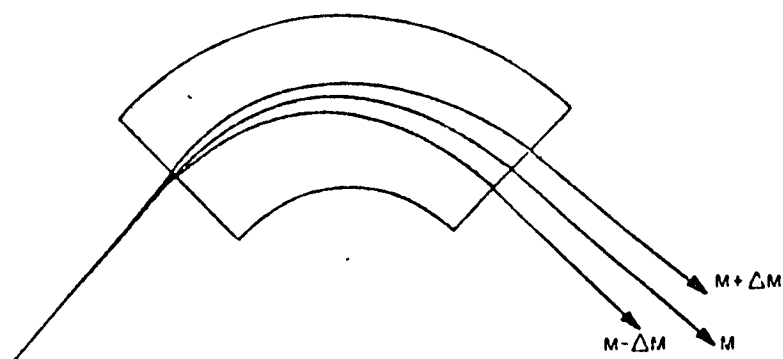


Figura II.11 - Separação de massa com um setor magnético. [11]

Da mesma forma que a fonte de íons, existe uma grande variedade de câmaras de alvo, de modo a atender às especificidades de cada tipo de aplicação, seja industrial ou em pesquisa fundamental. Neste caso, é importante que a câmara contenha sistema para aquecimento e resfriamento da amostra, medida da dose implantada, e análise "in situ" da camada implantada. Esta análise pode ser efetuada através de diversas técnicas, tais como: RBS, resistividade elétrica, microscopia eletrônica e espectroscopia Mössbauer.

### II.3d - Implantadores de Íons para Aplicações em Metalurgia

Os implantadores usados em laboratórios de pesquisa devem, em geral, apresentar grande versatilidade. Devem produzir feixes intensos ( $\sim 10 - 300 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) de diversas espécies atômicas metálicas e não metálicas, e ser capazes de separar o elemento desejado via analisador de massa. Entretanto, conforme discussão detalhada no Cap. V, as

melhorias nas propriedades mecânicas e tribológicas de diversos tipos de aços são obtidas com a implantação de nitrogênio com aproximadamente 100 KeV, e doses entre  $2 \times 10^{17}$  e  $4 \times 10^{17}$  íons.cm<sup>-2</sup>. Neste caso, não há necessidade de separador de massa pois a fonte de íons só contém o nitrogênio puro. Portanto, a simplicidade intrínseca às aplicações em metalurgia permite que o custo da II possa ser reduzido.

Na construção desse tipo de implantador deve-se levar em consideração vários aspectos de extrema importância [26]:

(i) O feixe deve cobrir áreas tão largas quanto possível, a fim de que grandes peças possam ser tratadas, ou um grande número de pequenos componentes simultaneamente. Já existe em operação em Harwell, Inglaterra, um implantador com tais características (área do feixe:  $10^3$  cm<sup>2</sup>; diâmetro e profundidade da câmara de alvos: 2.5m). Na Fig. II.12a tem-se uma visão da câmara de alvos, onde se vê a mesa giratória para implantação de componentes cilíndricos.

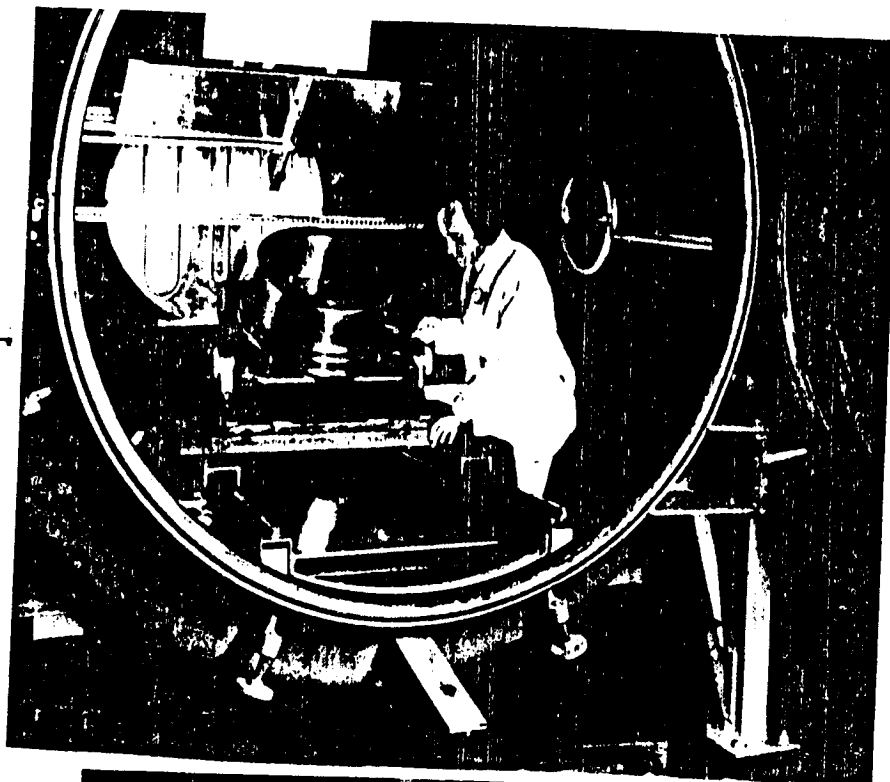
(ii) A densidade de corrente do feixe deve ser suficientemente alta, de modo que a implantação de grandes componentes seja realizada em tempos razoáveis. O implantador da Fig. II.12a fornece densidade de corrente entre 10 e 25  $\mu$ A.cm<sup>-2</sup>, enquanto o pequeno implantador PIMENTO (prototype implantation machine for engineering tools), Fig. II.12b, também desenvolvido em Harwell, fornece 50  $\mu$ A.cm<sup>-2</sup>. Ambas as máquinas foram projetadas para implantar íons com 100 KeV.

(iii) O implantador deve funcionar com um mínimo de supervisão e máxima segurança, de tal forma que na indústria ele possa ser operado por pessoal técnico de nível médio. A máquina da

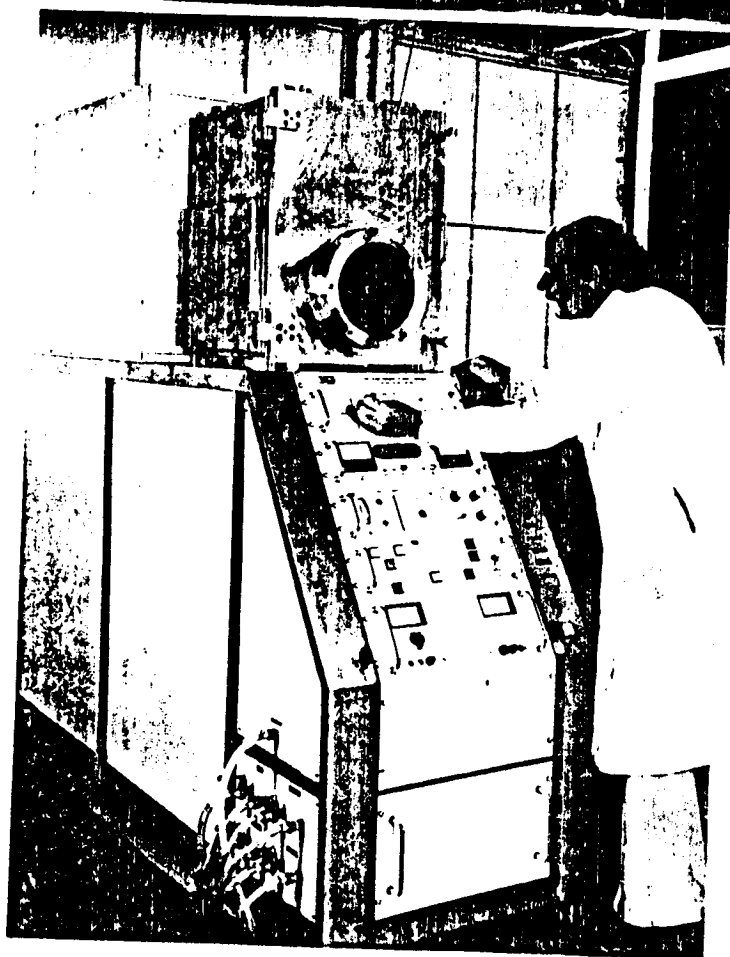
Fig. II.12a pode funcionar por mais de 12 horas, sem qualquer supervisão.

Em algumas aplicações metalúrgicas há necessidade de se implantar espécies metálicas tais como: Sn, Ta, Nb, Ti, Cr, entre outras. Nesses casos não se pode usar os implantadores industriais para implantação direta pela falta de um analisador de massa. Para contornar esta dificuldade e obter outras vantagens, existem técnicas alternativas, tais como: difusão auxiliada por radiação, mistura por feixe de íons (ion beam mixing) e implantação por recuo, todas elas tendo o mesmo princípio básico, i.e., bombardear, com íons de gases nobres (em alguns casos com N) um filme (500-1000 Å) depositado sobre o substrato de interesse. A estrutura de defeitos criada pelos íons implantados promove a difusão do filme para o interior da amostra. Com estes métodos os implantadores apresentados na Fig. II.12 têm grandes perspectivas de aplicação na metalurgia.





(a)



(b)

Figura II.12 - (a) Câmara de alvos de um grande implantador desenvolvido em Harwell; (b) protótipo de um implantador industrial PIMENTO, igualmente desenvolvido em Harwell. [26]

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. McQUAID, H.W. & KETCHAM, W.J. Trans. ASST, 14:1-25, 1928.
2. LIGHTFOOT, B.J. & JACK, D.H. Heat treatment'73. London, The Metals Society, 1973. p.248-54.
3. CLAYTON, D.B. & SACHS, K. Heat treatment'76. London, The Metals Society, 1976. p.242-7.
4. BELL, T.; BIRCH, B.J.; KOROTCHENKO, V.; EVANS, S.P. Heat treatment'73. London, The Metals Society, 1973. p.259-65.
5. RIOPELLE, J. AFS Trans. 83:283-90, 1975.
6. JINDAL, P.C. J. Vac. Sci. & Technol., 15:313-7, 1978.
7. SEYBOLT, A.U. Trans. TMS-AIME, 245:769-78, 1969.
8. HUDIS, M. J. Appl. Phys., 44:1489-96, 1973.
9. ELBERN, A.W. Anais do 4º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Florianópolis, Depto. de Engenharia Mecânica, 1980. p.157-68.
10. BELL, T. Heat treatment'75. London, The Metals Society, 1976. p.39-49.
11. TOWNSEND, P.D.; KELLY, J.C.; HARTLEY, N.E.W. Ion Implantation sputtering and their applications. New York, Academic Press, 1976.
12. HARTLEY, N.E.W.; DEARNALEY, G.; TURNER, J.F.; SAUNDERS, J. In: PICRAUX, S.T.; EER NISSE, E.P.; VOOK, F.L. eds. Application of ion beams to metals. New York, Plenum, 1974. p.123-38.
13. BOHR, N. Kgl. Danske Vid. Selsk. Mat. Fys. Medd., 18:1-144, 1948.
14. LIVINGSTON, & BETHE, Rev.Mod.Phys., 9:245-390, 1937.

15. LINDHARD, J. & SCHARFF, M. Phys.Rev. 124:128-30, 1961.
16. LINDHARD, J.; NIELSEN, V.; SCHARFF, M. Kgl. Danske Vid. Selsk. Mat. Fys. Medd., 36:1-32, 1968.
17. LINDHARD, J.; SCHARFF, M.; SCHIOTT, H.E. Kgl. Danske Vid. Selsk. Mat. Fys. Medd., 33:1-42, 1963.
18. BIERSACK, J.P. Comunicação pessoal, 1983.
19. HERMAN, H. In: ASHWORTH, V.; GRANT, W.A.; PROCTER, R.P.M. eds. Ion implantation into metals. Oxford, Pergamon Press, 1982. p.102-10.
20. NABARRO, F.R.N. In: HIRSCH, P.B. ed. The physics of metals. London, Cambridge Univ. Press, 1975. v.2. p.152-85.
21. BAUMVOL, I.J.R. Comunicação pessoal, 1981.
22. DE SOUZA, J.P. Implantadores de íons. Porto Alegre, Instituto de Física da UFRGS, 1981. mimeogr.
23. BOLSTER, R.N. & SINGER, I.L. Appl. Phys. Lett., 36:298-9, 1980.
24. MONCOFFRE, N.; BARNAVON, T.; TOUSSET, J.; FAYEULLE, S.; GUIRALDENO, P.; TREHEUX, D.; TOBELET, M. In: KOSSOWSKY, R. & SINGHAL, S.C. eds. Proc. Conf. Surface Engineering. NATO Advanced Study Institute, 1983 (no prelo).
25. GOODE, P.D. & BAUMVOL, I.J.R. Nucl. Instrum. & Methods, 189:161-8. 1981.
26. DEARNALEY, G. & GOODE, P.D. Nucl. Instrum. & Methods, 189:117-32, 1981.

## APÊNDICE II.A

"Invited Talk" - IV International Conference on Ion Implantation: Equipment and Techniques, Berchtesgaden, Germany, September, 1982. Publicado em: RYSSEL, H. & GLAWISCHNING, H. eds. Ion implantation: equipments and techniques (Springer Series in Electrophysics, V.11), Berlin, Springer, 1983. p.347-56.

## Nitriding of Steels: Conventional Processes and Ion Implantation

C.A. dos Santos and I.J.R. Baumvol

Instituto de Física-UFRGS, Av. Luiz Englert S/N, 90000 Porto Alegre, Brasil

### 1. Introduction

There is at present an increasing interest in ion implantation treatments of the surface of steels. Many laboratories and industries are reporting results on the production of very hard and wear-resistant engineering components using ion implantation as a hard finishing coating.

Between the different atomic species that bring about beneficial effects when implanted into steels, nitrogen is of particular practical interest. Besides all the common advantages of ion implantation (the process is carried out at low temperatures and so there is no distortion, the surface polish and dimensions are unaffected, the treatment is made in high vacuum assuring cleanness), nitrogen presents the additional advantage of being effective in a wide range of materials, and there are also designs of gas ion sources which can be readily adapted to produce the large current-large area beams required for most of the industrial applications [1].

The wear and fatigue performances of nitrogen implanted steels resemble those obtained by gas and salt bath nitriding, the normal heat treatment processes used to harden steels. However, nitriding of steels by means of ion implantation is very distinctive as compared to all other conventional nitriding methods. Moreover, it has been recently reported that synergistic effects exist when nitrogen is implanted into the surface of steels which have been previously nitrided by conventional processes. In order to place adequately the ion implantation technique in the wide field of metal surface coatings, we first review briefly the basic facts about heat treatment nitriding and nitrocarburizing of steels; next we discuss the characteristics of nitrogen ion implantation into the surface layers of steels, and finally we compare the two processes.

### 2. Ferritic Nitriding and Nitrocarburizing

Nitriding of steels has been for a long time a well known and successful practice in metallurgy. The diffusional addition of nitrogen to the surface of ferrous materials, performed at temperatures characteristic of the ferrite phase (500-550 °C), causes hardening to depths up to 1 mm and confers both wear and fatigue resistance on engineering components. The basic mechanism is that at nitriding temperatures, ammonia (NH<sub>3</sub>) is metastable and decomposes in contact with iron, producing molecular hydrogen plus either molecular nitrogen or nitrogen dissolved interstitially in iron [2].

The advantage of nitriding over other surface hardening methods is the reduced risk of distortion and the elimination of quenching. The disadvantages are long process times (typically 24-72 h), the need to use special steels containing chromium and/or aluminium, and the formation of the so-called "white layer". This is an outer compound layer with thickness up to 100  $\mu$  consisting of  $\epsilon$ -Fe<sub>2+x</sub>N ( $0 < x < 1.2$ ) and  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N iron nitrides which form on the surface in grains whose size ranges from 10 to 100  $\mu$ . The white layer is soft and brittle and must be removed because it spalls easily in service leading to accelerated wear and seizure. The cost of removing the white layer has been estimated to be comparable to the cost of the nitriding treatment itself.

It is possible to limit and even to avoid the formation of  $\epsilon$ - and  $\gamma'$ -iron nitrides by controlling the nitrogen potential of the nitriding atmosphere. This is accomplished by diluting the ammonia with hydrogen gas. Unfortunately, full hardening of the surface layers (resulting from a fine dispersion of chromium and/or aluminium nitrides) can only be achieved at nitrogen potentials where the constituents of the white layer are stable as it is illustrated in Fig. 1 [3], [4].

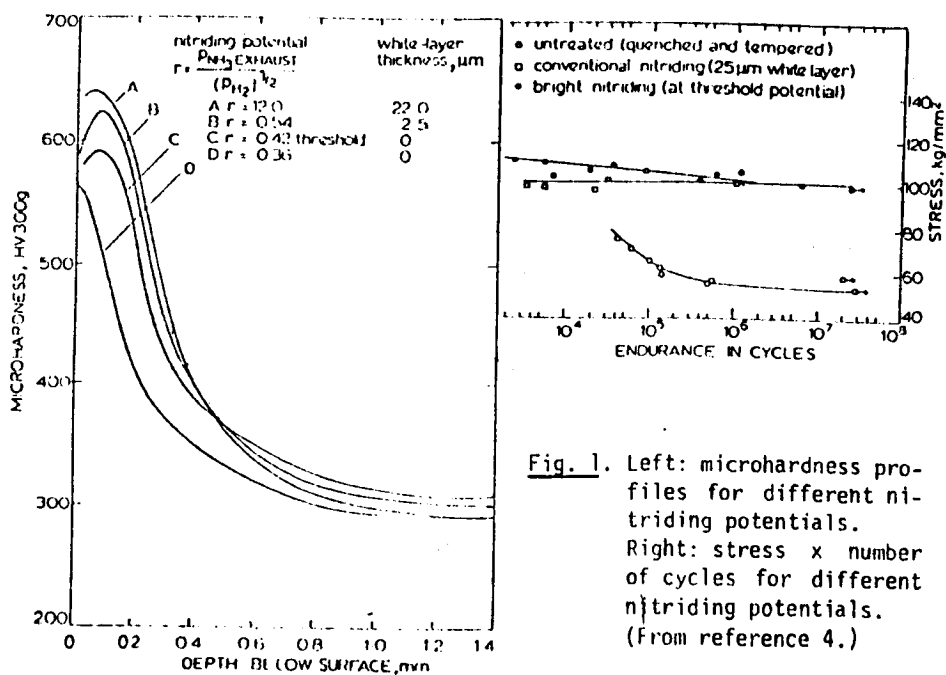


Fig. 1. Left: microhardness profiles for different nitriding potentials. Right: stress x number of cycles for different nitriding potentials. (From reference 4.)

The rate of nitriding of the steel depends on the concentration of the alloying elements (chromium, aluminium...) the ease with which precipitates can nucleate and grow; the nitriding potential of the gas and the temperature at which nitriding is carried out.

In order to overcome the long treatment time inconvenience, short cycle nitriding processes were developed, reducing the treatment times to 4 h in some cases. Short cycle nitriding produces a nitrided case consisting of two

regions. The outer ("compound") layer consists primarily of an  $\epsilon$ -iron nitride,  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N (thickness around 10  $\mu$ ) which is hard and wear resistant, and is stable between 6-10% N. As the N content is increased above this range  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N starts to be formed and there is more of a tendency for spalling of the surface layer. That is the reason why compound layer compositions of entirely  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N are generally the aim in short cycle nitriding. The inner ("diffusion") zone consists of nitrogen in solid solution with the matrix and it is responsible for the fatigue crack propagation resistance. The depth of the diffusion zone ranges from 0.2 to 1.0 mm depending upon time, temperature and base material [5].

Ion nitriding is another process developed as an alternative nitriding method, capable of producing a hard nitrided case in a reduced period of time. The basic principle is as follows: if two electrodes of differing potential are placed in a gas at reduced pressure (0.1 to 10 Torr) and an increasing voltage is applied, at a certain minimum voltage (typically 1000 V) a glow is set up around the electrode of lower potential. Ion nitriding is then carried out in the region of abnormal glow discharge where the workpiece to be ion-nitrided is completely covered with glow, and voltage and current increase simultaneously. The temperatures employed are in the same range (500-550 °C) as in ammonia nitriding but the time is considerably reduced. Usually a soft white layer is produced that must also be removed [6],[7].

Finally, in recent years there has been much activity in developing nitrocarburizing processes which set out to produce a compound layer which is not brittle and possesses good wear properties. Nitrocarburizing treatments are not designed specifically for nitriding steel. Indeed their main attraction is that they can be applied to plain carbon and even to mild steels. The fatigue characteristics of the material are also considerably improved, particularly when nitrogen is retained in the "diffusion" zone beneath the compound layer [8].

The result of these nitrocarburizing treatments is the formation of a nitrogen and carbon rich compound layer on the surface of the components. The

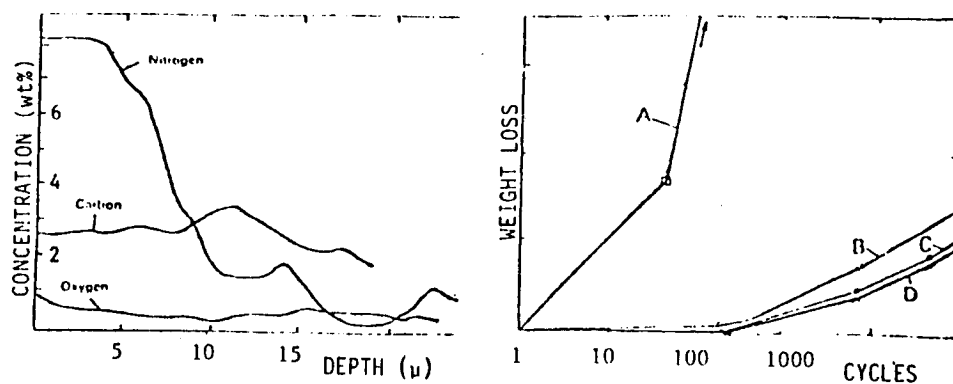


Fig. 2. Left: nitrogen, carbon and oxygen concentrations in the compound layer formed by a three-hour gaseous nitrocarburizing treatment in an ammonia/endothemic gas mixture. Right: modified four ball wear tests on En32 steel. A-untreated, B and C-gaseous nitrocarburizing for three hours atmosphere and oil quenched respectively, D-*idem*, 3 hours. (From reference 8.)

thickness of the layer (typically in the range 8 to 20  $\mu$ ) depends on the material being treated and on the process time, which is usually less than three hours. Grain sizes range between 3 and 20  $\mu$ . The composition of the compound layer can be seen in Fig. 2 below, for a cyanide-bath nitrocarburizing treatment (Tufftride) together with the wear behaviour of untreated and treated steel surfaces.

A systematic study of cyanide nitrocarburizing treatments indicated that the best anti-scuffing properties were obtained when the compound layer consisted mainly of a close-packed hexagonal phase of variable carbon and nitrogen concentration. Examination of the appropriate isothermal section of the Fe-C-N ternary phase diagram indicates that the phase in question is the epsilon carbonitride phase [9]. Provided this epsilon phase is predominant within the compound layer, the presence of small amounts of other phases, particularly  $Fe_4N$  and  $Fe_3C$ , have no serious adverse effects on the anti-scuffing behaviour [10].

### 3. Ion Implantation Nitriding

#### 3.1 Surface Characteristics of Steels Implanted with Nitrogen

The beneficial influence of nitrogen ion implantation on several mechanical characteristics of steels has been recognized by the Harwell group in the middle 1970's [11],[12]. These characteristics include stress fatigue life, friction, adhesive, erosive and abrasive wear and other. Laboratory and industry tests have been performed on steels implanted at rather different conditions. Not only the implantation dose and beam energy have been varied ( $10^{16}$  to  $10^{18}$   $N^+.cm^{-2}$  and 40 to 400 keV, respectively) but also other parameters like beam current density (2-200  $\mu A.cm^{-2}$ ), sample temperature (20-500  $^{\circ}C$ ) and base pressure at the implantation chamber ( $1 \times 10^{-7}$  to  $3 \times 10^{-6}$  Torr). All these parameters and the different combinations of them have shown to be determinant on the mechanical performance of the steel surface [13].

Measurements of the concentration (retained dose) as a function of fluence (implanted dose) in low-carbon, tool (medium-carbon) and stainless steels showed that the average concentration of N increases linearly with the fluence up to around  $4 \times 10^{17}$   $cm^{-2}$  and then it saturates. The magnitude of the saturation average concentration depends on the alloy composition and it is 40% for implantation into a low-carbon steel at low current density ( $< 10 \mu A.cm^{-2}$ ) and low substrate temperature ( $< 100 \text{ }^{\circ}C$ ) [14],[15].

Depth profiles of the concentration can be significantly different depending on the composition of the steel and on the implantation parameters. The profiles usually peak deeper than the LSS range calculation  $R_p$ , being from 1.5 to 5 times this value. In Fig. 3 we give an idea on how the depth profiles depend on the implantation parameters. More complete data can be obtained in Refs. [13] and [14].

In stainless steel most of the implanted nitrogen is found occupying octahedral interstitial sites. The nitrogen atoms are bonded in the nitrided state at all doses between  $10^{16}$  and  $10^{18}$   $cm^{-2}$ . Precipitation has been found to be limited to the region near the peak nitrogen concentration, the pre-

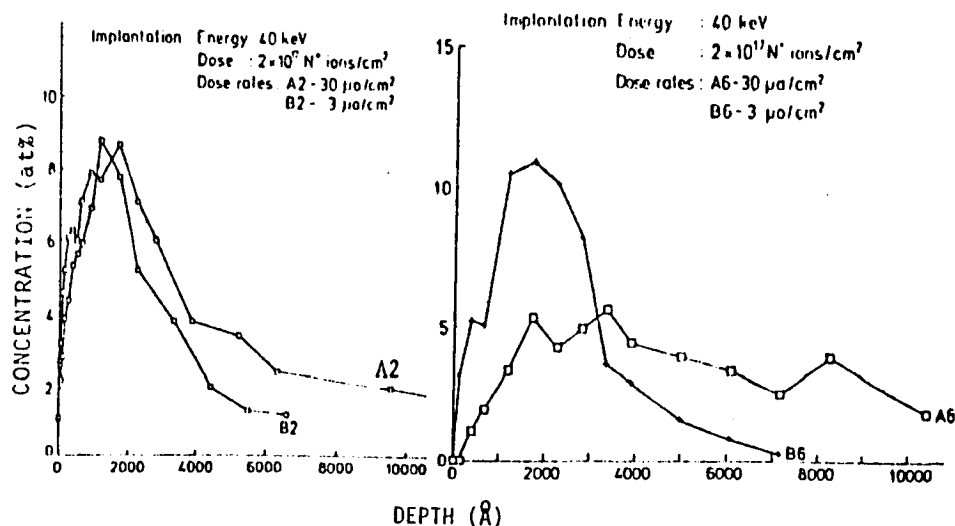


Fig. 3. Profiles of nitrogen implanted into mild steel (left) and stainless steel (right) at different current densities. (From reference 14)

precipitates appearing to be isomorphous to CrN and distributed incoherently with particle sizes between 10-100 Å [16].

Nitrogen implantation into carbon steels was also studied by several authors. Its understanding must take into account the most complex metallurgical situation of these steels. Cementite ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) grains existing in the steel previous to ion implantation will be largely dissolved by the  $\text{N}^+$  ions bombardment and in some manner reprecipitated. Evidence from transmission electron microscopy support the existence of iron nitride precipitates of particle sizes between 20 and 100 Å as well as nitrogen martensite [17].

Mössbauer spectroscopy studies of nitrogen implanted carbon steels observed not only iron nitrides as  $\text{Fe}_2\text{N}$ ,  $\text{Fe}_3\text{N}$  and  $\text{Fe}_4\text{N}$ , but also carbonitride precipitates of various particle sizes. Some general trends are already apparent from these observations: i) nitrogen and carbon-nitrogen martensites are formed in all cases; ii) above a certain implanted dose ( $\sim 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) most of the nitrogen is seen in the  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$  phase; iii) the  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$  phase formed during implantation is decomposed at rather low temperatures ( $< 200^\circ\text{C}$ ) and the nitrogen can be seen in the  $\epsilon\text{-Fe}_3(\text{C},\text{N})$  and  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  phases as well as in solid solution; iv) in pure iron large amounts  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  are formed during ion implantation, whereas very little is observed in carbon steels and no  $\text{Fe}_4\text{N}$  is seen in high ( $> 10\%$ ) chromium steels [18].

### 3.2 Hardness, Fatigue and Wear Measurements of Nitrogen Implanted Steels

There are very few microhardness measurements on nitrogen implanted steels due to technical difficulties in assessing the hardness of the very shallow implanted layer. Recently some experimental results have been reported. Pethica [19] shows that for stainless steels with a variety of chromium contents,  $\text{N}^+$  implantation ( $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ , 90 keV) produces little or no change on the hardness of mechanically polished surfaces. Newey et al. [20] have



measured the microhardness of lapped and electropolished iron specimens implanted with 300 keV  $N_2^+$  molecular ions. There was a large increase in hardness at an implanted dose of  $10^{17}$   $cm^{-2}$ , but at higher doses the effect was considerably reduced.

Fatigue experiments are also not very numerous in  $N^+$  implanted steels. Here, however, the existent results lead to a very elucidative picture in the case of carbon steels. Using a rotating-bend machine Hu et al. [21] measured the fatigue life for samples implanted with  $2 \times 10^{17}$   $N^+ \cdot cm^{-2}$  and artificially aged at 100 °C for 6 h, having observed a large modification on the stress-number of cycles curve, as it is shown in Fig. 4(a). Lo Russo et al. [22] obtained similar results and, in addition, showed that the dose dependence of the fatigue life is as shown in Fig. 4(b), being the maximum number of cycles reached for a dose around 1 to  $2 \times 10^{17}$   $cm^{-2}$ .

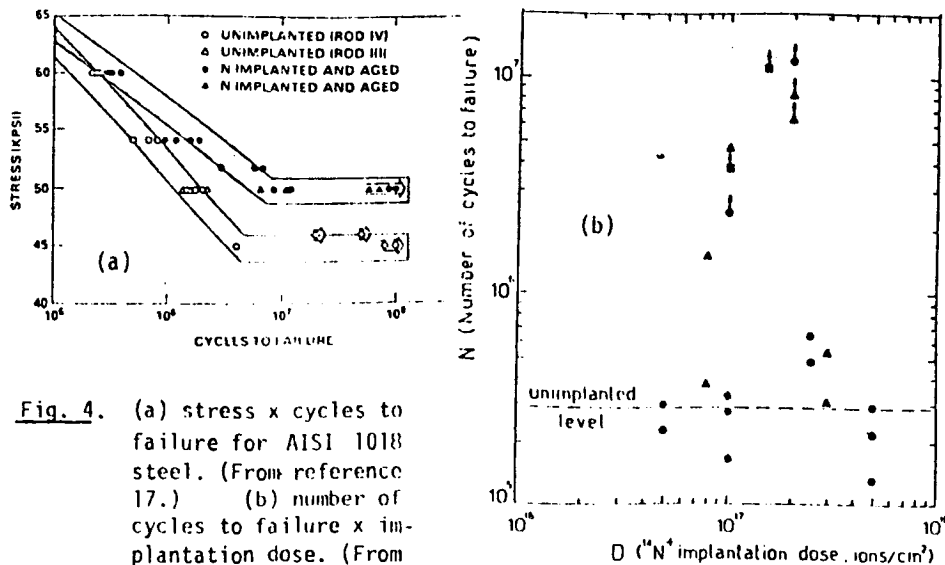


Fig. 4. (a) stress x cycles to failure for AISI 1018 steel. (From reference 17.) (b) number of cycles to failure x implantation dose. (From reference 22 )

The wear behaviour has been investigated for many different kinds of steels, implanted in different conditions and also submitted to various tribologic situations. We give here some elucidative examples. Hirvonen [23] reported crossed cylinders wear tests, lubricated, for 416 stainless steel rubbing against 304 stainless steel. The results are summarized in Fig. 5(a). In this case the large reduction in the wear rate is not believed to be merely the result of a nitriding of the alloy skin since the amount of material removed from the rotating member of the tribologic couple is much greater than the penetration depth of the implanted nitrogen ions. The reduction has been attributed to the mobile-interstitial-implanted nitrogen decorating dislocations produced during the wear, impeding their motion, and producing a hard skin. The persistence of the effect is attributed to the inward migration of the implanted (interstitial) nitrogen atoms under the high pressures and stresses produced during the wear process.

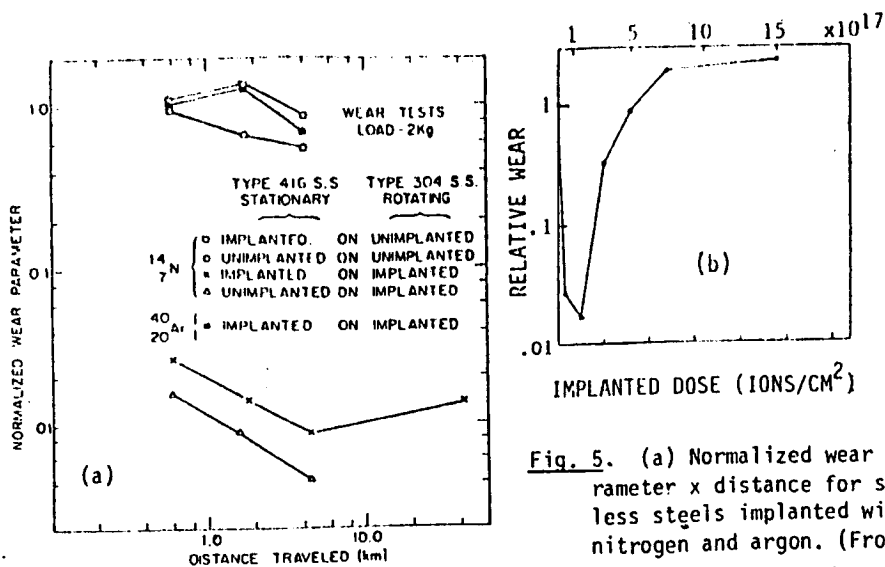


Fig. 5. (a) Normalized wear parameter  $\times$  distance for stainless steels implanted with nitrogen and argon. (From reference 23.) (b) Relative wear  $\times$  implanted dose for a 1015-steel implanted with nitrogen. (From reference 15)

Hartley has measured the wear of nitriding steel discs rubbing against stainless steel pins. The discs were implanted with  $2.7 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  and also with  $2 \times 10^{17} \text{ C}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ . The results for lubricated tests show a reduction up to a factor of 100 in wear rate [12].

Lo Russo et al. [24] performed dry wear measurements of a carbon steel (Italian standard 38NCD4) like-on-like tests. The wear reduction persisted after removal of some microns of material. This thickness is orders of magnitudes higher than the implanted nitrogen range. To check the nitrogen migration the author used nuclear reactions and observed the presence of 20% of the implanted nitrogen after removing some  $5 \mu$  from the worn surface. Lo Russo et al. also showed that the wear reduction has a maximum for doses around  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ . Far below or above this dose the wear rate is the same as in the unimplanted case. Exactly the same implanted-dose dependence was observed by Varioranta et al. [15] for a low-carbon (1015) steel, as showed in Fig. 5(b) above.

Goode and Baumvol [13] have performed pin-on-disc, like-on-like wear tests on stainless and tool steels implanted with  $4 \times 10^{17} \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$  having varied the current density and sample temperature. The results show that the wear rate is reduced by a factor of more than 10. In addition it seems to be more advantageous to implant stainless steel at high temperature ( $300^\circ \text{C}$ ) in order to obtain long lasting reduction in wear rate which correlates with broad nitrogen distributions. In tool steel, however, the implantation temperature should not exceed  $200^\circ \text{C}$  in order to prevent excessive out-diffusion of nitrogen from the worn surface region.

Finally we mention the synergistic effect of implanting  $\text{N}^+$  into thermally nitrided stainless steel. In this case the wear rate is much lower than for the same steel thermally nitrided only or ion implanted only. It is now also in practical use, with excellent results, to implant nitrogen into certain

moulds that have been previously treated by a carbonitriding ("Tufftriding") process [25].

#### 4. Comparison and Conclusions

The above described studies of the mechanical characteristics of steels nitrided by heat treatment and ion implantation methods show that the practical results are, in many aspects, comparable. This is the case, for instance, for the stress fatigue and for the lubricated and dry wear of many different kinds of steels. If we consider that ion implantation confers these properties by treating the steel component in very clean conditions (high vacuum), without any risk of distortion (the treatment is performed at room temperature) and also without altering the dimensions and the surface polishing, we can certainly foresee a place for ion implantation as a method of treating the surface of steels.

Although the economical aspects are beyond the scope of the present work, it is worth remarking that in many cases a high ion current density is acceptable and even desirable (e.g. stainless steel). So, with the development of large current - large area nitrogen implanters, we can bring the treatment time necessary to implant an optimum dose of 1 to  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  down to a few minutes, a fact of major economical importance.

This optimum dose is implanted to a maximum depth of about 1000 Å as compared to nitrided cases of several hundreds of microns formed in conventional nitriding. In surface layers nitrided by ion implantation the matrix structure coexists with nitride (or carbonitride) precipitates and supersaturated solid solution of interstitial nitrogen formed during implantation. There is not a well-defined interface. Essentially the same kind of nitrides are observed, but the plain compound layers with large grains formed in the outer surface by heat treatment methods give place to a very fine dispersion of nitride precipitates in the case of ion implantation. Typical grain sizes are 10-100 Å in ion implantation and 1-100 μ in conventional nitriding. As the hardening, the wear and the fatigue resistance obtained in conventional nitriding are many times attributed to finely dispersed nitrides in the diffusion zone beneath the compound layer, it seems that the ability to form very small precipitates dispersed in the matrix is another important advantage of ion implantation. These small precipitates can be more effective in pinning the dislocations by interacting elastically with them [25].

This is apparently the physical mechanism that underlies the already mentioned synergistic effect of implanting nitrogen into the surface layers of steels that were previously nitrided by conventional methods. Nitrogen ion bombardment leads to the formation of dispersed nitrides, at the same time as it transforms the large grains of nitrides of the compound layer formed by conventional methods in finely dispersed precipitates. So, in practical terms, nitrogen implantation is rendering the compound ("white") layer hard and wear resistant. Undoubtedly this is a most desirable and economically convenient finishing technology.

The present state of laboratory investigations shows that ion implantation nitriding is effective in carbon as well as in alloy steels. In particular

our observations on low carbon steel indicate that nitrogen implantation forms  $\epsilon$ -carbonitride precipitates, the kind of compound that plays such an important role on the improvement of the mechanical properties of steels when they are submitted to salt bath or gaseous carbonitriding. The amount of  $\epsilon$  carbonitrides in the surface layers can be largely enhanced by simultaneous implantation of nitrogen and carbon. This aspect is now under investigation in our laboratory, where we are using a mixture of  $N_2$  and  $CH_4$  as the gas to be ionized in the ion source and accelerated into the target without mass analysis.

Another comparative study which should be encouraged is the lasting of the augmented wear resistance of steels nitrided by ion implantation and heat treatment. The model, originally proposed by the Harwell group, that nitrogen migrates during wear appears to be consistent with the experimental observations. However, it is necessary to quantify for how long this migration can be effective and how it compares with conventional nitriding performances.

To summarize our conclusions we say that large area - large current ion implantation machines can be competitively used as steel nitriding and carbonitriding facilities. Also the use of nitrogen implantation as a finishing step on the nitriding process performed under gaseous or salt bath heat treatments appears to be physically plausible and practically promising.

The development of adequate implantation equipment can make the costs accessible to a large number of applications. It is however necessary to connect these developments with further experimental work on the following still open questions:

- i) optimum dose and optimum implantation parameters for each application and steel composition;
- ii) optimum atomic species or combination of species that must be implanted in each application and steel composition;
- iii) systematic study of synergistic effects of nitrogen implantation into conventionally treated cases;
- iv) new mechanical properties that are also affected by nitrogen ion implantation.

#### References

- 1 G.Dearnaley and P.D.Goode, Nucl. Inst. Methods 189, 117 (1981)
- 2 B.J. Lightfoot and D.H. Jack: Heat Treatment'73, The Metals Society, London (1973), p. 248
- 3 D.B. Clayton and K. Sachs: Heat Treatment'76, The Metals Society, London (1976), p. 242
- 4 T. Bell, B.J. Birch, V. Korotchenko and S.P. Evans: Heat Treatment'73, The Metals Society, London (1973), p. 72
- 5 J.A. Riopelle: AFS Transactions, 83, 283 (1975)
- 6 M. Hudis: J. Appl. Phys. 44, 1489 (1973)
- 7 P.C. Jindal: J. Vac. Sci. Technol. 15, 313 (1978)
- 8 T. Bell: Heat Treatment of Metals 1975, The Metals Soc., London (1975) p. 39

- 9 K.H. Jack: Proced. Roy. Soc. 195, 41 (1948)
- 10 E. Mitchell and C. Dawes: Metal Treatment and Drop Forging 31, 3 (1964)
- 11 N.E.W. Hartley, G. Dearnaley, J.F. Turner and J. Saunders: In Application of Ion Beams to Metals, Plenum Press, New York (1974), p. 123
- 12 N.E.W. Hartley: Thin Solid Films 64, 177 (1979)
- 13 P.D. Goode and I.J.R. Baumvol: Instr. Meth. 189, 161 (1981)
- 14 G. Dearnaley, P.D. Goode, N.E.W. Hartley, G.W. Proctor, J.F. Turner and R.B.J. Watkins: In Ion Plating and Allied Techniques - 1979, Edinburgh (1979), p. 243
- 15 T. Varforanta, J. Hirvonen and A. Anttila: Thin Sol. Films 75, 241 (1981)
- 16 M. Baron and R. Kossowsky, Nucl. Instr. Methods 182/183, 531 (1981)
- 17 H. Hermann: Nucl. Instr. Methods 182/183, 887 (1981)
- 18 C.A. dos Santos, B.A.S. de Barros, Jr., J.P. de Souza and I.J.R. Baumvol: Appl. Phys. Lett. 41, 237 (1982)
- 19 J.B. Pethica, Proceeding of the 3rd International Conference on Modifications of Surfaces Properties of Metals by Ion Implantation, Manchester (1981), p. 147
- 20 N. Dewey, H.M. Pollock and M.A. Wilkins, Idem, p. 157
- 21 W. Hu, C.R. Clayton, H. Hermann and J.K. Hirvonen: Script. Metall. 12, 697 (1978)
- 22 S.Lo Russo, P. Mazzoldi, I. Scotoni, C. Torello and S. Tosto: Appl. Phys. Lett. 36, 822 (1980)
- 23 J.K. Hirvonen: J. Vac. Sci. Technol. 15, 1662 (1978)
- 24 S.Lo Russo, P. Mazzoldi, I. Scotoni, C. Torello and S. Tosto: Appl. Phys. Lett. 34, 627 (1979)
- 25 G. Dearnaley: Private Communication.

### III - ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE ELÉTRONS DE CONVERSÃO (CEMS) E DE RAIOS-X DE CONVERSÃO (CXMS)

#### III.1 - Introdução

Absorção atômica ressonante é um fenômeno conhecido desde o início do século, ocorrendo quando um fóton emitido por um átomo excitado interage com um átomo idêntico, o qual se encontra em seu estado fundamental. Tal fenômeno deveria, em princípio, ocorrer também com núcleos, pois as condições essenciais (existência de níveis de energia quantizados) são comuns aos dois sistemas. Apesar da semelhança, esses sistemas apresentam diferenças tais, que a observação da ressonância nuclear torna-se extremamente difícil.

Como se sabe, tanto o átomo, quanto o núcleo sofre um recuo ao emitir um fóton. É fácil mostrar, por conservação de momento e energia, que a energia de recuo é dada por

$$E_R = \frac{E_Y^2}{2MC^2} \quad (\text{III.1})$$

onde

$$E_Y = E_0 - E_R \quad (\text{III.2})$$

é a energia do fóton emitido, e  $E_0$  a energia de transição (atômica ou nuclear).

Por outro lado, o átomo ou núcleo absorvedor só será rigorosamente excitado se o fóton tiver uma energia  $E = E_0 + E_R$ .

Nesse sentido, o processo de absorção ressonante deveria ser naturalmente impossível. Entretanto, devido ao princípio de incerteza, a energia de transição não pode ser precisamente definida. Tem-se na realidade uma distribuição Lorentziana em torno de  $E_0$ , conforme ilustrado na figura III.1a. Portanto, absorção ressonante ocorrerá, desde que alguns fótons tenham energia suficiente para suprir a excitação e o recuo do absorvedor. Isto é, desde que haja alguma superposição das distribuições de energia dos fótons emitidos (figura III.1b) e do estado excitado do absorvedor (figura III.1c), conforme ilustração da figura III.1d. Tal situação ocorrerá, desde que seja satisfeita a condição

$$2E_R \leq \Gamma \quad (\text{III.3})$$

onde  $\Gamma$  é a largura natural do estado excitado.

No caso de excitação atômica, a energia de recuo é suficientemente pequena para permitir que a condição (III.3) seja facilmente satisfeita. Já no caso nuclear,  $E_R$  é várias ordens de grandeza (5 no caso do  $^{119}\text{Sn}$  e 6 no do  $^{57}\text{Fe}$ ) superior a  $\Gamma$ . Portanto, a ressonância nuclear só poderá ocorrer se houver possibilidade de se compensar a energia de recuo. Entre os vários métodos utilizados na década de 50 para compensar a energia de recuo [2], dois são particularmente relacionados com o efeito Mössbauer. O primeiro método consistia em movimentar o núcleo excitado em direção ao absorvedor, fazendo com que o fóton tivesse sua energia aumentada via efeito Doppler. Proposto em 1951 por Moon [2], esse método foi usado para estudar absorção ressonante do gama de 411 KeV do núcleo  $^{198}\text{Hg}$ . O segundo método, proposto em 1952

por Malmfors [2], era baseado no alargamento Doppler devido à agitação térmica dos núcleos excitados. Tal alargamento tem a propriedade de aumentar a área de superposição das curvas de emissão e absorção (figura III.1d).

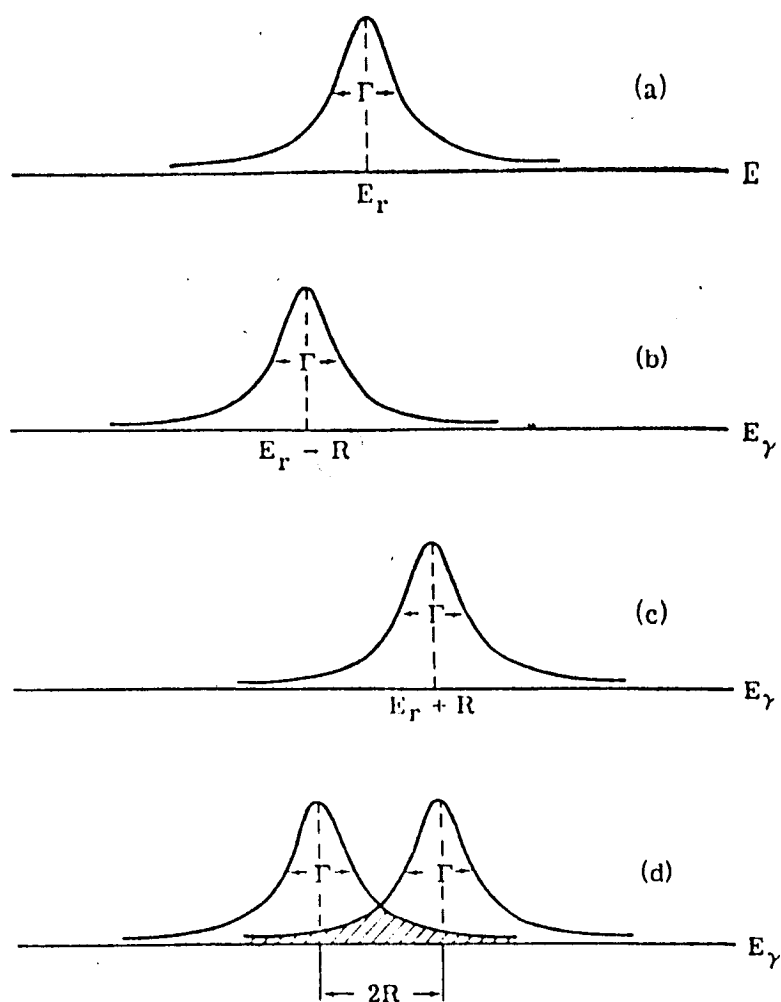


Figura III.1 - Distribuições de energia envolvidas no processo de ressonância fluorescente. (a) Distribuição de energia do estado excitado; (b) Distribuição de energia dos fótons emitidos na transição para o estado fundamental; (c) Distribuição de energia necessária para suprir a excitação e o recuo do absorvedor; (d) Superposição de (b) e (c). Extraído da referência [1].



Este era, basicamente, o estado da arte quando, em 1955, Mössbauer iniciou seu trabalho de Doutorado em Heidelberg [3]. No seu primeiro experimento ele tentava medir a vida média do estado  $5/2$  (129 KeV) do  $^{191}\text{Ir}$ , utilizando o método proposto por Malmfors. Para esta transição,  $E_R = 0.05$  eV e o alargamento Doppler  $E_D$ , a temperatura ambiente, da ordem de 0.1 eV. Portanto, absorção ressonante deveria ocorrer mesmo a temperatura ambiente. Devendo ser maior em altas temperaturas, e menor em baixas temperaturas. Durante o seu trabalho, Mössbauer tentou verificar o efeito da temperatura na absorção ressonante, submetendo a fonte e o absorvedor a baixas temperaturas. Contrariando todas as expectativas da época, a absorção cresceu consideravelmente. O resultado foi explicado a partir da idéia de que alguns núcleos emitiam sem recuar, pelo fato de estarem presos a uma rede cristalina. Conforme será discutido mais adiante, a probabilidade de emissão sem recuo, o fator  $f$ , cresce com o decaimento da temperatura.

Logo após a sua descoberta, o efeito Mössbauer, ou emissão e absorção nuclear sem recuo, transformou-se numa potente técnica de análise, com amplo espectro de aplicação. Imediatamente ficou demonstrado que o EM possibilitava o estudo de interações hiperfinas em elementos tais como Fe, Sn, Ta, W, Ir, entre outros.

A realização prática da espectroscopia Mössbauer consiste essencialmente numa fonte com núcleos excitados emitindo raios- $\gamma$ , os quais serão ressonantemente absorvidos por núcleos idênticos contidos na amostra (absorvedor). Na forma mais usual, o que se detecta são os raios- $\gamma$  que atravessam a amostra sem se

rem ressonantemente absorvidos. Tem-se o que se denomina espectroscopia Mössbauer de transmissão.

Devido ao fato que os núcleos excitados decaem por emissão de fótons ou de elétrons, via conversão interna, a espectroscopia Mössbauer pode ser usada para análise de substrato (modo de transmissão) ou de superfície. Esta é possível com a realização da espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS) para análise de camadas superficiais de algumas centenas de angstroms, ou da espectroscopia Mössbauer de raios-X de conversão (CXMS) para análise de camadas mais profundas ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ).

Neste capítulo serão apresentadas as noções básicas do efeito Mössbauer e das interações hiperfinas, bem como alguns aspectos experimentais das espectroscopia CEMS e CXMS. Maiores detalhes sobre o assunto podem ser obtidos em diversas publicações [1-13].

### III.2 - O Efeito Mössbauer

Conforme dito na seção anterior, a descoberta de Mössbauer era aparentemente contraditória. Tal contradição surge do fato que os resultados de absorção nuclear ressonante eram interpretados com base na hipótese de que tanto o núcleo emissor quanto o absorvedor poderiam ser tratados como partículas livres. Partindo do fato de que esses núcleos estavam numa estrutura cristalina, Mössbauer conseguiu interpretar corretamente seus resultados após reconhecer que a energia de recuo podia ser transferida parcialmente para o movimento translacional do cristal como um

todo, é parcialmente para as transições na frequência de fonons. Isto é,

$$E_R = E_{tr} + E_{vib} \quad (\text{III.4})$$

onde  $E_{tr}$  é a energia translacional do cristal como um todo e,  $E_{vib}$  a energia média de vibração da rede. Como  $M_{cristal} \gg M_{n\u00facleo}$ , segue-se que  $E_{tr} \approx 0$  e,  $E_R = E_{vib}$ . Isto é, a energia de recuo só pode ser transferida para os estados vibracionais da rede (fonons).

O tratamento formal do problema deve ser quântico e, numa primeira aproximação, pode partir de um modelo simples, no qual os átomos movem-se num potencial tipo oscilador harmônico [7]. Dentro desta aproximação, pode-se mostrar que a probabilidade de emissão sem recuo é

$$f = \exp(-K^2 \langle x^2 \rangle) \quad (\text{III.5})$$

Isto é, existe uma probabilidade  $f$  que o fóton emitido tenha energia  $E_0$ , caracterizando a transição de zero-fonon, ou efeito Mössbauer.

Outra expressão para o fator  $f$  é

$$f = \exp(-E_R / \hbar \omega) \quad (\text{III.6})$$

onde  $\omega$  é a frequência do oscilador harmônico. A expressão (III.6) permite concluir que a probabilidade do efeito Mössbauer aumenta na medida que a condição

$$E_R < \hbar\omega \quad (\text{III.7})$$

for satisfeita.

No modelo de Debye os valores de  $f$  para altas e baixas temperaturas são [4,8]

$$f = \exp\left(-6E_R T / K_B \theta_D^2\right) \quad \text{para} \quad T > \theta_D \quad (\text{III.8a})$$

$$f = \exp\left[-\frac{E_R}{K_B \theta_D} \left(3/2 + \pi^2 T^2 / \theta_D^2\right)\right] \quad \text{para} \quad T \ll \theta_D \quad (\text{III.8b})$$

onde  $K_B$  é a constante de Boltzmann e  $\theta_D \equiv \hbar\omega_D / K_B$  a temperatura de Debye.

As relações (III.8a) e (III.8b) permitem concluir que:

(i)  $f$  é tanto maior quanto menor a energia de transição ( $E_R = E_0 / 2Mc^2$ );

(ii)  $f$  cresce com o inverso da temperatura;

(iii)  $f$  cresce com a temperatura de Debye  $\theta_D$ , que é uma medida de ligação entre os átomos e a rede cristalina.

Voltando ao experimento original de Mössbauer, fica claro, agora, porque a ressonância aumentou quando ele baixou as temperaturas da fonte e do absorvedor.

Outras denominações para o fator  $f$  são fração sem re-  
cuo, fator Debye-Waller e fator Lamb-Mössbauer.

### III.3 - Interações Hiperfinas

Até o presente foi analisada a situação de um núcleo

excitado livre, ou ligado a uma rede cristalina, sem no entanto sofrer qualquer efeito da vizinhança. Sendo uma distribuição de cargas, o núcleo interage com os campos elétricos e magnéticos gerados pelas cargas ao seu redor, resultando no que se denomina interações hiperfinas elétricas e magnéticas.

Existem dois tipos de interação hiperfina elétrica (interação de monopolo e de quadrupolo elétrico) e um de interação hiperfina magnética (interação de dipolo magnético), cujas noções serão apresentadas a seguir.

### III.3.1 - Deslocamento Isomérico

A interação de monopolo elétrico, i.e., a interação eletrostática entre a carga nuclear e a carga eletrônica presente no núcleo, resulta no deslocamento dos níveis de energia do núcleo. Pode-se mostrar [4-6,8-10] que este deslocamento é dado por

$$\delta E_n = \frac{2}{3} \pi Z e^2 |\psi(0)|^2 \langle r_n^2 \rangle \quad (\text{III.9})$$

onde  $|\psi(0)|^2$  é a densidade de carga eletrônica no núcleo. Desprezando-se efeitos relativísticos, apenas elétrons  $s$  penetram no núcleo, de modo que  $|\psi(0)|^2$  é a densidade de elétrons  $s$  no núcleo.

Cada nível de energia  $n$  é deslocado de  $\delta E_n$ . Assim, numa transição entre um estado excitado e o fundamental, a energia será acrescida de

$$\Delta E = \delta E_e - \delta E_f = \frac{4}{5} \pi Z e^2 |\psi(0)|^2 R^2 (\Delta R/R) \quad (\text{III.10})$$

onde  $\Delta R = R_e - R_f$ ,  $\langle r_n^2 \rangle = 3R_n^2/5$ ,  $n = e, f$  e  $R = (R_e + R_f)/2$ . Isto é, em consequência da interação de monopolo elétrico a energia de transição será  $E_0 + \Delta E$ .

Geralmente os núcleos fonte e absorvedor encontram-se em ambientes diferentes, resultando em diferentes valores de  $\Delta E$ . Assim, enquanto o fóton liberado pela fonte tem energia  $E_0 + \Delta E_F$ , o absorvedor só poderá ser excitado por um fóton com energia  $E_0 + \Delta E_A$ . A diferença em energia,  $\Delta E_A - \Delta E_F$ , poderá ser suprida movimentando-se a fonte (ou o absorvedor) em relação ao absorvedor (ou à fonte), sendo

$$V = \frac{c}{E_0} (\Delta E_A - \Delta E_F) \quad (\text{III.11})$$

a velocidade relativa necessária para se obter a ressonância. Portanto, o que se mede na prática é

$$\begin{aligned} \delta &= \Delta E_A - \Delta E_F \\ \delta &= \frac{4}{5} \pi Z e^2 R^2 \left\{ |\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_F^2 \right\} \left( \frac{\Delta R}{R} \right) \end{aligned} \quad (\text{III.12})$$

onde  $\delta$  é o parâmetro Mössbauer denominado deslocamento isomérico.

O sinal de  $\Delta R/R$  é de extrema importância na interpretação do deslocamento isomérico. Para  $\Delta R/R > 0$ , um  $\delta$  positivo indica que a densidade eletrônica no núcleo absorvedor é maior do que na fonte. Para o  $^{57}\text{Fe}$   $\frac{\Delta R}{R} = -1.8 \times 10^{-3}$ , de modo que um crescimento no valor de  $\delta$ , medido em relação a uma mesma fonte, significa um decréscimo na densidade eletrônica no núcleo absorvedor.

Na discussão acima, dois aspectos foram justificadamente abandonados: penetração de elétrons p no núcleo e deslocamento Doppler de segunda ordem.

A penetração de elétrons p no núcleo é um efeito relativístico importante apenas para o caso de elementos pesados ( $Z > 70$ ). Nestes casos, o valor de  $\delta$  (eq. III.12) deve ser multiplicado por um fator que varia de 5.0 a 14.3, quando Z varia de 72 a 94 [14].

O deslocamento Doppler de segunda ordem é uma componente do deslocamento isomérico que depende da temperatura. Esta componente surge quando se leva em conta o fato que a massa do núcleo varia quando ele emite um fóton. Pode-se mostrar [7,8] que nesse caso, a energia do fóton emitido é

$$E_{\gamma} = E_0(1 - \langle v^2 \rangle / 2c^2) \quad . \quad (\text{III.13})$$

Portanto, o deslocamento isomérico total tem uma componente dependente da densidade eletrônica no núcleo, e outra dependente da temperatura ( $T \sim \langle v^2 \rangle$ ). O efeito torna-se aparente quando os núcleos emissor e absorvedor estiverem em temperaturas diferentes. Geralmente o efeito é desprezível no caso do  $^{57}\text{Fe}$ , pois uma variação de 300 K provoca um deslocamento de segunda ordem muito pequeno, da ordem da largura de linha natural do estado excitado [8].

### III.3.2 - Desdobramento Quadrupolar

O desdobramento quadrupolar resulta da interação entre o momento de quadrupolo elétrico do núcleo e o gradiente de campo elétrico (GCE) das cargas externas. Escolhendo-se um sistema de eixos principais para o GCE, o Hamiltoniano pode ser escrito numa forma bastante simples [4-6,8-10,15]

$$H_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[ 3I_z^2 - I_{op}(I_{op} + 1) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (\text{III.14})$$

cujos autovalores são

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[ 3m_I^2 - I(I+1) \right] (1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad (\text{III.15})$$

onde

$I_{op}$  = operador spin nuclear

$I$  = número quântico de spin nuclear

$I_z$  = componente z de  $I_{op}$

$I_{\pm} = I_x \pm iI_y$

$m_I$  = número quântico magnético =  $I, I-1, \dots, -I$

$V_{zz}$  = componente z do tensor GCE diagonalizado

$\eta$  = parâmetro de assimetria do GCE =  $(V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$

$$Q = \frac{1}{e} \int \rho_n(r) r^2 (3\cos^2\theta - 1) d^3r \quad (\text{III.16})$$

$\bar{e}$  é o momento de quadrupolo nuclear no sistema de eixos principais, no qual z  $\bar{e}$  é o eixo de simetria, e  $\theta$  o ângulo entre o vetor  $\vec{r}$  e o



versor  $\bar{z}$ .  $Q$  é uma medida de simetria da carga nuclear. Se esta for esférica,  $Q$  será nulo. Se a distribuição de carga nuclear for alongada ou achatada relativamente ao eixo  $z$ ,  $Q$  será positivo ou negativo, respectivamente.

Conforme as eqs. III.14 e III.15, a interação quadrupolar levanta parcialmente a degenerescência do estado  $I = 3/2$ , pois os termos em  $I_z$  ou  $m_I$  são quadráticos. Portanto, permanecem degenerados os subníveis  $\pm 3/2$  e  $\pm 1/2$  (Figura III.2c). Da eq.(III.15) segue-se que  $E_Q = 0$  para  $I = 1/2$ , e a diferença em energia dos estados  $|3/2 \pm 1/2\rangle$  e  $|3/2 \pm 3/2\rangle$  será

$$\Delta E_Q = \frac{eQV_{zz}}{2} (1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad (III.17)$$

Portanto, a medida de  $\Delta E_Q$  não permite determinar  $Q$ ,  $V_{zz}$  e  $\eta$  isoladamente. Em pesquisas semelhantes à apresentada nesta Tese, onde se deseja apenas a caracterização de compostos químicos ou fases de soluções sólidas bem conhecidas, o valor de  $\Delta E_Q$  é suficiente. Entretanto, em estudos de sistemas pouco conhecidos, a determinação ou estimativa independente de  $Q$  e  $V_{zz}$  se faz necessária. Antes da descoberta do efeito Mössbauer este problema já era abordado por pesquisadores ligados à área de Física Nuclear. Cálculos do GCE já eram conhecidos e diversos métodos experimentais foram desenvolvidos, na década de 40, para a determinação do momento de quadrupolo nuclear [16]. Uma discussão detalhada sobre a determinação do GCE é apresentada na referência [10].

### III.3.3 - Interação Hiperfina Magnética

A interação entre o momento de dipolo magnético nuclear  $\vec{\mu}$ , e o campo magnético das cargas externas,  $\vec{H}$ , é representada pelo Hamiltoniano [4-6,8-10]

$$H_M = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g_N \mu_N \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (\text{III.18a})$$

cujos autovalores são

$$E_M = -g_N \mu_N H m_I \quad (\text{III.18b})$$

onde

$g_N$  = fator de Landé nuclear, ou fator giromagnético nuclear

$\mu_N$  = magneton nuclear  $\frac{e\hbar}{2M_p c} = \frac{m}{M_p} \mu_B$

$\mu_B$  = magneton de Bohr

os outros símbolos têm os mesmos significados apresentados na seção anterior.

A interação hiperfina magnética (IHM) levanta completamente a degenerescência dos estados nucleares. Isto é, cada estado com spin  $I$  será desdobrado em  $2I + 1$  subníveis. Desse modo, a IHM no  $^{57}\text{Fe}$  ( $I_f = 1/2$ ,  $I_e = 3/2$ ) resulta, teoricamente, em oito transições. Entretanto, as componentes devidas às transições de quadrupolo elétrico são desprezíveis [6], restando apenas as seis transições de dipolo magnético, obedecendo às regras de seleção  $\Delta I = 1$  e  $\Delta m_I = 0, \pm 1$ .

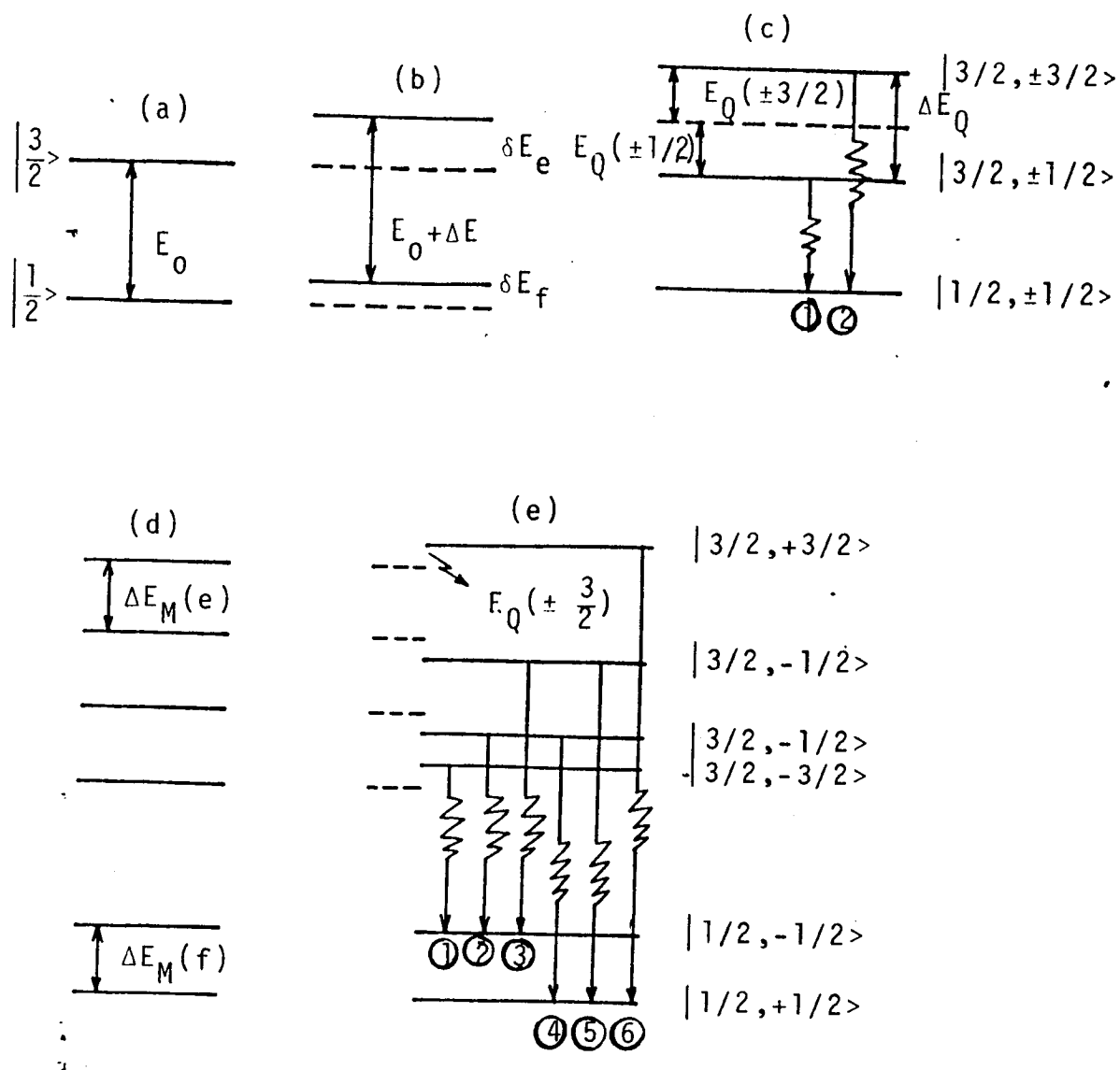


FIGURA III.2 - Esquemas dos níveis de energia nuclear do  $^{57}\text{Fe}$ . (a) Estados fundamental ( $I=1/2$ ) e excitado ( $I=3/2$ ) do núcleo livre; (b) efeito do deslocamento isomérico; (c) deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar; (d) desdobramento magnético; (e) desdobramento magnético e desdobramento quadrupolar. Os números dentro dos círculos referem-se às linhas dos respectivos espectros.

#### III.3.4 - Interações Hiperfinas Combinadas

Nas situações de interesse prático, geralmente surge a combinação de várias interações hiperfinas. Na Figura III.2 são

apresentadas, esquematicamente, os efeitos das interações hiperfinas nos níveis de energia do  $^{57}\text{Fe}$ , bem como as possíveis transições.

As energias apresentadas na Figura III.2 são facilmente calculadas a partir das eqs. (III.9), (III.10), (III.17) e (III.18b). No caso de uma interação magnética pura (Figura III.2d) os subníveis do estado  $3/2$  estão igualmente espaçados pelo valor  $g_{3/2}\mu_N H$ . Isto significa que as linhas  $L_1$  e  $L_2$ ,  $L_2$  e  $L_3$ ,  $L_4$  e  $L_5$  e  $L_5$  e  $L_6$  estão espaçadas pelo mesmo valor. Por outro lado, a interação quadrupolar presente na Figura III.2e,  $E_Q(\pm 3/2)$ , é proporcional a  $(L_6 - L_5) - (L_2 - L_1)$ .

### III.4 - O Processo de Conversão Interna

Nas seções anteriores foram apresentados os fundamentos do efeito Mössbauer. Analisamos a interação de núcleos excitados com a sua vizinhança, sem no entanto considerarmos os processos de decaimento nuclear, o que faremos a seguir.

Na Fig. III.3 apresenta-se o esquema de decaimento do  $^{57}\text{Co}$ . Por captura de elétrons obtêm-se o  $^{57}\text{Fe}$  no estado excitado com  $I = 5/2$ , o qual decai para o estado  $3/2$  com probabilidade de aproximadamente 98%, ou diretamente para o estado fundamental ( $I = 1/2$ ).

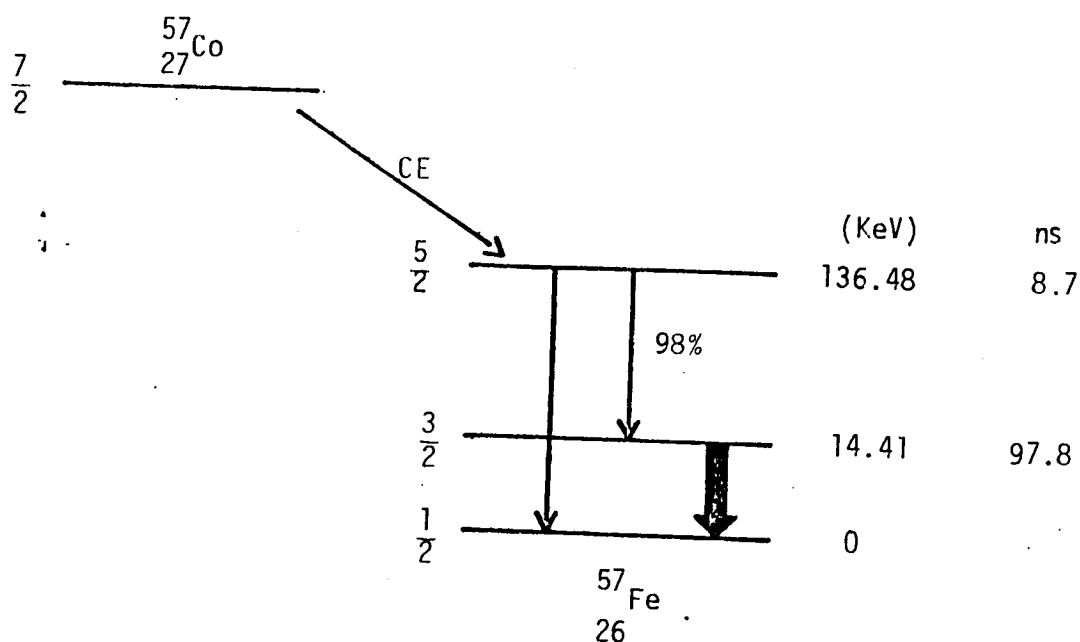


Figura III.3 - Esquema de decaimento do  $^{57}\text{Co}$ . [12]

Das duas possíveis transições ( $5/2 \rightarrow 1/2$  ou  $3/2 \rightarrow 1/2$ ) a mais adequada para a espectroscopia Mössbauer, conforme veremos a seguir, é a que resulta na emissão do fóton de 14.4 KeV.

O esquema da Fig. III.3 representa o que ocorre na fonte, i.e., núcleos de  $^{57}\text{Co}$  originando núcleos de  $^{57}\text{Fe}$  excitados, os quais, por sua vez, emitem elétrons, raios-X e raios- $\gamma$ . Ao serem absorvidos por uma determinada amostra, os  $\gamma_s$  de 14.4 KeV excitarão os núcleos de  $^{57}\text{Fe}$  para o estado  $3/2$ . O que nos interessa agora é descrever a subsequente desexcitação para o estado fundamental.

No caso nuclear existem duas maneiras competitivas de desexcitação: emissão de um raio gama ou emissão de um elétron pelo processo de conversão interna. Se o núcleo estivesse isolado, sem coroa eletrônica, a desexcitação sempre ocorreria por emissão de um fóton. No entanto, a proximidade dos elétrons ou a penetração de alguns deles (elétrons s) no interior do núcleo aumenta a probabilidade de que a energia de excitação nuclear seja removida pela emissão de um elétron. Diz-se que o núcleo decaiu por conversão interna.

O processo de conversão interna em uma camada W (emissão de um elétron W) é seguido pelo preenchimento da lacuna dessa camada por um elétron de outra camada Z, havendo emissão de raio-X, característico da transição  $Z \rightarrow W$  ou, alternativamente, emissão pelo efeito Auger de elétrons de uma outra camada Y. Estes elétrons são denominados elétrons WZY. Assim, para um dado núcleo excitado tem-se, como consequência da desexcitação, emissão de raios- $\gamma$ , elétrons de conversão (principalmente K, L e M), raios-X e elétrons Auger. A probabilidade de emissão de elétrons de

conversão é dada pelo coeficiente de conversão interna  $\alpha$ , definido pela expressão

$$\alpha = \frac{N_K + N_L + N_M \dots}{N_\gamma} \quad (\text{III.19})$$

onde  $N_K$ ,  $N_L$ ,  $N_M$  = número de elétrons provenientes das camadas K, L e M, respectivamente;  $N_\gamma$  = número de raios- $\gamma$  emitidos, por núcleo excitado.

Na tabela III.1 são apresentados os eventos com maior probabilidade de ocorrência durante o decaimento do estado de spin  $I = 3/2$  para o estado fundamental ( $I = 1/2$ ) do  $^{57}\text{Fe}$ . Convém observar que a soma da proporção relativa dos elétrons K, L e M, e dos raios- $\gamma$  deve ser 100, e a soma dos raios-X com os elétrons Auger deve ser igual à dos elétrons de conversão. Da tabela III.1 podemos concluir que, de 100 núcleos excitados ( $I = 3/2$ ), 9 decaem por re-emissão de raios- $\gamma$ , e 91 por conversão interna. O maior coeficiente de conversão é devido aos elétrons K ( $\alpha_K = 9$ ). Observa-se também que 70% dos elétrons de conversão são seguidos por elétrons Auger KLL, isto é, o preenchimento da camada K resulta em 27 raios-X (6.3 KeV) e 64 elétrons Auger (5.4 KeV).

Radiação	Energia (KeV)	Proporção relativa(%)	Penetração média (Å)
Raios- $\gamma$	14.4	9	$10^6$
Raios-X	6.3	27	$10^5$
Elétrons K	7.3	81	$2 \times 10^3$
Elétrons L	13.6	9	$9 \times 10^3$
Elétrons M	14.3	1	$10^4$
Elétrons Auger KLL	5.4	64	$10^3$

Tabela III.1 - Principais eventos da transição nuclear  $3/2 \rightarrow 1/2$  do  $^{57}\text{Fe}$ .

Portanto, tem-se três opções para a obtenção de um espectro Mössbauer, conforme a radiação detetada: raios- $\gamma$ , raios-X ou elétrons. Ocupar-nos-emos dos dois últimos casos, discutindo nas seções seguintes os aspectos experimentais da espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS) e de raios-X de conversão (CXMS).

### III.5 - O Espectrômetro Mössbauer

Na Fig. III.4 apresenta-se o diagrama de blocos de um espectrômetro Mössbauer.

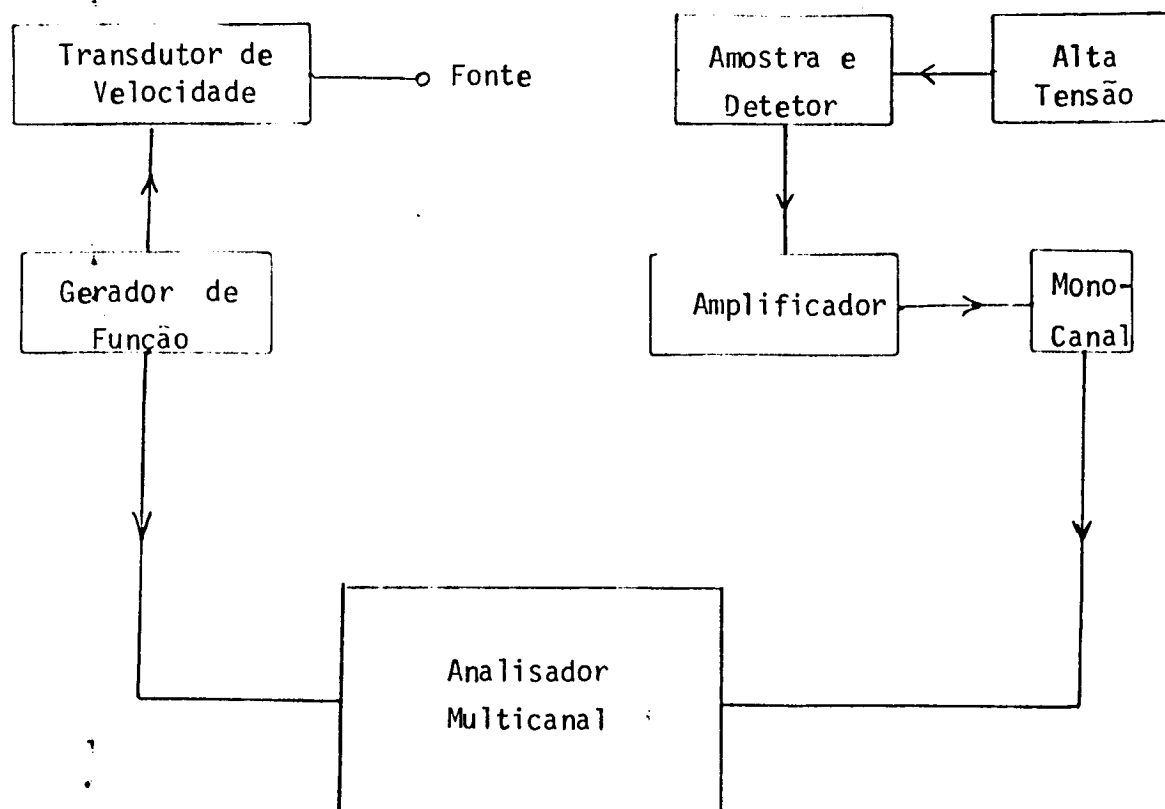


Figura III.4 - Diagrama de blocos de um espectrômetro Mössbauer.



Os detetores proporcionais, frequentemente usados em espectroscopia Mössbauer, fornecem pulsos proporcionais à energia dissipada em seu interior. Para se eliminar radiações indesejáveis e o ruído de fundo, deve-se proceder a uma seleção de pulsos antes da obtenção do espectro. Essa discriminação ou análise de altura de pulsos (PHA) pode ser realizada com o auxílio de um analisador mono-canal, conforme será descrito na seção III.8.

Conforme foi visto anteriormente, a absorção ressonante é obtida quando a fonte e a amostra encontram-se em movimento relativo. As diferenças de energia do núcleo fonte e da amostra, em decorrência das interações hiperfinas, são compensadas pelo efeito Doppler. Para tanto, o gerador de funções alimenta o transdutor eletromecânico (onda triangular ou senoidal), ao mesmo tempo em que sincroniza o movimento da fonte com a varredura do multicanal. Dessa forma acumula-se o número de pulsos em função da velocidade da fonte.

### III.6 - A Fonte Mössbauer

Para se produzir uma fonte Mössbauer deve-se popular o estado excitado do núcleo ressonante. Isso pode ser feito pelo decaimento de um isótopo radioativo, preferencialmente com meia vida longa. No caso do  $^{57}\text{Fe}$  o isótopo é o  $^{57}\text{Co}$ , cujo esquema de decaimento é apresentado na Fig. III.3. O nuclídeo deve ser incorporado a uma matriz cúbica, não magnética, de modo que a inexistência de interações quadrupolares e magnéticas implica numa linha de emissão única (Fig. III.2a,b). As matrizes mais usadas pa

ra o  $^{57}\text{Co}$  são: Rh, Pd, Pt, Cu e aço inoxidável.

Além dos aspectos típicos da preparação, os núcleos ressonantes devem satisfazer alguns requisitos importantes, tais como [4-7]:

(a) A energia do raio- $\gamma$  deve estar preferencialmente entre 10 e 100 KeV. Abaixo de 10 KeV eles são fortemente absorvidos pela matéria, e acima de 100 KeV a fração sem recuo,  $f$ , é muito pequena.

(b) O tempo de vida,  $t_{1/2}$ , do estado excitado deve se situar entre 1 e 100 ns. Se  $t_{1/2}$  é muito grande, a largura,  $\Gamma$ , é tão estreita que qualquer vibração mecânica pode destruir as condições de ressonância. Se  $t_{1/2}$  é muito pequeno,  $\Gamma$  será tão grande que poderá mascarar qualquer efeito da estrutura hiperfina.

(c) A seção de choque para absorção ressonante,  $\sigma_0$ , deve ser grande ( $> 10^{-20} \text{ cm}^2$ ).

(d) A energia de recuo deve ser pequena ( $\sim 10^{-2} \text{ eV}$ ).

Comparando-se os valores apresentados na tabela III.2 para as transições  $5/2 \rightarrow 1/2$  e  $3/2 \rightarrow 1/2$  do  $^{57}\text{Fe}$ , é fácil entender porque esta última é a mais adequada.

Transição	Energia do raio- $\gamma$ (KeV)	$t_{1/2}$ (ns)	$\sigma_0$ ( $10^{-20} \text{cm}^2$ )	$E_R$ ( $10^{-3} \text{eV}$ )
5/2 $\rightarrow$ 1/2	136.48	8.70	34.50	175.41
3/2 $\rightarrow$ 1/2	14.41	97.81	255.75	1.96

Tabela III.2 - Algumas propriedades das transições Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$ , extraídas da referência [17].

### III.7 - Detetores de Fluxo de Gás

A única diferença entre um espectrômetro CEMS e um de transmissão é o detetor. No modo de transmissão os raios- $\gamma$  são detetados por foto-multiplicadoras ou detetores proporcionais à base de argônio (lacrados ou de fluxo). Em CEMS tem-se três alternativas. A mais simples é a que se denomina CEMS integral, onde todos os elétrons de conversão e Auger são detetados. Neste caso, pode-se usar uma câmara proporcional bastante simples, cujo esquema é apresentado na Fig. III.5 e cujo funcionamento é descrito a seguir. Uma alternativa mais elaborada consiste em discriminar a energia dos elétrons (CEMS diferencial) através de um separador magnético, e detetá-los com um "Channeltron" ou uma foto-multiplicadora "aberta" [18]. Finalmente, pode-se detetar os raios-X gerados no processo de conversão interna, possibilitando a análise de camadas mais profundas (vide tabela III.1). Tanto na detecção integral dos elétrons de conversão e Auger, quanto na dos raios-X, pode-se usar o mesmo detetor, bastando escolher o gás adequado, i.e., He-5%  $\text{CH}_4$ , para elétrons, e Ar-5%  $\text{CH}_4$  para raios-X.

Os elétrons liberados na superfície da amostra são acelerados na direção do anodo. Quando eles atingem a região de al-

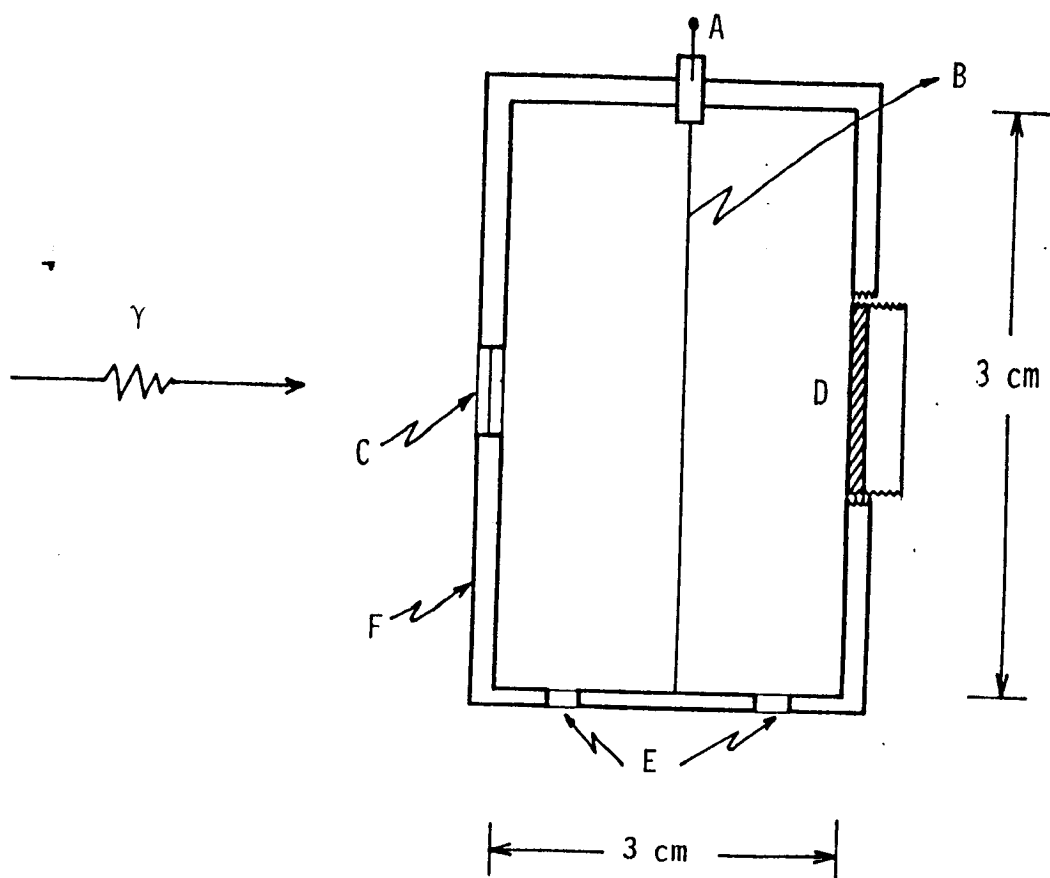


Figura III.5 - Esquema de um detector monofililar de fluxo de gás, construído no IF-UFRGS. (A) alta tensão de aproximadamente 1300 V para elétrons e 1800 V para fótons; (B) anodo de tungstênio com 25  $\mu\text{m}$  de diâmetro; (C) janela de mylar aluminizado; (D) amostra; (E) entrada e saída de gás; (F) paredes de latão, internamente revestidas com alumínio.

to campo, nas proximidades do fio ( $\sim 4$  diâmetros do fio), ganham energia suficiente para produzir ionização por colisão, iniciando uma cascata de ionizações.

Além de ionizar, os elétrons podem também excitar níveis eletrônicos dos átomos de He, os quais emitirão na faixa do ultravioleta ( $10\text{-}10^3$  eV). Os fótons emitidos produzirão outros elétrons, via efeito fotoelétrico, contribuindo para o ruído de fundo.

Outro fenômeno que ocorre frequentemente é o da emissão secundária. Um íon, ao ser neutralizado, pode permanecer num

estado excitado até aproximar-se das paredes do detetor, onde cederá sua energia de excitação para um elétron, aumentando o ruído de Fundo.

Tanto o efeito fotoelétrico quanto a emissão secundária, podem ser sensivelmente reduzidos pela ação de gases poliatômicos (p.ex.  $\text{CH}_4$ ), conforme discussão a seguir.

### III.7a - "Congelamento" dos Fôtons

Como já foi dito, os elétrons são capazes de ionizar ou excitar os átomos de He (primeiro estado excitado  $\sim 21$  eV). Os fôtons então emitidos liberarão elétrons (efeito fotoelétrico) nas paredes do detetor ou na própria amostra (função trabalho  $\sim 4$  eV). Nesse momento tem-se a primeira interferência das moléculas de  $\text{CH}_4$ , absorvendo os fôtons emitidos pelo He.

Quando uma molécula absorve um fóton ultravioleta e passa a um estado excitado, sua desexcitação se dá por três processos competitivos:

- (i) decomposição;
- (ii) radiação (fluorescência);
- (iii) desativação por colisão.

O tempo de colisão nos detetores proporcionais é da ordem de  $10^{-8}$  seg [19], de modo que o processo (iii) não pode ocorrer num tempo inferior a este. A fluorescência também ocorre em tempos dessa ordem. O processo (i), quando possível, ocorre entre  $10^{-11}$  e  $10^{-13}$  seg [19].

Por outro lado, a foto-decomposição do metano, na região do ultravioleta, é bem conhecida [20]. O espectro de absor-

ção é contínuo na faixa entre 850 e 1450 Å. Como os fótons emitidos pelo He estão nessa faixa, eles são naturalmente absorvidos pelo CH<sub>4</sub>. Esta decomposição vai progressivamente degradando o metano, razão pela qual usa-se o fluxo para providenciar a renovação do gás.

### III.7b - "Congelamento" da Emissão Secundária

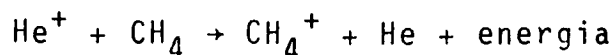
Suponhamos que o gás do detetor seja He puro. Nesse caso, quando um íon está a aproximadamente  $10^{-7}$  cm da parede do detetor, seu campo é tão intenso que ele pode extrair um elétron do metal [19]. O processo de neutralização resulta num átomo excitado com energia da ordem de  $I - \phi$ , sendo  $I$  a sua energia de ionização, e  $\phi$  a função trabalho do metal. Tipicamente, a energia de excitação é da ordem de 10 eV.

Desde o momento da neutralização (com excitação) até o átomo atingir a parede, decorrem aproximadamente  $10^{-12}$  seg. Portanto, o átomo atinge a parede ainda no seu estado excitado, e cede sua energia a um elétron, sempre que  $I > 2\phi$ , condição esta satisfeita pelos gases mais usados (He, Xe, Ar e Kr). Então, se o gás usado fosse, por exemplo, o He puro, teríamos a produção de elétrons pela emissão secundária.

Vejamos agora o que ocorre quando um íon de CH<sub>4</sub> captura um elétron da parede. A sua energia de ionização é 14.5 eV [21], de modo que a energia de excitação resultante da captura do elétron é aproximadamente 10 eV. Conforme discutido na seção anterior, com essa energia a molécula se decompõe em aproximadamente  $10^{-13}$  seg., portanto antes de atingir a parede. Desse modo, reduz-

-se a possibilidade de emissão secundária.

Como o potencial de ionização do He (24.46 eV) é maior do que o do CH<sub>4</sub> (14.5 eV), este neutraliza aquele através da reação



### III.8 - Calibração do Espectrômetro

Antes de qualquer medida o espectrômetro deve ser calibrado para a determinação da escala de velocidades Doppler. Para isso deve-se ter uma amostra cujos parâmetros hiperfinos sejam bem conhecidos. Geralmente usa-se ferro de alta pureza (> 99.99%). No caso de CEMS, a calibração pode ser feita através do espectro de raios-X ou de elétrons, razão pela qual ambos os métodos serão descritos. Além disso, assim procedendo, ilustra-se a obtenção de qualquer espectro em CEMS e em CXMS.

#### III.8a - Espectro de Raios-X (CXMS)

O espectro de raios-X é obtido da mesma forma que os espectros Mössbauer convencionais (raios-γ). Inicialmente, deve-se selecionar a faixa de energia de interesse (~6.3 KeV) através de uma análise de altura de pulsos (PHA). Na Fig. III.6 são apresentados vários espectros PHA. O espectro da fonte (Fig. III.6a) é obtido sem amostra. Observa-se a existência de dois picos, um correspondendo ao raio-X (6.3 KeV) e outro ao raio-γ (14.4KeV). Colocando-se um anteparo de lucite entre a fonte e o detetor obtém-se o espectro da Fig. III.6b, com o desaparecimento do pi-

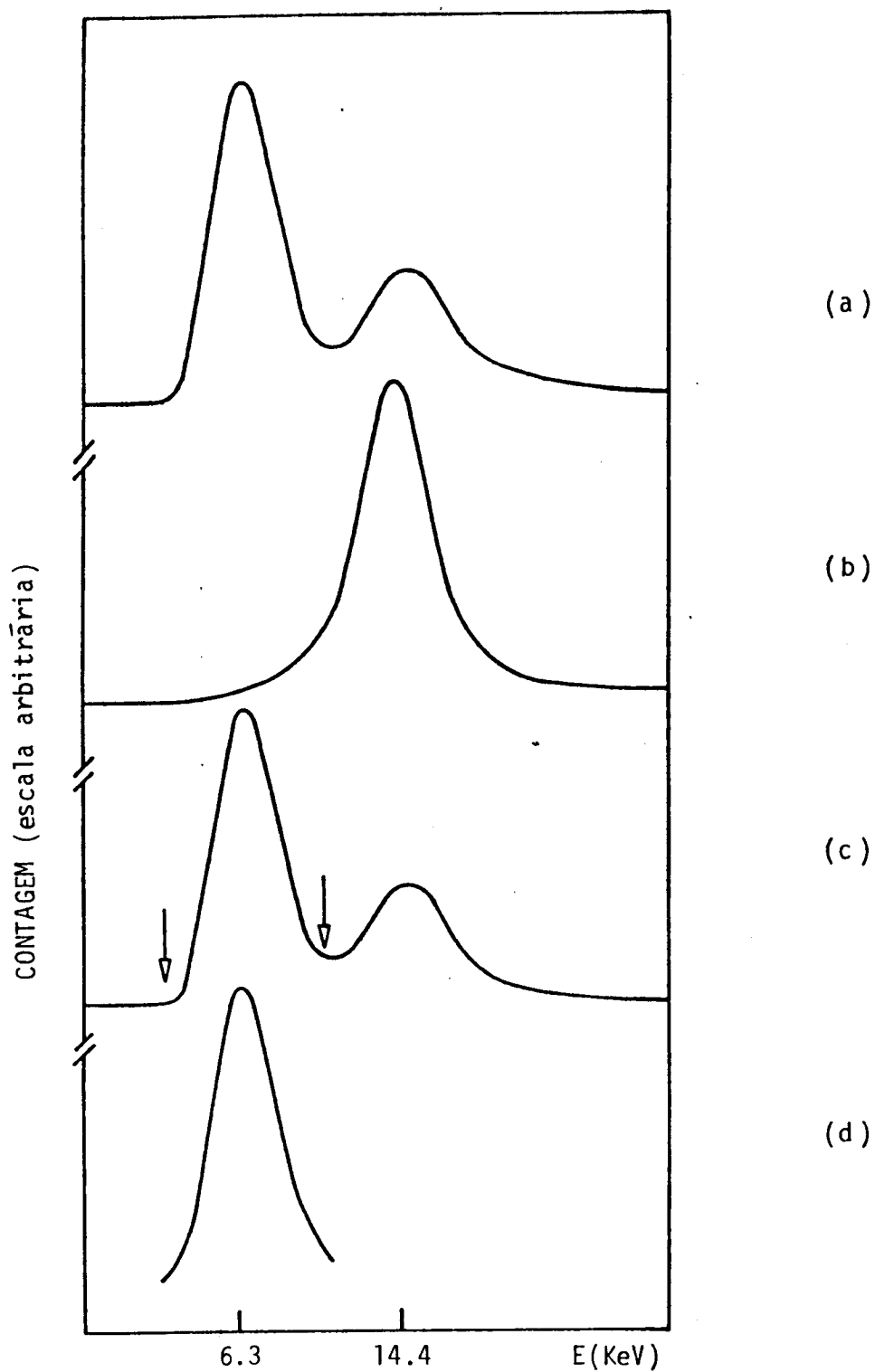


Figura III.6 - Espectros de energia (PHA). (a) Espectro da fonte; (b) eliminação do raio-X da fonte com anteparo de lucite; (c) PHA com amostra; (d) seleção da região de interesse.



co de 6.3 KeV. Para diminuir o ruído este anteparo deve ser usado quando da obtenção do espectro CXMS. O PHA com amostra é apresentado na Fig. III.6c (sem anteparo), onde a região de interesse é indicada pelas setas. Uma janela eletrônica feita com o analisador monocanal limita o espectro à região de interesse, conforme Fig. III.6d.

Feita a seleção de energia, procede-se à escolha da faixa de velocidades da fonte. Para campos da ordem de 330 KOe (Fe metálico) a velocidade deve variar de -6 a +6 mm/s. Um espectro de calibração do Fe metálico com essa faixa de velocidade é apresentado na Fig. III.7a. Para campos da ordem de 550 KOe (óxidos de Fe), a faixa fica entre -12 e +12 mm/s, conforme ilustração da Fig. III.10b. Na Fig. III.7c apresenta-se um espectro do óxido  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $H \approx 500$  KOe) obtido com uma calibração inadequada (i.e., para  $H = 330$  KOe), onde aparecem apenas os picos 2, 3, 4 e 5. O espectro correto é apresentado na Fig. III.7d.

Os parâmetros hiperfinos do Fe metálico são bem conhecidos ( $H = 300$  KOe,  $\Delta E_0 = 0$ ,  $\delta = -0.11$  em relação ao Rh), de modo que o ajuste do seu espectro permite determinar o fator de calibração. Outro aspecto importante numa calibração é verificar a linearidade do equipamento. Para isso, observa-se a separação entre os picos do ferro. A linearidade ocorre quando  $L_2 - L_1 = L_3 - L_2 = L_4 - L_3 = L_5 - L_4 = L_6 - L_5$ , conforme fig. III.7a.

### III.8b - Espectro de Elétrons (CEMS)

O procedimento básico é o mesmo descrito na seção anterior. Na Fig. III.8 apresentamos um espectro PHA sem amostra

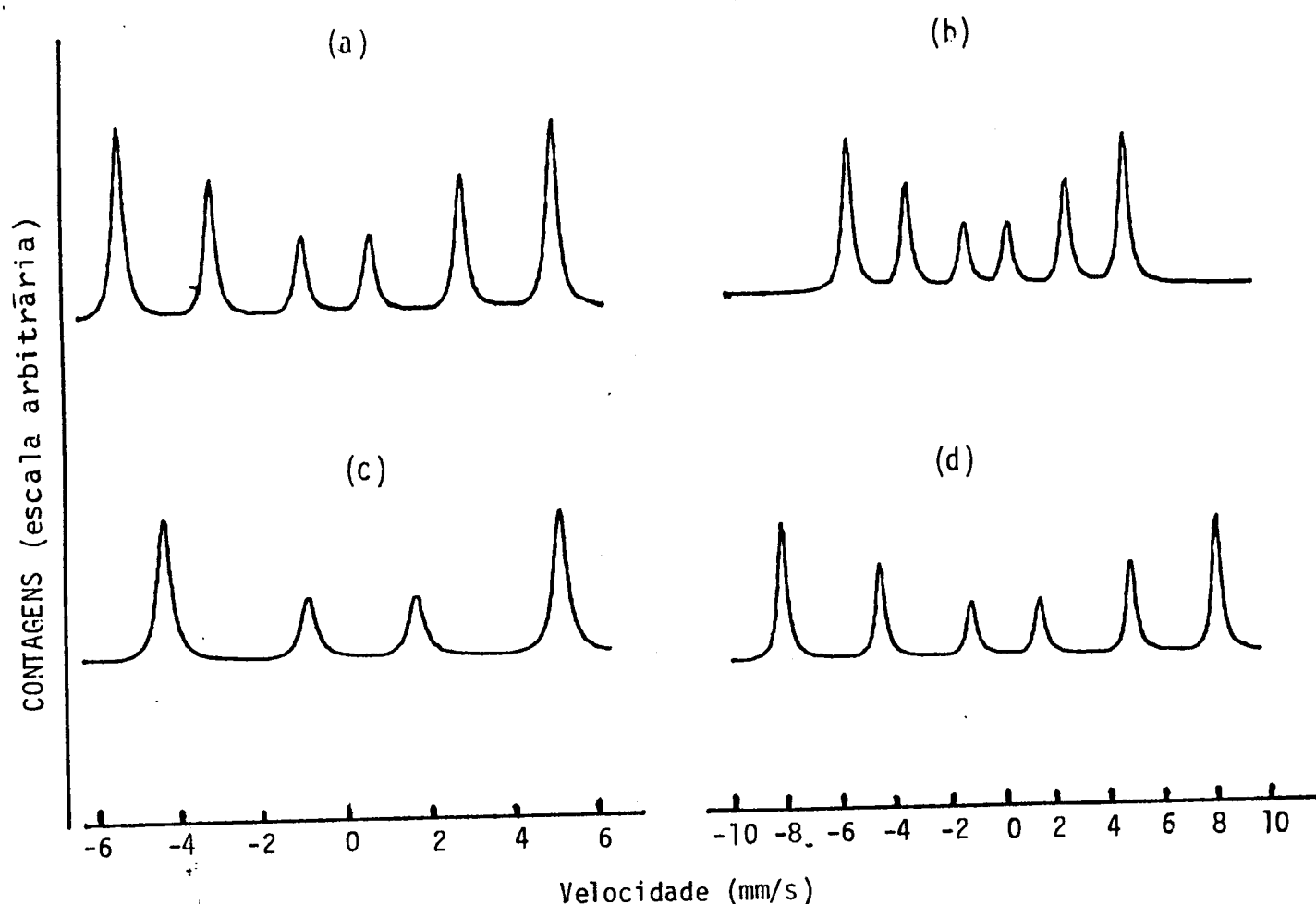


Figura III.7 - Espectros CXMS de: (a) ferro metálico com calibração para  $H = 330$  K0e; (b) idem, com calibração para 550 K0e; (c)  $Fe_2O_3$  na calibração de 330 K0e; (d) idem, na calibração de 550 K0e.

(Fig. III.8a) e com amostra (Fig. III.8b). A seleção de energia é feita comparando-se as Figs. III.8a e III.8b, conforme indicamos com as setas.

Feito o PHA, o procedimento para calibração é inteiramente análogo ao caso anterior, razão pela qual não apresentamos ilustrações adicionais. Nos Capítulos IV e V são apresentados vários espectros CEMS.

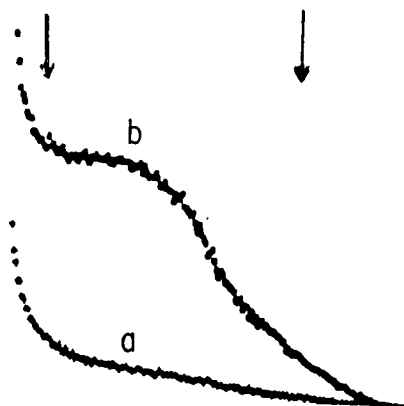


Figura III.8 - PHA de elétrons, sem amostra (a), e com amostra (b). As setas indicam a região de interesse.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FRAUENFELDER, H. The Mössbauer effect. New York, W.A. Benjamin, 1962.
2. MALMFORS, K.G. & MÖSSBAUER, R. In: SIEGBAHN, K. ed. Alpha-, Beta- and Gamma-ray spectroscopy. Amsterdam North-Holland, 1978. v. 1. p. 1281-1312.
3. MÖSSBAUER, R.L. Science, 137:731-8, 1962.
4. WERTHEIM, G.K. Mössbauer effect: principles and applications. New York, Academic Press, 1964.
5. GIBB, T.C. Principles of Mössbauer spectroscopy. New York, John Wiley, 1976.
6. GÜTLICH, P.; LINK, R.; TRAUTWEIN, A. Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry. New York, Springer-Verlag, 1978.
7. LIPKIN, H.J. Ann.Phys., 9:332- , 1960.
8. GOLDANSKII, V.I. & MAKAROV, E.F. In: GOLDANSKII, V.I. & HERBER, R.H. eds. Chemical applications of Mössbauer spectroscopy. New York, Academic Press, 1968. p.1-113.
9. DE BENEDETTI, S.; BARROS, F.S.; HOY, G.R. Annual Review of Nuclear Science. 16:31-88, 1966.
10. BANCROFT, G.M. Mössbauer spectroscopy. London, McGraw Hill, 1973.
11. KUNRATH, J.I. Métodos Físicos em Química Analítica. Um estudo da aplicação do Efeito Mössbauer, Termogravimetria e Difractometria à análise de produtos de termodecomposição. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1976. Tese de Livre-Docência.

12. da CUNHA, J.B.M. Estudo de Interações Hiperfinas nos Compostos  $(Co_{1-x}Fe_x)CO_3$  por Espectroscopia Mössbauer do  $^{57}Fe$ . Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1976. Dissertação de Mestrado.
13. SILVA, M.T.X. Aplicação do Efeito Mössbauer à Análise de Amostras de Basalto. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1977. Dissertação de Mestrado.
14. SHIRLEY, D.A. In: GOLDANSKII, V.I. & HERBER, R.H. eds. Chemical applications of Mössbauer spectroscopy. New York, Academic Press, 1968. p. 504-23.
15. SLICHTER, C.P. Principles of magnetic resonance. New York, Harper & Row, 1963.
16. RAMSEY, N.F. Nuclear Moments. New York, Wiley, 1953.
17. STEVENS, J.G. & STEVENS, V.E. Mössbauer effect data index. New York, Plenum Press, 1974. p.23.
18. TRICKER, M.J. In: STEVENS, J.G. & SHENOY, G.K. eds. Mössbauer spectroscopy and its chemical applications. Washington, American Chemical Society, 1981. p.63-100.
19. KORFF, S.A. & PRESENT, R.D. Phys. Rev., 65:274-82, 1944.
20. WILKINSON, P.G. & JOHNSTON, H.L. J.Chem.Phys., 18:190-3, 1950.
21. KORFF, S.A. Electron and nuclear counters. New York, D.Van Nostrand, 1955.

## IV - COMPOSIÇÃO E EVOLUÇÃO TÉRMICA DA SUPERFÍCIE DE AÇOS IMPLANTADOS COM NITROGÊNIO

### IV.1 - Introdução

O conhecimento das composições superficiais de aços implantados com nitrogênio, bem como dos seus comportamentos térmicos, é uma das primeiras etapas na direção do entendimento dos mecanismos responsáveis pela melhoria das suas propriedades mecânicas e tribológicas.

Os nossos resultados (Apêndices IV.a, IV.b e IV.c) sugerem que a implantação de nitrogênio em aços carbono provoca a precipitação de carbonitretos de ferro. Portanto, o conhecimento dos sistemas Fe-C, Fe-N e Fe-N-C é indispensável para a compreensão dos resultados aqui obtidos. No que segue apresenta-se uma revisão desses sistemas, a partir de vários trabalhos disponíveis na literatura.

### IV.2 - Austenita e Martensita de Carbono

Como se sabe, o ferro possui duas estruturas cristalográficas: cúbica de corpo centrado (bcc) ( $T < 900^{\circ}\text{C}$ , fase  $\alpha$ ,  $T > 1400^{\circ}\text{C}$ , fase  $\delta$ ) e cúbica de face centrada, (fcc) fase  $\gamma$  ( $900 < T < 1400^{\circ}\text{C}$ ). A solução sólida de carbono (ou nitrogênio) na fase  $\gamma$  denomina-se austenita. Os átomos de C ocupam sítios octaédricos (Fig.IV.1a), e tendem a separar-se em consequência de dois fatores: interação Coulombiana soluto-soluto e distorção da rede pela presença do soluto [1]. Convém lembrar neste caso que o sítio octaédrico na fase fcc pode acomodar, sem distorção, um átomo com raio covalen

te da ordem de  $0.52 \text{ \AA}$ , enquanto o carbono tem raio de aproximadamente  $0.8 \text{ \AA}$ . A solubilidade máxima de C na fase  $\gamma$  é 2% em peso (8.67 at.%C). O resfriamento lento transforma a austenita em ferro  $\alpha$  com precipitados de cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). Esta decomposição será inibida se o resfriamento for suficientemente rápido. Neste caso, parte da austenita transforma-se em martensita (solubilidade máxima  $\sim 0.02 \text{ \%C}$ , em peso), e parte é retida. A martensita, ou fase  $\alpha'$ , é uma solução sólida de C (ou N) em ferro  $\alpha$  (bcc), que se transforma numa estrutura tetragonal de corpo centrado (bct).

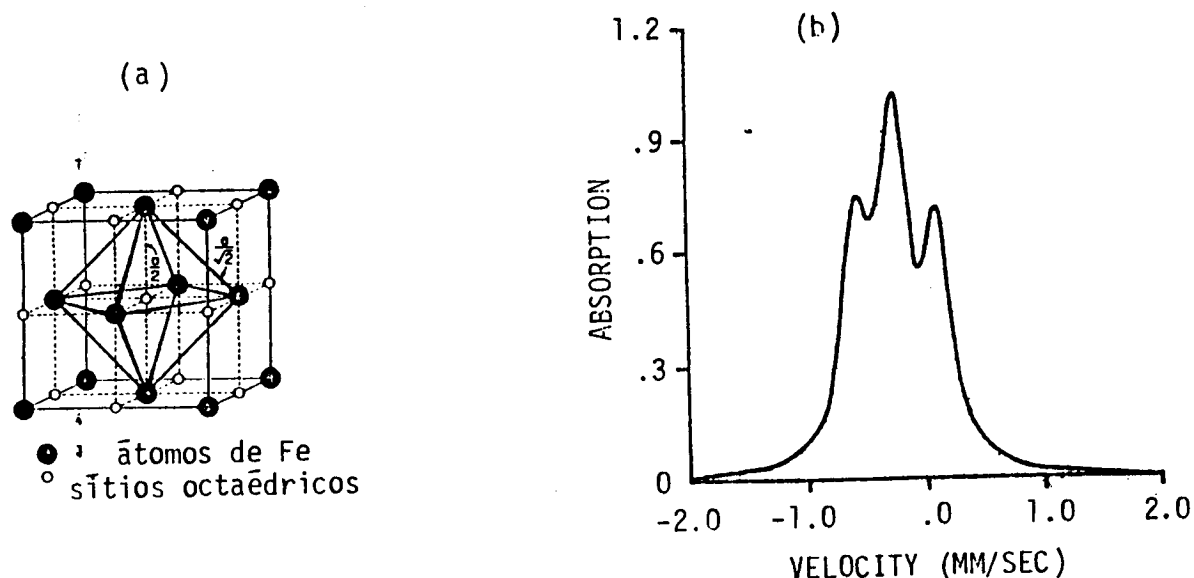


Figura IV.1 - Sítio octaédrico (a), e espectro Mössbauer (b) da austenita Fe-1.86 %C (em peso). [1]

Vários pesquisadores desenvolveram estudos Mössbauer da austenita [1-5]. Na Fig. IV.1b apresenta-se um espectro típico [1]. O singlete ( $\delta \approx -0.1 \text{ mm/s}$ ) é atribuído aos átomos de Fe que não têm C na sua vizinhança, enquanto os átomos de Fe vizinhos a um C são os responsáveis pelo dubleto ( $\Delta E_Q \approx 0.6 \text{ mm/s}$ ,  $\delta = -0.06 \text{ mm/s}$ ). Esta interação quadrupolar resulta de uma distorção local da simetria cúbica pela presença dos átomos de C. Na tabe-

la IV.1 são apresentados os parâmetros hiperfinos da austenita e da martensita, obtidos por diversos autores.

Fase	Sítio	T(°K)	H (KOe)	$E_Q$ (mm/s)	$\delta$ (mm/s)	%	Ref.
$\gamma$ -1.86	Fe <sub>0</sub>	300	-	-	-0.10	49	1
	Fe <sub>1</sub>		-	0.63	-0.06	51	
$\gamma$ -1.88	Fe <sub>0</sub>	300	-	-	-0.08	-	2
	Fe <sub>1</sub>		-	0.62	0.05	-	
$\gamma$ -0.36 <sup>†</sup>	Fe <sub>0</sub>	300	-	-	-0.08	90	7
	Fe <sub>1</sub>		-	0.58	-0.01	10	
$\alpha'$ -1.86	Fe <sub>0</sub>	80	361	-	0.19	48	1
	Fe <sub>1</sub>		331	-0.04	0.27	35	
	Fe <sub>2</sub>		279	-0.15	0.28	17	
$\alpha'$ -1.86	Fe <sub>0</sub>	80	364	0.03	0.06	-	3
	Fe <sub>1</sub>		280	0.17	-0.05	-	
	Fe <sub>2</sub>		334	-	0.15	-	
$\alpha'$ -0.13	Fe <sub>0</sub>	300	334	-0.01	0.01	51	7
	Fe <sub>1</sub>		306	-	-	40	
	Fe <sub>2</sub>		278	-0.02	-	9	

Tabela IV.1 - Parâmetros hiperfinos da austenita ( $\gamma$ ) e da martensita ( $\alpha'$ ) de carbono. Deslocamento isomérico,  $\delta$ , em relação ao Fe metálico. Os números ao lado da fase são as concentrações de C (em peso %). T(°K) é a temperatura da medida.



O parâmetro de rede da austenita varia com a concentração de C, conforme a relação [6]

$$a(\text{Å}) = 3.548 + 0.044 C (\%C \text{ em peso}) \quad (\text{IV.1})$$

A transformação da austenita em martensita se dá através de um mecanismo de deslizamento de planos, proposto por Kurdjumov e Sachs [4-6], que estabeleceram as seguintes relações entre as redes  $\gamma$  e  $\alpha'$ ,

$$(111)_\gamma // (101)_{\alpha'} \quad (\text{IV.2a})$$

$$[\bar{1}01]_\gamma // [111]_{\alpha'} \quad (\text{IV.2b})$$

cujas validades podem ser verificadas observando-se a Fig. IV.2a.

Apesar de o sítio tetraédrico da martensita (Fig. IV.2b) ser maior do que o octaédrico (Fig. IV.2c), é este o preferido pelo carbono. A razão para esta aparente anomalia está relacionada com as propriedades elásticas da rede bcc. Os dois átomos de Fe que ficam abaixo e acima do intersticial podem ser afastados mais facilmente do que os quatro vizinhos do sítio tetraédrico (Fig. IV.2b). Desse modo, a estrutura da martensita passa a ser bct. Entretanto, a possibilidade de alguns átomos de C ocuparem sítios tetraédricos ainda está sendo pesquisada [6-8].

Do mesmo modo como na austenita, os parâmetros de rede da martensita variam com a concentração de carbono, de acordo com as relações [6]

$$c(\text{Å}) = 2.861 + 0.0116 C (\%C \text{ em peso}) \quad (\text{IV.3a})$$

$$a(\text{Å}) = 2.861 + 0.013 C (\%C \text{ em peso}) \quad (\text{IV.3b})$$

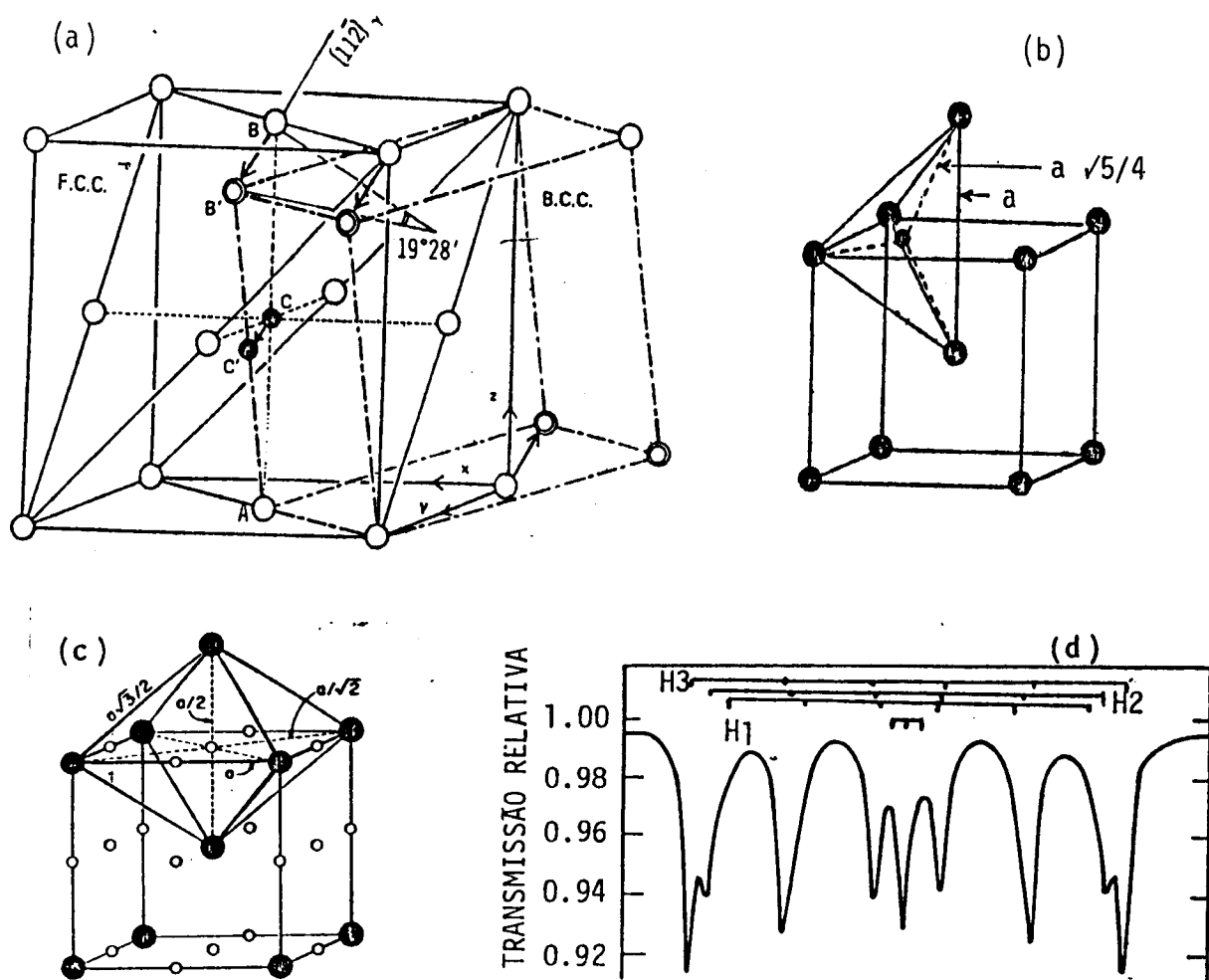


Figura IV.2 - (a) Mecanismo de Kurdjumov-Sachs para transformação da austenita em martensita; (b) sítio tetraédrico na martensita; (c) sítio octaédrico; (d) espectro Mössbauer da martensita, mostrando na parte central a componente devida à austenita retida [7].

Praticamente todos os pesquisadores que se dedicaram ao estudo da austenita por espectroscopia Mössbauer, também estudaram a martensita [1-8]. De um modo geral, os espectros obtidos apresentam três componentes (Fig. IV.2d), atribuídas aos átomos de ferro  $Fe_0$ , afastados de qualquer átomo de carbono,  $Fe_1$ , com um C como primeiro vizinho, e  $Fe_2$ , com um C como segundo vizinho [1-3] (Fig. IV.2c). Os parâmetros hiperfinos da martensita obtidos por alguns pesquisadores, são apresentados na tabela IV.1.

Têmpera de martensitas de alto teor de carbono ( $>0.7\%$  C, em peso) apresenta os seguintes resultados [9]:

- (i)  $80 - 200^{\circ}\text{C}$ , precipitação de carbeto  $\epsilon$ ;
- (ii)  $200 - 300^{\circ}\text{C}$ , decomposição da austenita retida;
- (iii)  $300 - 400^{\circ}\text{C}$ , precipitação de carbeto  $\chi$  ou cementita,  $\theta$ .

Por outro lado, nas martensitas de baixo teor de carbono ( $< 0.2\%$  C, em peso), aproximadamente 90% dos intersticiais são segregados nas dislocações [9], de modo que têmpera abaixo de  $150^{\circ}\text{C}$  aumenta esta segregação. Somente acima de  $250^{\circ}\text{C}$  é que se observa a precipitação do carbeto  $\chi$  ou da cementita.

#### IV.3 - Carbetos de Ferro

O principal carbeto de ferro é a cementita,  $\text{Fe}_3\text{C}$ , obtida através do resfriamento lento da austenita ou da têmpera da martensita. O composto apresenta estrutura ortorrômbica ( $a=4.526$ ,  $b=5.087$  e  $c=6.744$  Å) [9], é ferromagnético ( $T_c = 215^{\circ}\text{C}$ ), e os átomos de Fe estão localizados em dois sítios cujas características são apresentadas na tabela IV.2.

Cada átomo de C é rodeado por 6 Fe, conforme a Fig. IV.3a. Além disso, os átomos de Fe estão dispostos segundo uma estrutura que pode ser considerada como uma hexagonal distorcida (Fig. IV.3b), explicando assim a facilidade com que os carbeto  $\epsilon$  se transformam na cementita. Os espectros Mössbauer abaixo e acima da temperatura de Curie são apresentados nas Figs. IV.3c e IV.3d (parâmetros hiperfinos na tabela IV.3).

Sítio	Átomos vizinhos	Distância ao Fe (Å)
Fe I	12 Fe	2.62
	2 C	1.85
Fe II	11 Fe	2.58
	1 C	2.06
	1 C	2.14
	1 C	2.26

Tabela IV.2 - Vizinhança dos sítios do Fe na cementita [10-11].

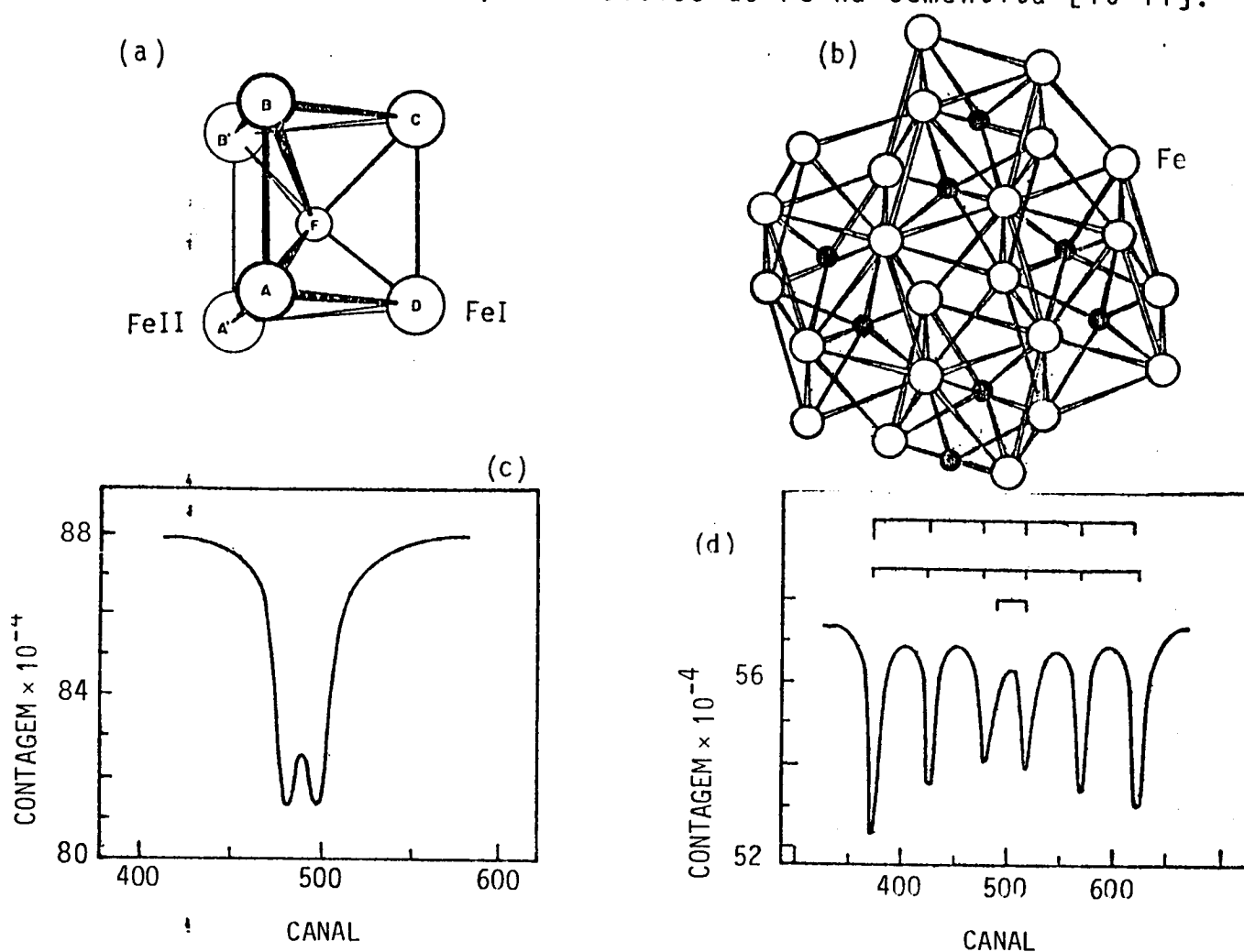


Figura IV.3 - Sítio do C (a) e arranjo dos átomos de Fe (b) na estrutura da cementita. Espectros Mössbauer da cementita, acima e abaixo da temperatura de Curie (c e d, respectivamente). [12]  $T_c = 490^{\circ}\text{K}$

Os carbeto  $\epsilon$  cristalizam-se na estrutura hexagonal, com estequiometria variando de  $\text{Fe}_2\text{C}$  a aproximadamente  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Não é do nosso conhecimento qualquer medida direta dos seus parâmetros de rede, mas partindo do fato de que não há mudança estrutural quando se substitue 50% dos átomos de N por C no nitreto  $\epsilon$ - $\text{Fe}_3\text{N}$  [13], supõe-se que os carbeto  $\epsilon$  têm os mesmos parâmetros dos nitretos  $\epsilon$ , isto é,  $a \cong 2.7 \text{ \AA}$  e  $c \cong 4.4 \text{ \AA}$ . Existem dois sítios para o Fe: Fe I com 2 C vizinhos e Fe II com 3 C vizinhos [14].

O composto é ferromagnético mas sua temperatura de Curie depende da forma como ele é obtido. Uma amostra obtida a partir da tempera ( $300^\circ\text{C}$ , 2h) da liga Fe-0.38%C, 1.33%Si, 1.13% Mn (em peso), apresentou  $T_c = 250^\circ\text{C}$  [15]. Por outro lado, para amostras obtidas a partir da liga Fe-0.7%C, 0.62%Mn, 0.2%Si, 0.1%Cr (em peso), temperada por 1 h,  $T_c$  variou de 130 a  $140^\circ\text{C}$ , quando a temperatura de tratamento variou de 300 a  $700^\circ\text{C}$ . Estes valores diferem bastante do resultado mais aceitável, i.e.,  $T_c = 370^\circ\text{C}$ . De qualquer forma, não tem sentido falar em temperatura de Curie para o carbeto  $\epsilon$  puro, pois ele se transforma na cemen-tita ou no carbeto  $\chi$ , a temperaturas da ordem de  $300^\circ\text{C}$ . A função dos elementos de liga (Si e Mn) nos experimentos acima mencionados é estabilizar a fase  $\epsilon$ .

Outra característica interessante dos carbeto  $\epsilon$  é a existência de superparamagnetismo, devido às pequenas partículas resultantes do processo de extração. O efeito do tamanho das partículas é ilustrado nas Figs. IV.4a e IV.4b (parâmetros hiperfinos na tabela IV.3).

O carbeto  $\chi$ - $\text{Fe}_5\text{C}_2$  tem estrutura monoclínica ( $a=11.563$

$b=4.573$ ,  $c=5.060 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 97^\circ$ ), com  $T_c = 250^\circ\text{C}$  [6,9]. Pode ser obtido através da reação do monóxido de carbono com nitretos  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  e  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ , ou pela precipitação em aços envelhecidos acima de  $300^\circ\text{C}$  [13]. Apresenta três sítios para o Fe (Fe I, Fe II e Fe III), na proporção 2:2:1. Transforma-se na cementita acima de  $450^\circ\text{C}$ . Na Fig. IV.4c apresentamos um espectro do carbeto  $\chi$ , cujos parâmetros hiperfinos encontram-se na tabela IV.3.

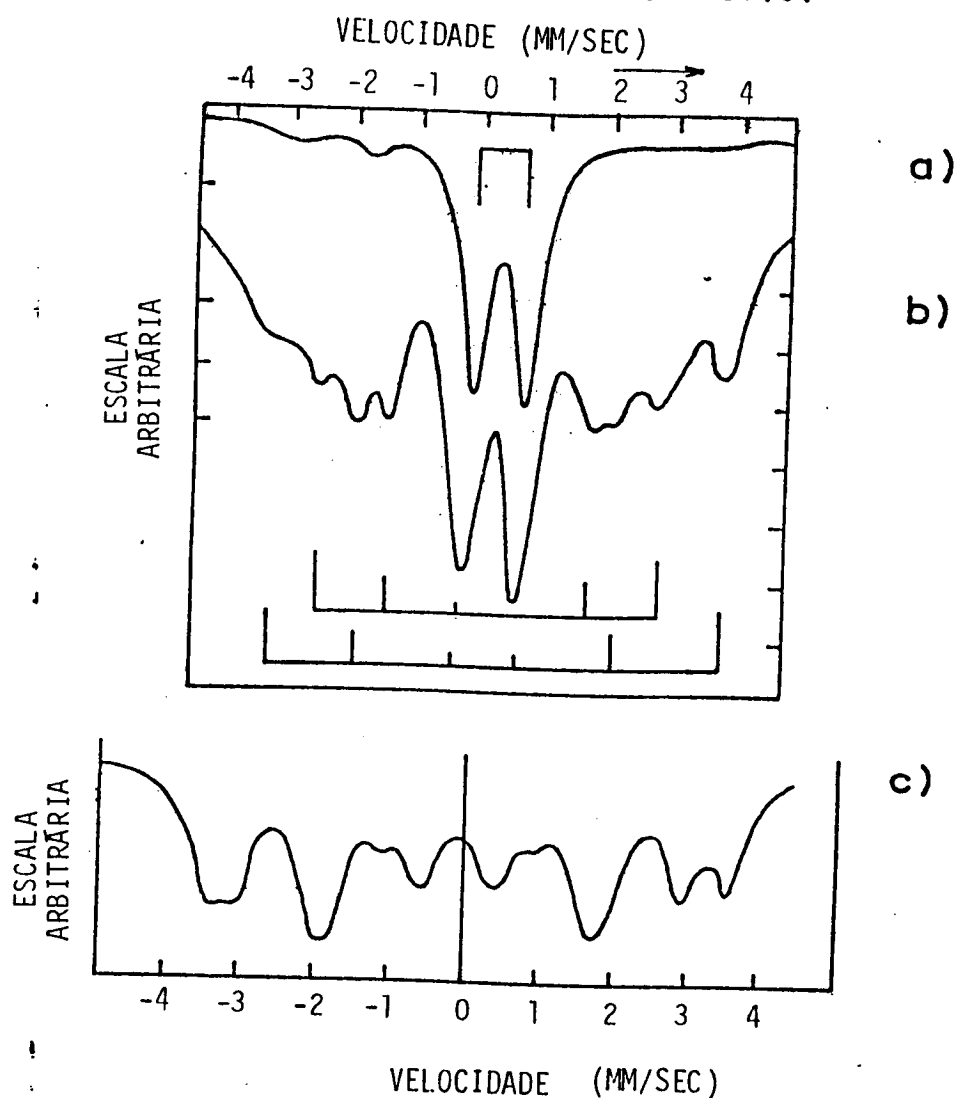


Figura IV.4 - Espectro de  $\text{Fe}_2\text{C}$  para amostras com partículas muito pequenas ( $< 100 \text{ \AA}$ ) (a), ou com uma distribuição homogênea ( $100\text{-}1000 \text{ \AA}$ ) (b). [14] (c) Espectro do carbeto  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  [11].

Carbeto	Sítio	T(°K)	H (kOe)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\delta$ (mm/s)	%	Ref.
$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> C		300	-	0.76	0.36	-	14
	FeI		230	0.10	0.24	-	
	FeII		174	-	0.22	-	
			162	-	0.18		15
			240	0.03	-		3
$\chi$ -Fe <sub>5</sub> C <sub>2</sub>		300	179	-	0.28		15
	FeI		222	-	0.35	40	11
	FeII		184	-	0.30	40	
	FeIII		110	-	0.30	20	
$\theta$ -Fe <sub>3</sub> C	FeI	300	207	-0.58	0.17	66	12
	FeII		205	0.32	0.17	34	
	FeI	523	-	-0.58	-0.08	66	
	FeII		-	0.32	-	34	
		300	208	-	0.29		11
			179	0.04	0.19		15

Tabela IV.3 - Parâmetros hiperfinos de alguns carbeto de ferro. Deslocamento isomérico,  $\delta$ , em relação ao Fe metálico. T(°K) é a temperatura da medida.

#### IV.4 - Austenita e Martensita de Nitrogênio

Os sistemas Fe-N e Fe-C são bastante semelhantes. Quase todas as fases existentes nos dois sistemas são isomorfas, e suas propriedades apresentam pequenas diferenças. Com relação à austenita e à martensita, a semelhança é ainda maior. Inclusive a variação dos parâmetros de rede com a concentração de intersticiais (C ou N) é a mesma (Eqs. IV.1, IV.3a e IV.3b) [17]. Assim, na apresentação do sistema Fe-N só comentaremos suas características exclusivas.

A solubilidade máxima do N na austenita é 2.8% em peso

(10 at.%; Fig. IV.5a, a  $650^{\circ}\text{C}$ ), sendo, portanto, maior do que a do carbono. Este resultado é uma consequência da diferença de diâmetro atômico, pois  $r_{\text{N}} \cong 0.74 \text{ \AA}$ , e  $r_{\text{C}} = 0.80 \text{ \AA}$ .

O espectro Mössbauer típico da austenita é apresentado na Fig. IV.5b (parâmetros hiperfinos na tabela IV.4). Segundo DeCristofaro e Kaplow [1], as diferenças entre a austenita de N e a de C são:

(i) A perturbação da camada eletrônica de um átomo de Fe pela presença de um intersticial é maior no caso do C do que no caso do N. Isto explica o fato de que  $\Delta E_{\text{Q}}$  é maior na austenita Fe-C do que na Fe-N (tabelas IV.1 e IV.4).

(ii) A densidade de elétrons  $s$  no núcleo do ferro diminui quando se substitui C por N. Isto significa que  $\delta$  é menor na austenita Fe-C do que na Fe-N. É provável que este efeito seja devido às diferenças na interação Fe-C e Fe-N. Átomos de C contribuem com elétrons para a banda 4s do Fe, enquanto N contribui para a banda 3d. O efeito do acréscimo na banda 4s seria menor do que o efeito de blindagem da banda 3d.

(iii) Os átomos de N distribuem-se aleatoriamente, ao contrário dos átomos de C, que tendem a se afastar.

A austenita de N transforma-se na martensita através do mesmo mecanismo descrito anteriormente para o caso do C, e a solubilidade máxima do N na martensita é 0.1% (0.4 at%), a  $590^{\circ}\text{C}$ .

Um espectro típico é apresentado na Fig. IV.5c (parâmetros hiperfinos na tabela IV.4). Este espectro foi ajustado com três componentes, atribuídas aos átomos de Fe com N como primeiro, segundo e terceiro vizinho [18].



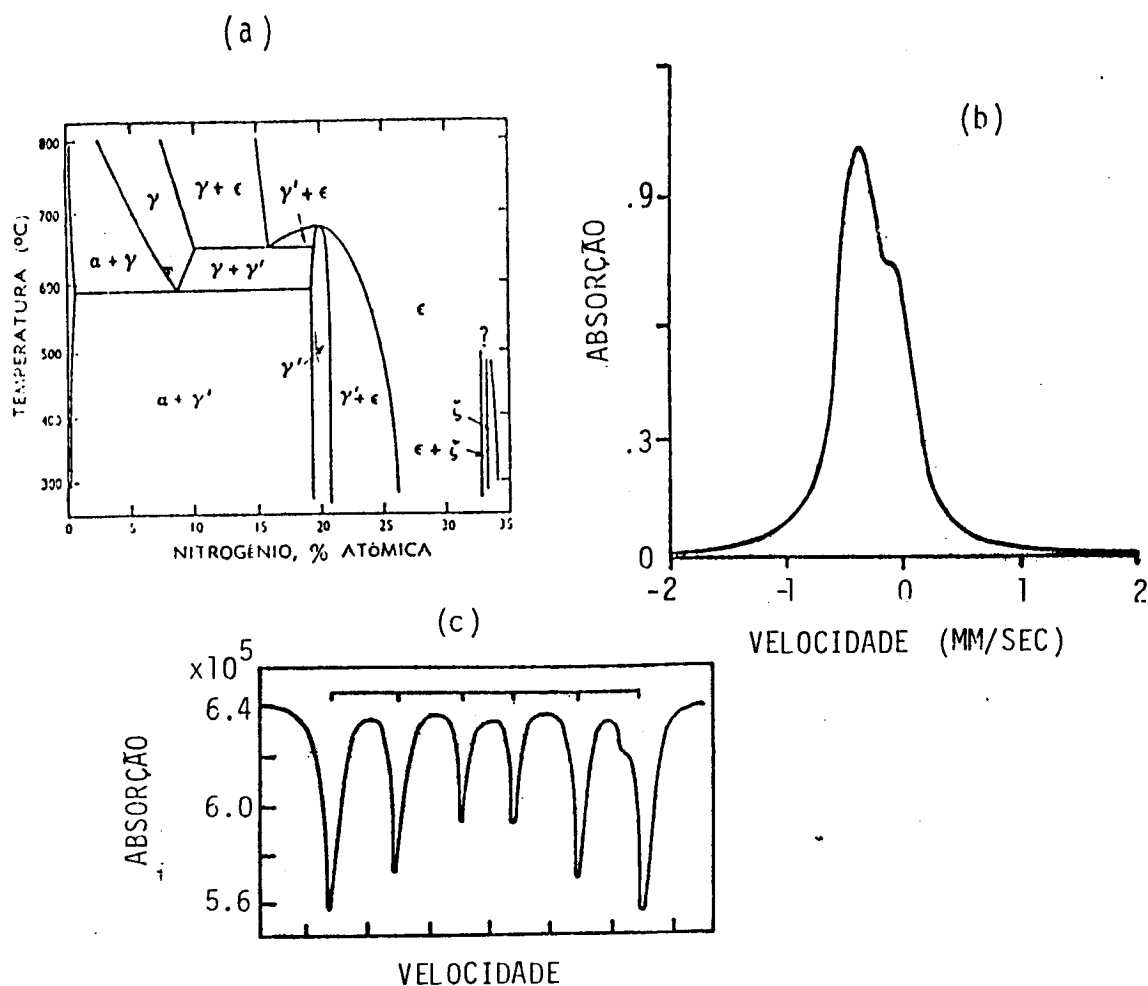


Figura IV.5 - (a) Diagrama de fase do sistema Fe-N [10]; (b) espectro da austenita Fe-2.34 %N em peso [1]; (c) espectro da martensita Fe-1.05 %N em peso [18].

#### IV.5 - Nitretos de Ferro

A têmpera da martensita Fe-N, a 120°C, resulta na precipitação do nitreto  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. O composto é considerado como uma martensita, na qual os intersticiais estão completamente ordenados (Fig. IV.6a). Análise de raio-X [19] mostrou que a célula unitária é constituída de oito células da fase bct, conforme Fig. IV.6a. É fácil ver que a estrutura apresentada na Fig. IV.6a também pode ser considerada como uma fcc distorcida, conforme Fig. IV.6b. Visto

que o nitreto  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  tem estrutura fcc (Fig. IV.6c), conclue-se que  $\alpha''$  é uma fase de transição entre a martensita e  $\text{Fe}_4\text{N}$ . Assim, no primeiro estágio da têmpera ocorre a ordenação por difusão dos intersticiais. Em seguida, os átomos de N passam a ocupar os sítios vazios nas células fcc, formando o  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$ .

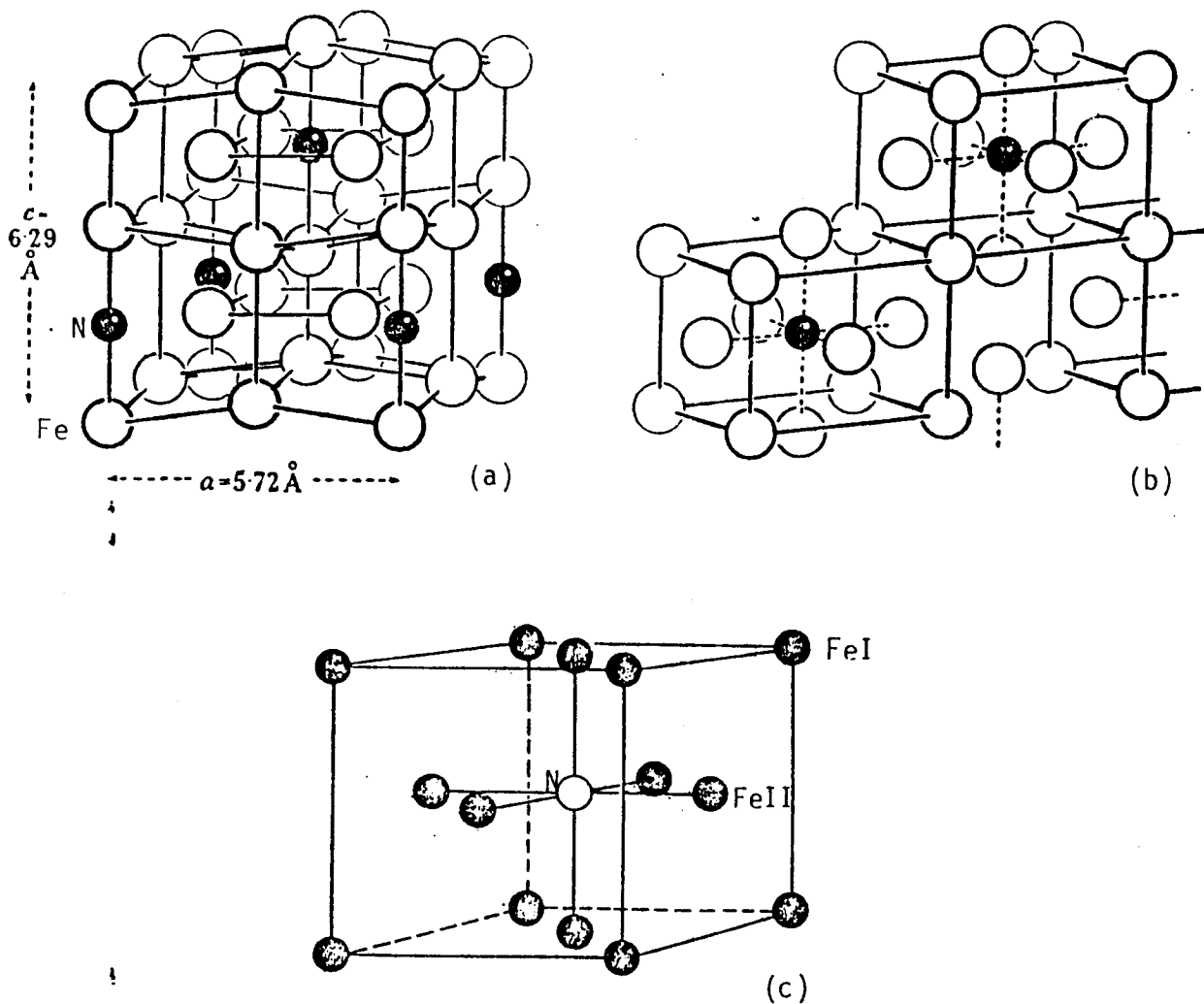


Figura IV.6 - Estrutura do nitreto  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  [19]; (b) idem, sob a forma de uma fcc distorcida [19]; (c)  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$ .

As decomposições das martensitas Fe-N e Fe-C são, portanto, inteiramente análogas. Em ambas existe uma fase de transição ( $\alpha''$  e  $\epsilon$ , respectivamente), com estruturas intermediárias entre as fases iniciais ( $\alpha'$ ) e finais ( $\gamma'$  e  $\theta$ , respectivamente).

Na Fig. IV.7a apresenta-se o espectro da martensita Fe-2.83% N (em peso) recôzida por 24h a 100°C, onde se destacam as componentes do nitreto  $\alpha''$  (parâmetros hiperfinos na tabela IV.5).

Fase	Sítio	T(°K)	H (K0e)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\delta$ (mm/s)	%	Ref.
γ-2.34	Fe <sub>0</sub>	300	-	-	-0.16	55	1
	Fe <sub>1</sub>		-	0.29	0.05	45	
γ-2.75	Fe <sub>0</sub>	300	-	-	-0.10	42	26
	Fe <sub>1</sub>		-	0.25	0.15	58	
α'-2.50		77	343	0.02	0.04	35	
			369	0.05	0.19	17	
			335	0.09	0.39	29	
			296	0.03	0.15	19	
α'-2.83	Fe <sub>1</sub>	77	316	-0.32	0.12	22	1
	Fe <sub>2</sub>		346	0.12	0.11	31	
	Fe <sub>3</sub>		370	-	0.17	30	
	Fe <sub>0</sub>		340	-	-	17	
α'-1.05	Fe <sub>1</sub>	78	314	-0.12	-0.01	-	18
	Fe <sub>2</sub>		356	0.01	0.01		
	Fe <sub>3</sub>		348	0.02	0.08		

Tabela IV.4 - Parâmetros hiperfinos da austenita e da martensita Fe-N. O número que segue a indicação da fase corresponde à concentração de N, em peso %. Deslocamento isomérico,  $\delta$ , em relação ao Fe metálico. T(°K) é a temperatura da medida  $\gamma$  refere-se à austenita e  $\alpha'$  à martensita.

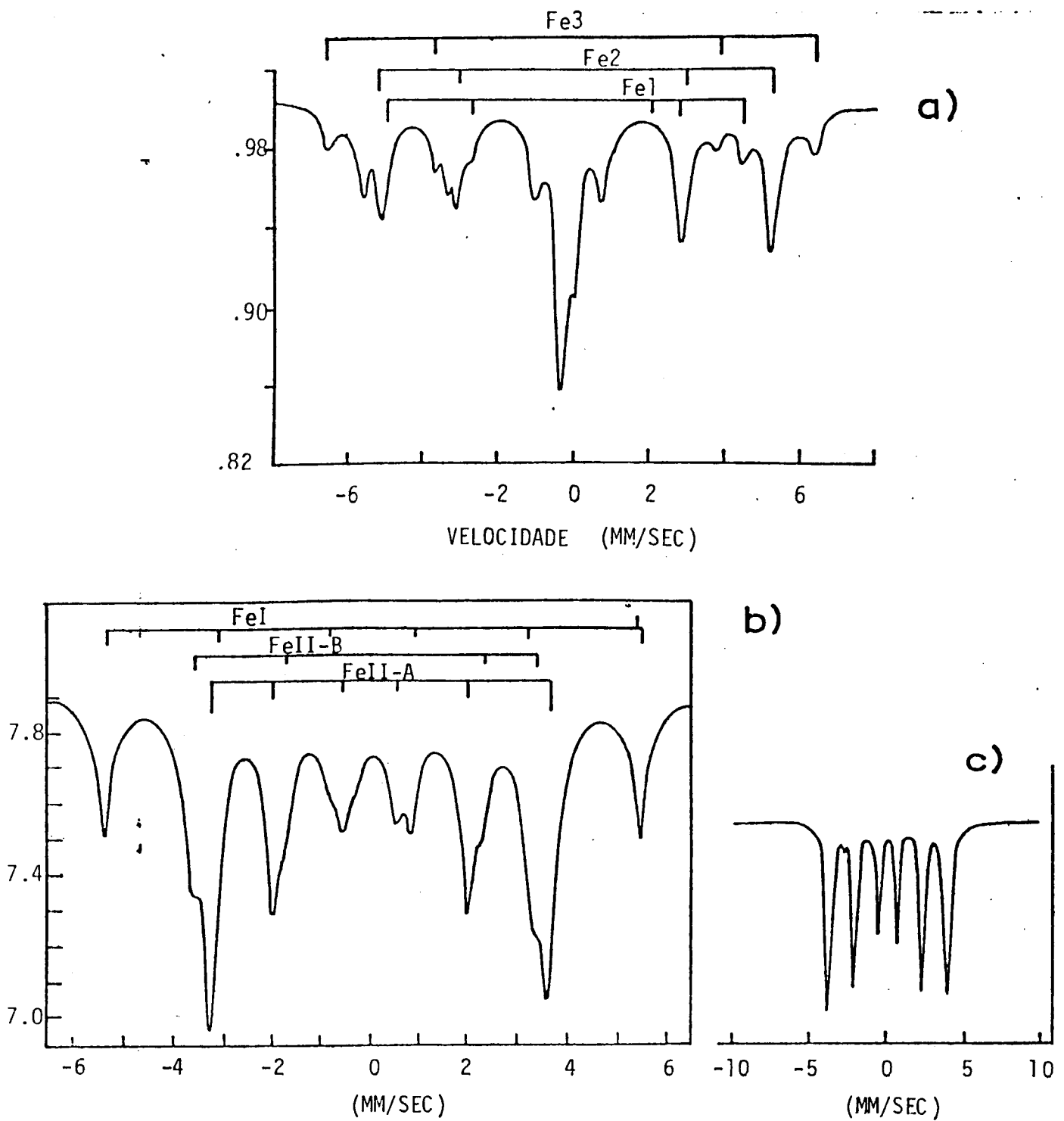


Figura IV.7 - (a) Espectro da martensita Fe-2.83% N (em peso) recozida por 24h a 100<sup>o</sup>C, destacando-se as componentes atribuídas ao nitreto  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> [23]; (b)  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N [20]; (c)  $\epsilon$ -Fe<sub>3.2</sub>N [24].

Nitreto	Sítio	T(°K)	H (K0e)	E <sub>Q</sub> (mm/s)	δ (mm/s)	%	Ref.	
α"-Fe <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	Fe <sub>1</sub>	78	302	-0.15	0.05	-	18	
	Fe <sub>2</sub>		418	-0.08	0.18			
	Fe <sub>3</sub>		325	0.10	0.18			
	γ'-Fe <sub>4</sub> N	Fe <sub>1</sub>	300	288	-0.17	0.08	25	1
		Fe <sub>2</sub>		314	0.09	0.17	50	
		Fe <sub>3</sub>		399	-0.09	0.14	25	
γ'-Fe <sub>4</sub> N		FeI	300	340	-	0.24	25	20
		FeII-A		215	0.22	0.30	50	
		FeII-B		219	-0.43	0.32	25	
	γ'-Fe <sub>4</sub> N	FeI	300	345	-	0.30	25	21
		FeII		215	-	0.45	75	
		FeI	77	370	0.02	0.36	25	
ε-Fe <sub>3.2</sub> N	FeII-A	295	235	0.12	0.41	50	24	
	FeII-B		234	-0.25	0.40	25		
	Fe(1)		298	-	0.24	12		
ε-Fe <sub>3.2</sub> N	Fe(2)	295	238	-	0.33	88	24	
	Fe(2)		238	-	0.33	88		
ζ-Fe <sub>2</sub> N		300	-	0.26	0.40		25	
ζ-Fe <sub>2</sub> N		300	-	0.27	0.42			

Tabela IV.5 - Parâmetros hiperfinos de alguns nitretos de ferro. Deslocamento isomérico,  $\delta$ , em relação ao Fe metálico. T(°K) é a temperatura da medida.

O nitreto fcc,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, é estável abaixo de 680°C, com T<sub>c</sub> = 490°C. Os átomos de nitrogênio ocupam o centro do cubo (sítio octaédrico, Fig. IV.6c) determinando a existência de dois sítios para o Fe: FeI (cantos do cubo), tendo como vizinhos 12 átomos de Fe distantes 2.96 Å, e FeII (faces do cubo), com dois átomos de N a 1.90 Å como primeiros vizinhos. A existência de tais sítios foi confirmada através de medidas magnéticas, difração de neutrons, elétrons e raios-X, e por espectroscopia Möss-

bauer [20]. A razão entre os sítios é  $\text{FeI} : \text{FeII} = 1 : 3$ . Embora sejam eletrônica e cristalograficamente equivalentes, os átomos  $\text{FeII}$  apresentam interações quadrupolares diferentes [20] porque o eixo de simetria do GCE neste sítio é perpendicular à face do cubo, e o campo magnético interno está no plano (110). Desse modo, o espectro Mössbauer deve apresentar duas componentes para o  $\text{FeII}$ , na razão 2 : 1, conforme Fig. IV.7b e tabela IV.5.

Os nitretos  $\epsilon\text{-Fe}_x\text{N}$  ( $2 \leq x \leq 3.2$ ) apresentam estrutura hexagonal, conforme Fig. IV.8a. Os átomos de N ocupam sítios octaédricos, em planos perpendiculares ao eixo c, com uma distância interplanar  $c/2$  [22]. Para o nitreto  $\text{Fe}_3\text{N}$ , 1/3 dos interstícios em cada camada são ocupados de uma maneira tal que os seis interstícios vizinhos, no mesmo plano, e os dois vizinhos abaixo e acima, permanecem vazios. Para o  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ , os átomos de N adicionais ocupam planos alternados, de modo que o plano em  $c/4$  é mais compacto do que o plano em  $3c/4$  (Fig. IV.8c). Os parâmetros de rede a e c variam com a concentração de N, apresentando valores médios de 2.70 e 4.35 Å, respectivamente [23].

Na Fig. IV.7c apresenta-se o espectro do nitreto  $\epsilon\text{-Fe}_{3.2}\text{N}$ , o qual foi ajustado com duas componentes, atribuídas aos átomos  $\text{Fe}(1)$  e  $\text{Fe}(2)$ , com 1 e 2 átomos de N como primeiros vizinhos (tabela IV.5) [24].

O campo hiperfino, bem como a temperatura de Curie, variam com a concentração de N, conforme Figs. IV.9a e IV.9b.

Para concentrações de N entre 11.1 e 11.3%, em peso, ocorre uma transição da fase  $\epsilon$  para  $\zeta$ . Segundo Jack [22], a fase  $\epsilon$  não contém o nitreto  $\text{Fe}_2\text{N}$ , e a transição ocorre no momento em que a estequiometria vai ser atingida. Estruturalmente, esses ni

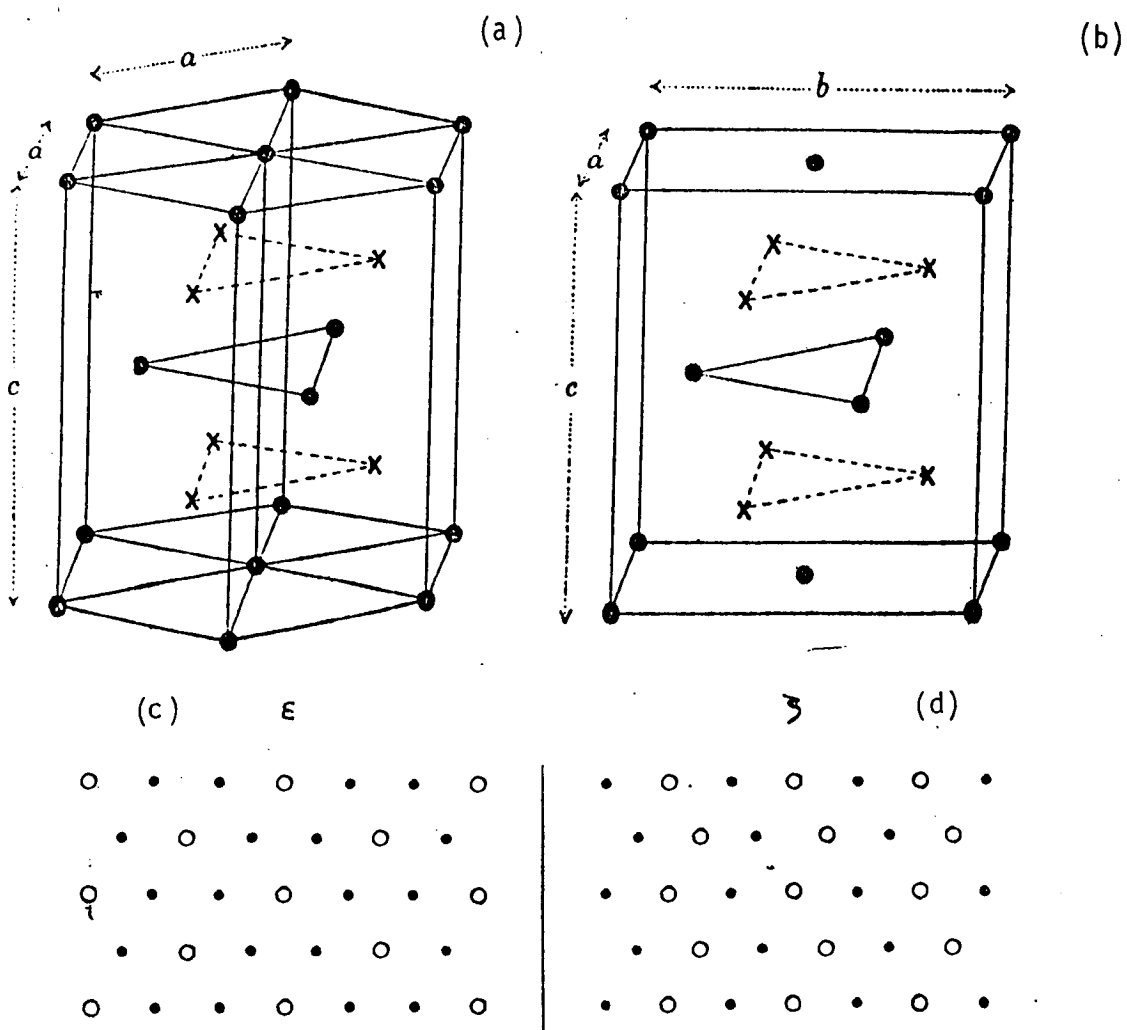


Figura IV.8 - Estruturas dos nitretos  $\epsilon$  e  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N (a e b, respectivamente) [22]; (c),(d) posições dos átomos de N nas fases  $\epsilon$  e  $\zeta$ , respectivamente. (●) N nos planos  $c/4$ ; (○) N nos planos  $3c/4$ . [25]

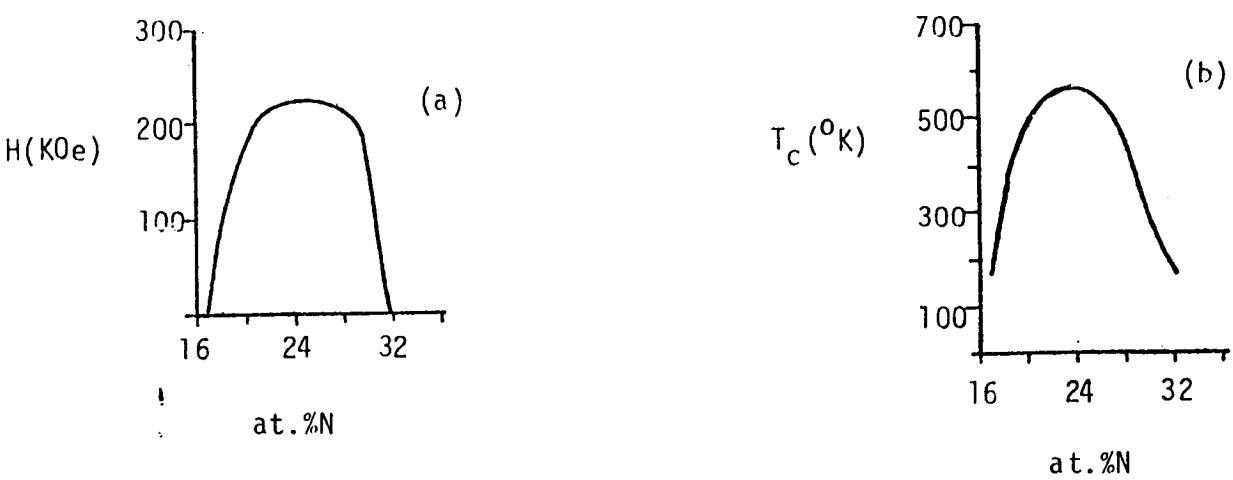


Figura IV.9 - Variação do campo hiperfino (a), e da temperatura de Curie (b) com a concentração de nitrogênio nos nitretos  $\epsilon$  [23].

nitretos são quase idênticos (Figs. IV.8a e IV.8b), embora a fase  $\zeta$  seja ortorrômbica ( $a = 2.76$ ,  $b = 4.82$  e  $c = 4.42$  Å). Na fase  $\epsilon$  os interstícios são ocupados em planos alternados, de tal modo que em planos sucessivos, 1/3 e 2/3 dos sítios estão ocupados (Fig. IV.8c). Na fase  $\zeta$ , metade dos interstícios em cada plano são ocupados de uma maneira tal que os sítios acima e abaixo permanecem vazios, conforme Fig. IV.8d. A transição é do tipo ordem-ordem, e ocorre pelo movimento dos átomos de N para os sítios vazios acima ou abaixo.

As duas fases são indistinguíveis por espectroscopia Mössbauer, conforme podemos verificar nas Figs. IV.10a e IV.10b e tabela IV.5.

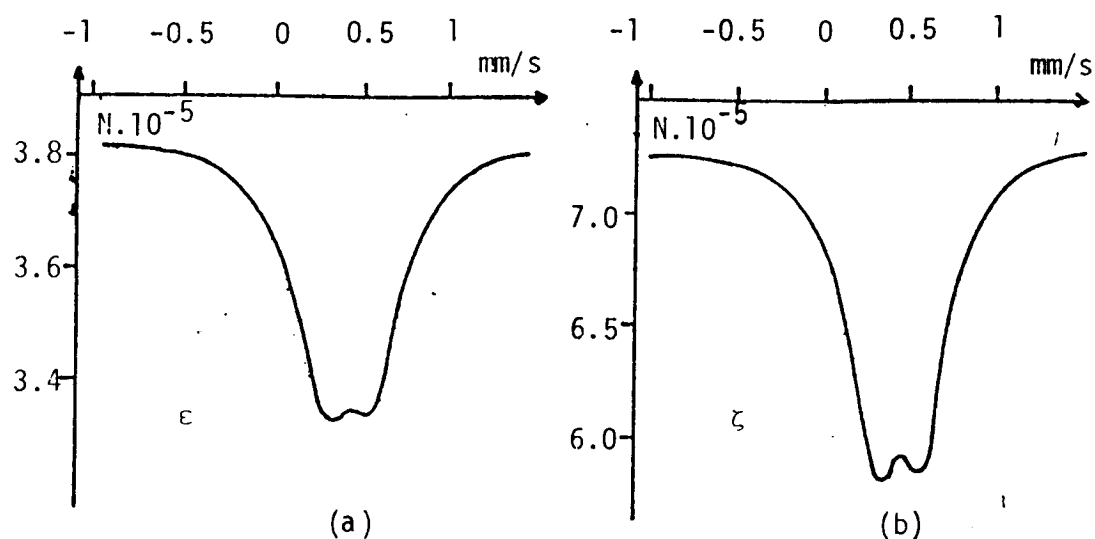


Figura IV.10 - Espectros Mössbauer dos nitretos  $\epsilon$  e  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N (a e b, respectivamente).



#### IV.6 - Carbonitretos de Ferro

Ao contrário dos sistemas Fe-C e Fe-N, o sistema ternário Fe-C-N tem recebido pouca atenção. Este fato histórico parece-nos surpreendente, visto que estes metalóides desempenham importante papel na metalurgia. Excetuando nossa tentativa (Apêndice IV.C), não existe na literatura qualquer estudo Mössbauer do sistema isolado Fe-C-N. Como será visto mais adiante, os estudos Mössbauer de aços implantados com nitrogênio interpretam, na sua maioria, os precipitados observados como sendo nitretos de ferro. Entretanto, nossos resultados (Apêndices IV.A, IV.B e IV.C) sugerem que esta interpretação está equivocada, e que a implantação de nitrogênio em aços carbono induz à precipitação de carbonitretos de ferro. Portanto, complementando os nossos resultados já publicados, apresentaremos um resumo das propriedades do sistema Fe-C-N; baseado no trabalho de Jack [13], o qual explorou dois métodos de obtenção de carbonitretos: carbetação de nitretos e nitretação de carbetos.

Reação a  $450^{\circ}\text{C}$  de CO com nitretos  $\epsilon$  pertencentes à faixa (31-33 at% N), provoca a substituição progressiva do N pelo C quando o tempo de carbetação varia de 35min a 47h. Até aproximadamente 9h o produto da reação é o carbonitreto  $\zeta$  (~35 at% [C+N]), com os mesmos parâmetros de rede do nitreto  $\zeta$ . Entre 25 e 40h de carbetação o produto final é uma mistura do carbonitreto  $\zeta$  com o carbeto  $\chi$  (30.4 - 32.3 at% C). A partir daí o carbonitreto praticamente desaparece (Fig. IV.11). Para temperaturas superiores a  $450^{\circ}\text{C}$ , não se observa qualquer carbonitreto no produto final.

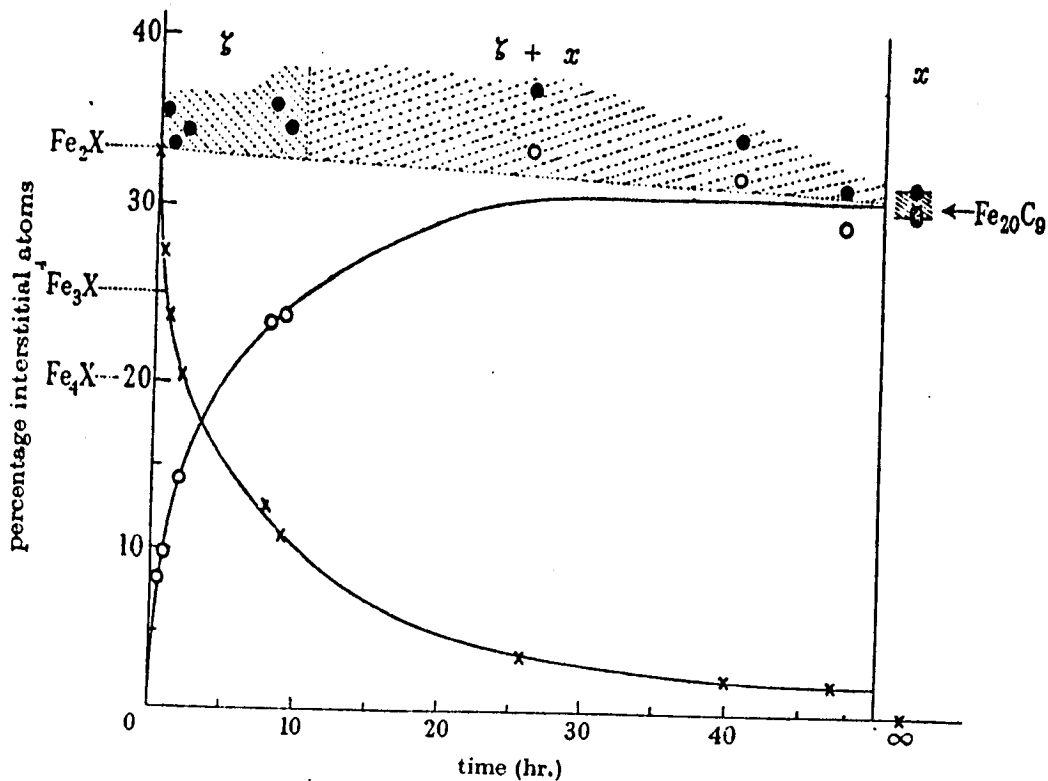


Figura: IV.11 - Reação do monóxido de carbono com nitretos  $\epsilon$ , a  $450^{\circ}\text{C}$ . (x) concentração de N, (o) concentração de C+N. [13]

Reação a  $450^{\circ}\text{C}$  durante 10h de  $\text{NH}_3$  com uma mistura de cementita e carbeto  $\chi$ , provoca a substituição do C pelo N, com a formação de carbonitretos  $\epsilon$  (~33 at% [C + N]), com os mesmos parâmetros de rede dos nitretos  $\epsilon$ .

Recozimento em temperaturas da ordem de  $350^{\circ}\text{C}$  transforma o carbonitreto  $\zeta$  em  $\epsilon$ , o qual é instável a  $450^{\circ}\text{C}$ , transformando-se em nitretos  $\gamma'$ ,  $\epsilon$  e carbetos  $\theta$  e  $\chi$ , dependendo das concentrações de C e N.

Na Fig. IV.12 apresenta-se parte do diagrama de fase ternário do sistema Fe-C-N, deduzido a partir das reações acima mencionadas.

É interessante observar que os processos convencionais de carbetação são realizados a temperaturas da ordem de

900°C, porque a introdução de carbono no ferro  $\alpha$  ( $T < 900^\circ\text{C}$ ) é muito difícil. Por outro lado, o nitrogênio penetra facilmente a baixa temperatura ( $T \sim 500^\circ\text{C}$ ). Os resultados acima mostram que, uma vez nitretado, o ferro  $\alpha$  aceita o carbono a baixa temperatura ( $\sim 450^\circ\text{C}$ ).

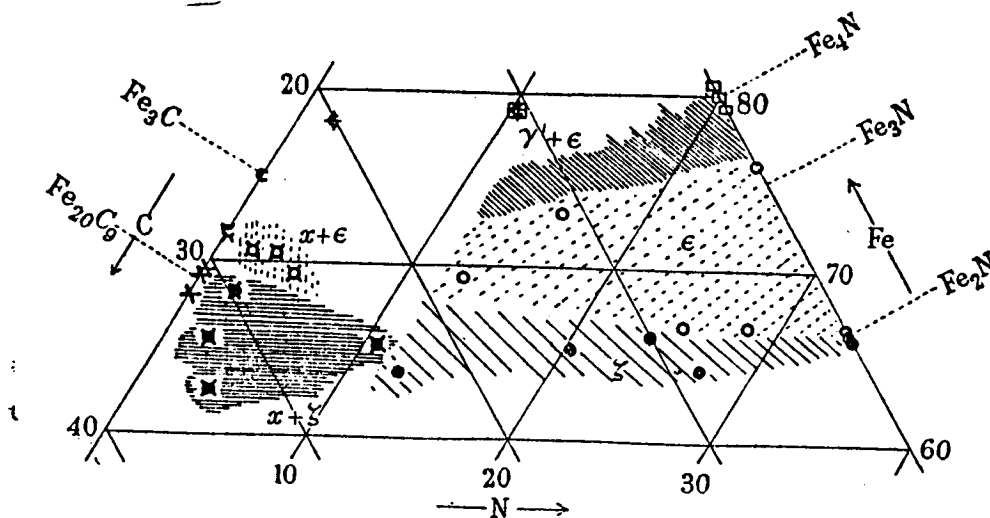


Figura IV.12 - Diagrama de fase do sistema Fe-C-N, a 450°C. A concentração de intersticiais (C+N) varia de 33.5 a 36% para a fase  $\zeta$ , e de 26.9 a 33.3 para a fase  $\epsilon$ . [13]

Resultados semelhantes foram obtidos com a implantação sucessiva de C e N em Fe (Apêndice IV.C). Observa-se que a amostra  $\text{Fe} \{ \text{C}^+, \text{N}^+ \}$  apresenta uma quantidade de precipitados maior do que a amostra  $\text{Fe} \{ \text{N}^+, \text{C}^+ \}$ , significando, provavelmente, que o carbono inicialmente implantado é pouco dissolvido pelo substrato, formando aglomerados superficiais. Com a implantação de nitrogênio esses aglomerados são destruídos, ocorrendo a precipitação de carbonitretos. Por outro lado, ao se implantar inicialmente nitrogênio, este facilmente penetra na estrutura do ferro, expan-

dindo-a é aumentando a solubilidade do carbono posteriormente implantado.

#### IV.7 - Espectroscopia Mössbauer de Aços Carbono Implantados com Nitrogênio

O primeiro estudo Mössbauer de uma superfície implantada com nitrogênio, do nosso conhecimento, foi publicado por Longworth e Hartley, em 1978 [27]. Esses autores analisaram amostras de ferro implantadas com  $N_2$  de 100 KeV e doses entre  $10^{17}$  e  $6 \times 10^{17} N^+.cm^{-2}$ . Por outro lado, os estudos CEMS de aços implantados com nitrogênio tiveram início por volta de 1980, com o trabalho de Principi et al [28]. A maioria dos trabalhos que se seguiram concentraram-se no estudo de aços carbono, ou aços de baixa liga, com concentração de elementos liga inferior a 2%, em peso.

Considerando uma distribuição Gaussiana [27], os íons de nitrogênio (50 KeV) implantados em ferro apresentam alcance projetado da ordem de 500 Å, com desvio padrão de aproximadamente 250 Å. Desse modo, 70% dos íons estão localizados entre 250 e 750 Å, abaixo da superfície. A concentração média nessa região é apresentada na tabela IV.6.

A área do espectro Mössbauer pode ser estimada a partir da probabilidade de que um elétron de conversão emitido numa amostra de Fe a uma profundidade  $x$  seja detectado. Estes valores são apresentados na tabela IV.7, e permitem concluir que aproximadamente 20% do espectro é devido à camada implantada (250-750 Å).

Dose implantada ( $\times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ )	Concentração (at. %N)
1	14
2	24
4	39
6	49

Tabela IV.6 - Concentração média dos íons de nitrogênio (100KeV) implantados em ferro, na região entre 250 e 750 Å. Dados extraídos da referência [27].

Profundidade (Å)	Área (%)
< 250	33
250-750	22
> 750	45

Tabela IV.7 - Proporção do espectro Mössbauer correspondente às diversas profundidades, numa amostra de Fe. Dados extraídos da referência [27].

Essas estimativas concordam razoavelmente com os resultados experimentais. Na amostra implantada com  $10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ , não foi observada qualquer evidência de precipitados, apesar de que a concentração estimada justificaria a presença do nitreto  $\alpha$ "- $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  (~10 at% N). Uma possível explicação é que os íons formam grandes aglomerados, ao invés de nitretos. Esta hipótese é suportada pela formação de martensita após recozimento a  $270^\circ\text{C}$ . Com o aumento da temperatura os aglomerados se dissolvem e os íons se difundem para os interstícios do ferro.

Na amostra implantada com  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  observa-se a precipitação do nitreto  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  (~20 at% N), enquanto  $\epsilon$  ou  $\zeta$ - $\text{Fe}_2\text{N}$  (~33 at% N) são observados nas amostras implantadas com 4

e  $6 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Observa-se uma discrepância entre a concentração estimada e a observada (49 e 33 at%, respectivamente) na amostra implantada com a maior dose. Existem duas explicações prováveis. Uma refere-se ao fato de que a alta dose tenha facilitado a difusão do nitrogênio para fora da região implantada (250-750 Å).

Isto explica a diminuição na área relativa correspondente ao ferro (44%), na medida em que os átomos de Fe fora dessa região são substituídos pelos nitretos  $\text{Fe}_2\text{N}$ . Outra explicação baseia-se na possibilidade de que os valores da Tabela IV.6 estejam super-estimados. De fato, Goode e Baumvol [34] mostraram que a dose retida em ferro e aços depende fortemente dos parâmetros de implantação, principalmente da corrente do feixe e da temperatura da amostra (ver Fig. II.7). Portanto, é provável que devido às condições de implantação, a dose retida na amostra implantada com  $6 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  corresponda de fato a uma concentração da ordem de 35 at% N.

Longworth e Hartley estudaram também a evolução térmica das superfícies de ferro implantadas. Recozimento a  $250^\circ\text{C}$  redistribui o nitrogênio, observando-se a partir de então transformação de nitretos ( $\text{Fe}_2\text{N}$  em  $\text{Fe}_{3.2}\text{N}$ ). A  $500^\circ\text{C}$  não se observa nenhum nitreto, apenas martensita Fe-N.

Embora de grande utilidade acadêmica e metodológica, a implantação de N em Fe tem aplicação limitada, em termos práticos. Sob o ponto de vista tecnológico, o que interessa é a implantação em aços.

É de se esperar que esta situação de interesse prático seja muito mais complexa do que o sistema Fe-N. De fato, a

existência de carbono intersticial, de outros elementos liga, e as micro-estruturas introduzidas durante o processo de fabricação do aço, podem influenciar a composição superficial induzida pela implantação.

Os resultados experimentais obtidos com aços carbono ou com baixo teor de elementos liga [28-33], sugerem que a pré-existência de carbono, bem como o tratamento térmico prévio, podem influenciar os tipos de precipitados induzidos pela implantação. Devemos salientar que a complexidade de tais sistemas e o número de parâmetros envolvidos, dificultam a comparação entre os vários resultados, na medida em que os parâmetros hiperfinos obtidos apresentam, naturalmente, uma certa divergência. No entanto, temos condições de estabelecer um panorama geral da situação.

Os resultados apresentados por diversos autores mostram divergências quanto à interpretação dos parâmetros hiperfinos. Há uma tendência natural para interpretar os precipitados como nitretos de ferro ( $\gamma'$  e  $\epsilon$ ). Quando os parâmetros hiperfinos, no caso dos nitretos  $\epsilon$ , se afastam muito daqueles medidos em amostras estequiométricas, os autores tendem a interpretar o composto como sendo carbonitreto  $\epsilon$ . Entretanto, conforme discussão no Apêndice IV.C, é razoável supor que os nitretos e carbonitretos  $\epsilon$  apresentam parâmetros hiperfinos muito semelhantes. Além disso, o fato de existir carbono intersticial torna mais viável a precipitação de carbonitretos, ao invés de nitretos.

A influência da concentração de carbono é sensível. Quando ela é pequena ( $\leq 0.2\%$  C), a precipitação é governada pela dose implantada. Neste caso, os resultados são semelhantes àqueles obtidos por Longworth e Hartley [27] para o ferro puro. De fato,

implantação de  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  (~ 25 at %N) no aço 1020, provoca a precipitação de um carbonitreto próximo de  $\text{Fe}_3(\text{C},\text{N})$ , enquanto  $\epsilon\text{-Fe}_2(\text{C},\text{N})$  é observado para doses superiores a  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  (~ 35 at %N). Por outro lado, para um aço com 1%C (em peso) observa-se o carbonitreto  $\epsilon$  quando se implanta  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  (Apêndice V.A). Portanto, o tipo de precipitado atende a um compromisso entre a concentração de carbono intersticial e a dose implantada.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DEGRISTOFARO, N. & KAPLOW, R. Metall. Trans. A, 8:35-44, 1977.
2. LESOILLE, M. & GIELEN, P.M. Metall. Trans., 3:2681-9, 1972.
3. CHOO, W.K. & KAPLOW, R. Acta Metall., 21:725-32, 1973.
4. FUJITA, F.E. Metall. Trans. A, 8:1727-36, 1977.
5. WILLIAMSON, D.L.; NAKAZAWA, K.; KRAUSS, G. Metall. Trans. A, 10:1351-63, 1979.
6. RON, M. In: COHEN, R.L. ed. Applications of Mössbauer spectroscopy. New York, Academic Press, 1980. v.II. p.329-92.
7. TENUTA AZEVEDO, A.L. & GALVÃO DA SILVA, R. Scr. Metall., 12:113-7, 1978.
8. INO, H.; ITO, T.; GONSER, U. Acta Metallurgica, 30:9-20, 1982.
9. JACK, D.H. & JACK, K.H. Mater. Sci. & Eng., 11:1-27, 1973.
10. HUME ROTHERY, W., Estrutura das ligas de ferro, São Paulo, Edgard Blücher, 1968.
11. BERNAS, H.; CAMPBELL, L.A.; FRUCHART, R. J. Phys. Chem. Solids, 28:17-24, 1967.
12. RON, M. & MATHALONE, Z. Phys. Rev. B, 4:774-7, 1971.
13. JACK, K.H., Proc. Roy. Soc. A, 195:41-55, 1948.
14. LE CAER, G.; SIMON, A.; LORENZO, A.; GENIN, J.M. Phys. Status Solidi a, 6:K97-K100, 1971.
15. MATHALONE, Z.; RON, M.; PIPMAN, J.; NOEDZWIEDZ, S. J. Appl. Phys., 42:687-95, 1971.
16. RON, M.; SHECHTER, H.; NIEDZWIEDZ, S. J. Appl. Phys., 39:265-75, 1968.
17. JACK, K.H. Proc. Roy. Soc. A, 208:200-15, 1951.
18. MORIYA, T.; SUMIMOTO, Y.; INO, H.; FUJITA, F.E.; MAEDA, Y.

- J. Phys. Soc. Japan, 35:1378-85, 1973.
19. JACK, K.H. Proc. Roy. Soc. A, 208:216-24, 1951.
  20. NOZIK, A.J.; WOOD, J.C.; HAACKE, G. Solid State Comm., 8:viii, 1970.
  21. SHIRANE, G.; TAKEI, W.J.; RUBY, S.L. Phys. Rev., 126:49-52, 1962.
  22. JACK, K.H. Proc. Roy. Soc. A, 195:34-40, 1948.
  23. DECRISTOFARO, N. & KAPLOW, R., Metall. Trans. A, 8:425-30, 1977.
  24. EICKEL, K.H. & PITSCH, W. Phys. Status Solidi, 39:121-9, 1970.
  25. CHABANEL, M.; JANOT, C.; MOTTE, J.P. C.R. Acad. Sci. Paris B, 226:419-22, 1968.
  26. FOCT, J. J. de Physique, Colloque C6, 12:487-91, 1974.
  27. LONGWORTH, G. & HARTLEY, N.E.W. Thin Solid Films, 48:95-104, 1978.
  28. PRINCIPI, G.; MATTEAZZI, P.; RAMOUS, E.; LONGWORTH, G. J. Mater. Sci., 15:2665-8, 1980.
  29. FRATTINI, R.; GIORDANO, L.; LO RUSSO, S.; PRINCIPI, G.; TOSELLO, C. Proc. Int. Conf. Appl. Mössbauer Effect, Jaipur (India), 1981.
  30. CARBUCICCHIO, M.; BARDANI, L.; TOSTO, S. J. Appl. Phys., 52:4589-92, 1981.
  31. FRATTINI, R.; PRINCIPI, G.; LO RUSSO, S.; TIVERON, S.; TOSELLO, C. J. Mater. Sci., 17:1683-7, 1982.
  32. MAREST, G.; SKOUTARIDES, C.; BARNAVON, TH.; TOUSSET, J.; FAYEULLE, S.; ROBELET, M. Nucl. Instrum. & Methods, 209/210, 1983.

33. RAMOUS, E.; PRINCIPI, G.; GIORDANO, L.; LO RUSSO, S.;  
TOSELLO, C. to be published.
34. GOODE, P.D. & BAUMVOL, I.J.R. Nucl. Instrum. & Methods,  
189:161-8, 1981.

# on nitride and carbonitride phases in a nitrogen implanted carbon steel

C. A. dos Santos,<sup>a)</sup> B. A. S. de Barros Jr., J. P. de Souza, and I. J. R. Baumvol  
*Instituto de Física, UFRGS, 90000 Porto Alegre, RS, Brasil*

(Received 17 February 1982; accepted for publication 7 May 1982)

Iron nitride and carbonitride phases formed during nitrogen implantation and subsequent thermal annealing of a medium-carbon steel are investigated by means of conversion electron Mössbauer scattering. The results are compared to previous work on similar systems and also discussed in terms of the mechanical properties of ion implanted steels.

PACS numbers: 61.70.Tm, 76.80.+y, 68.20.+t

We report here on the composition and thermal evolution of the surface of a martensitic medium-carbon steel (20-type, C = 0.20 wt. %) modified by the implantation of nitrogen ions at 100 keV to a nominal dose of  $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . The technique used to analyze the surface was Fe conversion electron Mössbauer scattering (CEMS) in the version as described in Ref. 1.

There is at present a large interest in ion implantation treatment of the surface of steels, because many laboratories and industries are reporting encouraging results on the production of very hard and wear resistant engineering components using nitrogen implantation as a hard-finishing technique.<sup>2-4</sup> It appears to be a convenient replacement of expensive special alloys by common steels in those cases where high mechanical strength is not required in the bulk substrate.

Although a massive amount of mechanical and even electrochemical tests have been used to probe the beneficial effects brought about at the surface of steels by means of nitrogen ion implantation, very little understanding of the physical mechanisms underlying these effects has been achieved.

Within the general effort to clarify many different aspects involved in the nitrogen implantation of steels, there is the problem of the chemical composition of the implanted layer as well as its thermal evolution. These aspects make the nitriding of the steel surface by means of ion implantation a very distinctive process, as compared to all other conventional nitriding methods. Moreover, the knowledge of the thermal stability of surface nitrides and the subsequent diffusion of the released nitrogen is essential to understand the mechanism by which the implanted nitrogen reduces the wear rate even after removing material from the surface to a depth many times larger than the implantation depth. Here we simulate, by means of thermal annealing of the sample as a whole, the real tribologic phenomenon which is the local heating of the contact asperities when the steel is submitted to a certain tribologic process. The local temperature at the contact asperities may be quite high depending on the lubrication regime,<sup>5</sup> so that the iron nitrides are decomposed and the nitrogen is diffused to deeper regions.

We investigate in this letter the particular question raised by Principi *et al.*<sup>6</sup> on how the pre-existence of intersti-

tial carbon may influence the formation of surface compounds during nitrogen implantation. The idea is that since the formation of surface compounds depends on the number of nitrogen atoms above the saturation limit of interstitials of the iron matrix, the pre-existence of interstitial carbon would enhance the amount of surface nitrides at a given implantation dose. Alternatively, as reported by those authors, it would allow the formation of iron carbonitrides, a kind of precipitate whose role in the mechanical performance of the surface is yet to be clarified.

The martensitic structure of the 1020-steel surface before implantation is shown in the CEMS spectrum of Fig. 1(a). One single magnetic sextet  $H_1$  can fit this spectrum

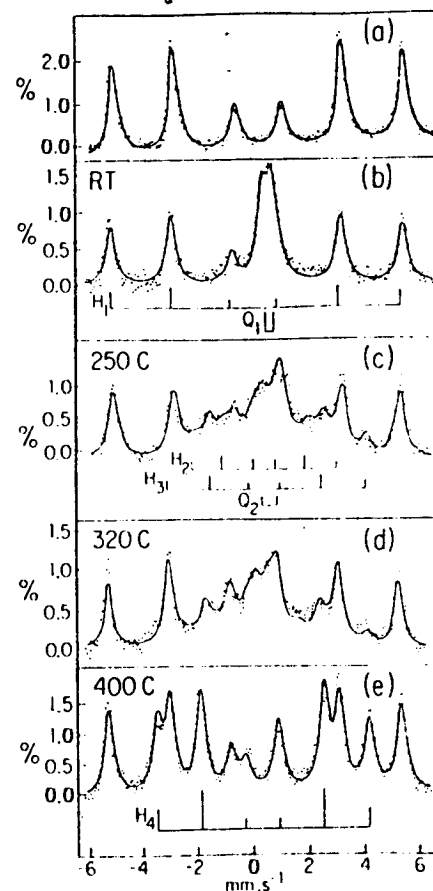


FIG. 1.  $^{57}\text{Fe}$  CEMS spectra for (a) unimplanted 1020-steel, (b) 1020-steel implanted with  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ cm}^{-2}$  at 100 keV (sample temperature  $< 70^\circ\text{C}$ ); (c), (d), and (e) the sample described in (b) after annealing during 1 h at 250, 320, and 400  $^\circ\text{C}$ , respectively. Source: 20 mCi  $^{57}\text{FeRh}$ .

<sup>a)</sup> on leave from Departamento de Física Teórica e Experimental UFRN, 90000 Natal, RN, Brasil.

TABLE I. Parameters used to fit the different  $^{59}\text{Fe}$  CEMS spectra of Fig. 1 and Mössbauer parameters for the corresponding stoichiometric iron nitrides and carbides (taken from the literature for comparison). The isomer shifts are given with respect to  $\alpha\text{-Fe}$ .

		N <sup>+</sup> implanted (this work)				Compound	Stoichiometric (from the literature)			
		H (kOe)	$\Delta$ (mm s <sup>-1</sup> )	$\delta$ (mm s <sup>-1</sup> )	Area (%)		H (kOe)	$\Delta$ (mm s <sup>-1</sup> )	$\delta$ (mm s <sup>-1</sup> )	Ref.
Unimplanted	$H_1$	335	-0.03	...	100					
As-implanted	$H_1$	336	0.01	...	79	$\epsilon$ or $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$	...	0.27	0.42	8
	$Q_1$	...	0.35	0.41	21					
250 °C	$H_1$	335	-0.05	-0.13	45	$\epsilon$ -carbonitride	230	0.10	0.24	10
	$H_3$	230	0.09	0.20	15					
	$H_2$	170	...	0.22	31					
	$Q_2$	...	0.65	0.40	9					
400 °C	$H_1$	339	-0.01	...	53	$\epsilon\text{-Fe}_{1.2}\text{N}$	238	...	0.33	11
	$H_4$	240	0.02	0.31	47					

quite well, at variance with CEMS spectra of other steels richer in carbon,<sup>6</sup> which show up to three sextets in the magnetic, martensitic spectrum. The modification introduced in the spectrum due to nitrogen implantation, keeping the sample temperature below 70 °C, is a quadrupole doublet  $Q_1$  [see Fig. 1(b) and Table I] that we identify as the nitrogen-rich phases  $\epsilon$ - or  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ .<sup>7,8</sup> The  $\epsilon$  and  $\zeta$  phases have very similar crystalline structures<sup>7</sup> and, besides, they are indistinguishable by Mössbauer spectroscopy.<sup>8</sup> The quadrupole doublet contributes with a relative area of 21% to the total area of the spectrum of Fig. 1(b).

The sample whose CEMS spectrum is shown in Fig. 1(b) was then submitted to thermal annealing in high vacuum ( $P = 1.3 \times 10^{-5}$  Pa) at different temperatures. The time of annealing at each temperature was 1 h.

Annealing at 250 °C causes a drastic change in the CEMS spectrum [Fig. 1(c)]. Here, as in the case studied by Principi *et al.*,<sup>6</sup> the large decrease in the relative proportion of the martensitic component  $H_1$  indicates that carbon atoms are no longer simply interstitials. Consistently with the authors of Ref. 6 we interpret this spectrum in terms of the precipitation of carbonitrides during annealing at 250 °C, since in these compounds carbon and nitrogen are completely replaceable.<sup>9</sup> Indeed the CEMS spectrum of Fig. 1(c) cannot be ascribed to a combination of the martensitic component and any known nitride, but it can be well fitted if we substitute for the quadrupole doublet in Fig. 1(b) (due to  $\text{Fe}_2\text{N}$ ) a new subspectrum corresponding to small precipitates of  $\epsilon$ -carbides of variable particle size as described in Ref. 10. Precipitates with around 100 Å or less contribute to the CEMS spectrum with a superparamagnetic quadrupole doublet  $Q_2$ , whereas precipitates with particle sizes much larger than 100 Å contribute with two ferromagnetic sextets  $H_2$  and  $H_3$  [see Fig. 1(c), Table I, and Ref. 10]. The resulting line shape reveals the particle size distribution.

Annealing at 320 °C [Fig. 1(d)] does not bring any modification. Yet the annealing of the sample at 400 °C [Fig. 1(e)] decomposes all the previously existent nitrides and carbonitrides, and all the nitrogen is seen to be in the  $\epsilon\text{-Fe}_{1.2}\text{N}$  phase (see Table I).<sup>11</sup>

Finally, the annealing at 450 °C brings about the same CEMS spectrum of the unimplanted sample, differing only by a narrower linewidth and a larger peak-to-background ratio.

Concerning the initial composition of the nitrogen implanted steel [Fig. 1(b)], we note that the amount of  $\epsilon$ - or  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$  observed is the same as that in pure iron implanted at the same dose, but we do not see any contribution from  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  as it was measured in pure iron.<sup>1</sup> In the present case the pre-existence of interstitial carbon does not enhance the formation of iron nitrides during implantation. On the other hand, in contrast to Principi *et al.*,<sup>6</sup> our as-implanted sample has no  $\epsilon$ -carbonitride phases formed in the implanted layer.

The nonexistence of carbonitride phases in the as-implanted sample seems to be due to the lack of energy in the system to move the interstitial carbon in order to react and form carbonitride precipitates. This is exactly what occurs during the annealing at 250 °C. The annealing at this temperature also decomposes the  $\text{Fe}_2\text{N}$ , providing free nitrogen to form carbonitrides.

The observed composition of the as-implanted sample shows us that, in the sample studied here, the pre-existent interstitial carbon does not enhance the formation of nitrides during implantation. Its thermal evolution, on the other hand, allows us to make some associations with the mechanical behavior of nitrogen implanted steel. Of course any temperature step in the range covered by our thermal treatment may be present in a real tribologic situation, depending on the lubrication regime, time of rubbing, and also on the degree of finishing (polishing) of the substrate surface.

The  $\epsilon$  or  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$  phase formed during implantation is one of the two usual members of the "white layer",<sup>12,13</sup> the outer compound layer normally formed in most of the gas mixtures nitriding processes. The white layer is usually brittle and easily spalls in service. Our first conclusion is that the precipitation of  $\epsilon$ -carbonitrides observed after annealing at 250 °C might act as a cementationlike process hardening the surface. It resembles very much what occurs in nitrocarburizing, a process which sets out to produce a white layer which is not brittle and possesses good wear properties.<sup>14</sup> The main attraction of nitrocarburizing is that it can be applied to carbon and even mild steel. After this treatment the compound layer at the surface of the steel consists mainly of the  $\epsilon$ -carbonitride phase. Furthermore, it was shown that provided the  $\epsilon$  phase is predominant within the compound layer, then the presence of small amounts of other phases has no serious adverse effects on the wear behavior.<sup>15</sup> Since very finely dispersed  $\epsilon$ -carbonitride precipitates dominate the CEMS

ectra of Figs. 1(c) and 1(d) we conclude that the above described mechanism can explain the hardening of the ion implanted surface.

A similar mechanism seems to be valid for the  $\epsilon\text{-Fe}_{1.2}\text{N}$  phase stabilized at 400 °C. This phase is identified as the wear resistant outer compound layer when steel is nitrided in the process called short cycle atmosphere nitriding.<sup>16</sup> The compound layer composition of entirely  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  nitride is generally the aim in short cycle nitriding, although neither the author of Ref. 16 nor our CEMS spectrum of Fig. 1(e) can definitely rule out the possibility of  $\epsilon$ -carbonitrides being formed in the compound layer. In fact a CEMS observation<sup>17</sup> of  $\epsilon$ -carbonitrides at the outermost surface of a carbon steel that has been nitrocarburized showed a spectrum very similar to that identified as  $\epsilon\text{-Fe}_{1.2}\text{N}$  in Fig. 1(e). Moreover, it is known that  $\epsilon$ -carbonitrides decompose at 450 °C in vacuum<sup>9</sup> as we observed in our sample.

We cannot say exactly at what temperature the implanted nitrogen starts to diffuse from the implanted zone to deeper regions. This might be occurring at temperatures as low as 250 °C.<sup>18</sup> We note, however, that at 450 °C the  $\epsilon$ -nitrides or carbonitrides are completely decomposed releasing nitrogen to diffuse into deeper regions. At this stage we are in the presence of a kind of mechanism that may extend the protective effect into regions much deeper than the implantation range.

Further work is in progress to investigate the dependence of the surface composition on the carbon concentration of the steel.

The authors would like to thank Dr. A. Vasquez and Dr. F. P. Livi and Mr. Joel Bellanca for kindly making avail-

able and helping with the CEMS equipment and Dr. F. C. Zawislak for the careful reading of the manuscript. This work was supported in part by CNPq, CAPES, and FINEP.

<sup>1</sup>G. Longworth and N. E. W. Hartley, *Thin Solid Films* **48**, 95 (1978).

<sup>2</sup>H. Herman, *Nucl. Instrum. Methods* **183**, 887 (1981).

<sup>3</sup>N. E. W. Hartley, *Thin Solid Films* **64**, 177 (1979).

<sup>4</sup>S. Lo Russo, P. Mazzoldi, I. Scotoni, C. Tosello, and S. Tosto, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 822 (1980).

<sup>5</sup>E. F. Finkin, *Mater. Engin. Appl.* **1**, 154 (1979).

<sup>6</sup>G. Principi, P. Matteazi, E. Ramous, and G. Longworth, *J. Mater. Sci.* **15**, 2665 (1980).

<sup>7</sup>K. H. Jack, *Proc. R. Soc. A* **195**, 34 (1948).

<sup>8</sup>M. Chabanel, C. Janot, and J. P. Motte, *C. R. Acad. Sc. Paris* **226**, B419 (1968).

<sup>9</sup>K. H. Jack, *Proc. R. Soc. A* **195**, 41 (1948).

<sup>10</sup>G. Le Caer, A. Simon, A. Lorenzo, and J. M. Génin, *Phys. Status Solidi A* **6**, K97 (1971).

<sup>11</sup>K. H. Eickel and W. Pitsch, *Phys. Status Solidi* **39**, 121 (1970).

<sup>12</sup>D. B. Clayton and K. Sachs, *Heat Treatment 1973* (The Metals Society, December 1973); *Source Book on Nitriding* (American Society for Metals, Cleveland, 1977), p. 242.

<sup>13</sup>B. J. Lightfoot and D. H. Jack, *Heat Treatment 1973* (The Metals Society, December 1973); *Source Book on Nitriding* (American Society for Metals, Cleveland, 1977), p. 248.

<sup>14</sup>T. Bell, *Heat Treatment of Metals* (The Metals Society, 1975), Vol. 2, p. 39.

<sup>15</sup>E. Mitchell and C. Dawes, *Metal Treatment and Drop Forging* **31**, 3 (1964).

<sup>16</sup>J. A. Riopelle, *AFS Trans.* **83**, 283 (1975).

<sup>17</sup>Y. Ujihira and A. Handa, *J. Phys.* **40**, C2-586 (1979).

<sup>18</sup>P. D. Goode and I. J. R. Baumvol, *Nucl. Instrum. Methods* **184**, 161 (1981).

COMPOSITION AND THERMAL EVOLUTION OF NITROGEN IMPLANTED STEELS:  
 A SYSTEMATIC STUDY \*

C.A. DOS SANTOS \*\*, M. BEHAR, J.P. DE SOUZA and I.J.R. BAUMVOL

*Instituto de Física, UFRGS, 90000 Porto Alegre, RS, Brazil*

Conversion electron Mössbauer scattering (CEMS) was used to investigate the composition and thermal evolution of nitrogen-implanted steels. A systematic study is performed in terms of the carbon concentration on the steel matrix and implantation dose. It is discussed how the pre-existent interstitial carbon and the implantation dose may influence the formation of surface compounds during nitrogen implantation.

1. Introduction

There is at present a large number of mechanical and electrochemical tests that prove the beneficial effects brought about on the surface of steels by means of nitrogen ion implantation [1-4]. However, very little understanding of the physical mechanisms underlying this phenomena has been achieved up to now.

Within the general effort to clarify the many different aspects involved in the nitrogen implantation of steels, the problems of the chemical composition of the implanted layer as well as its thermal evolution both appear. These aspects make the nitriding of the steel surface by means of ion implantation a very distinctive process as compared to all the other conventional nitriding methods.

In this paper we present the results of experimental observations of iron nitrides and carbonitride phases as well as solid solutions formed in the surface of nitrogen implanted steels. We also discuss the thermal decomposition of the compounds formed on the surface of some of these implanted steels. This kind of study is essential if we are to understand how the protective action of nitrogen remains even after removing material from the surface of steel to a depth many times larger than the implantation depth.

The <sup>57</sup>Fe conversion electrons Mössbauer

scattering (CEMS) technique was used to investigate the implanted samples, where electrons and X-rays resulting from the internal conversion process, were detected.

2. Experimental procedures and results

2.1. Experimental details

The CEMS data were obtained in a backscattering geometry. A proportional counter in which He-5%CH<sub>4</sub> was allowed to flow was added to a conventional constant acceleration Mössbauer spectrometer. In this experimental set-up the samples are settled inside the detector and all the conversion electrons emerging from the surface with energies below 7.3 keV are collected in a tungsten wire. Further experimental details as well as the data analysis procedures can be obtained in refs. 5 and 6.

We measured the CEMS spectra of three steels: low-carbon steel (1020, C 0.2, Mn 0.9 wt%), tool steel (RCC, C 2.0, Cr 12.5, W 1.0, Si 0.5, V 0.2 wt%) and stainless steel (Cr 18, Ni 8 wt%). These samples were implanted with N<sub>2</sub><sup>+</sup> ions at 100 keV to doses of 2, 4 and 6 × 10<sup>17</sup> N<sup>+</sup> cm<sup>-2</sup>. In all cases the sample temperatures during implantation were kept below 70°C.

2.2. Compounds formed during implantation

In figs. 1(a), (c) and (e) we display the CEMS spectra obtained for the as-received samples. They can be directly compared with the corresponding

\* Work supported in part by CNPq, CAPES and FINEP, Brazil.

\*\* On leave from: Departamento de Física Teórica e Experimental, UFRN, 59000 Natal, RN, Brazil.

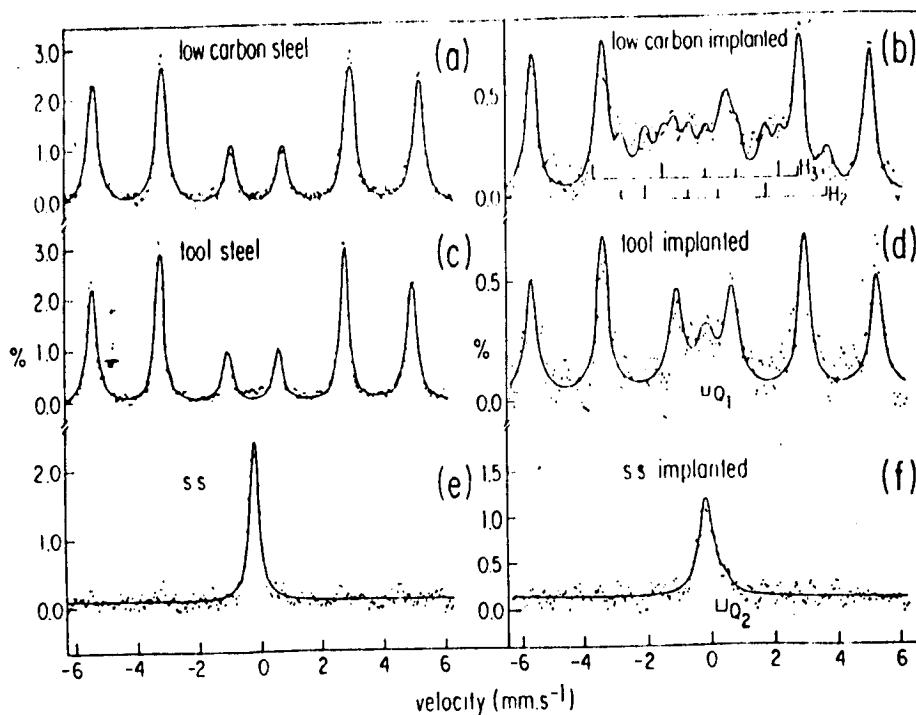


Fig. 1.  $^{57}\text{Fe}$  CEMS spectra measured at room temperature for: (a) 1020-steel unimplanted; (b) 1020-steel implanted; (c) unimplanted RCC-steel; (d) RCC-steel implanted; (e) unimplanted stainless steel; and (f) stainless steel implanted. All the samples were implanted with  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ cm}^{-2}$ , at 100 keV (sample temperature  $< 70^\circ\text{C}$ ). The related hyperfine parameters are:  $H_2 = 203 \text{ kOe}$ ;  $H_3 = 200 \text{ kOe}$ ;  $Q_1 = 0.20 \text{ mm s}^{-1}$ ;  $Q_2 = 0.34 \text{ mm s}^{-1}$ . Source: 20 mCi  $^{57}\text{CoRh}$ .

spectra after implantation with  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ cm}^{-2}$ —see figs. 1(b), (d) and (f), respectively. Before implantation, the 1020 and RCC steels showed characteristic spectra of Fe–C martensites [7], with magnetic sextets corresponding to  $H \approx 330 \text{ kOe}$ . The stainless steel also displays characteristic paramagnetic structure, revealed in the CEMS spectrum by a central singlet. After implantation the CEMS spectra for the three steel samples show remarkable differences. The 1020-steel [fig. 1(b)] displays a spectrum which was fitted with three components: the martensite sextet (now, most probably, a Fe–C–N martensite) and two other components with hyperfine fields resembling those measured in bulk observations of cementite,  $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ , but with isomer shifts and quadrupole interactions at variance with those reported in the literature [7]. If we interpret this new spectrum as a carbon nitrogen cementite  $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{N})$ , reprecipitated after implantation instead of the pre-existent stoichiometric  $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ , then we can perhaps attribute these discrepancies to slightly different environments for the iron probe. Moreover, since these  $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$  like components appear after implantation and it is known [8] that the cementite structure accepts N which replaces C, then our interpretation of a  $\theta\text{-Fe}_3(\text{C}, \text{N})$  carbonitride reprecipi-

tation after penetration of  $\text{N}^+$  ions seems rather reasonable.

The CEMS spectrum for the implanted RCC steel [fig. 1(d)] was fitted with two components: the Fe–C–N martensite sextet and a central doublet probably due to a retained austenite structure formed during implantation. Finally the as-implanted stainless steel sample shows a spectrum [fig. 1(f)] which was also fitted with two components: the austenite and a quadrupole doublet with Mössbauer parameters that clearly identify the  $\epsilon$  or  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$  nitride [7]. The relative areas of the spectra due to nitrides (or carbonitrides) on the three measured steels are 42%, 5% and 24% for 1020, RCC and stainless steels respectively.

The samples implanted at higher doses,  $4$  and  $6 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ cm}^{-2}$ , display the CEMS spectra characteristic of the magnetic martensite or paramagnetic austenite plus the  $\epsilon$  or  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$  nitride. At  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ cm}^{-2}$  the relative spectral areas due to  $\text{Fe}_2\text{N}$  are 24%, 17% and 39%, whereas at  $6 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ cm}^{-2}$  these figures change to 24%, 20% and 54%, for 1020, RCC and stainless steels, respectively.

In order to summarize the observed dependence of the steel surface compositions with the carbon concentration and the  $\text{N}^+$  implanted dose, we have



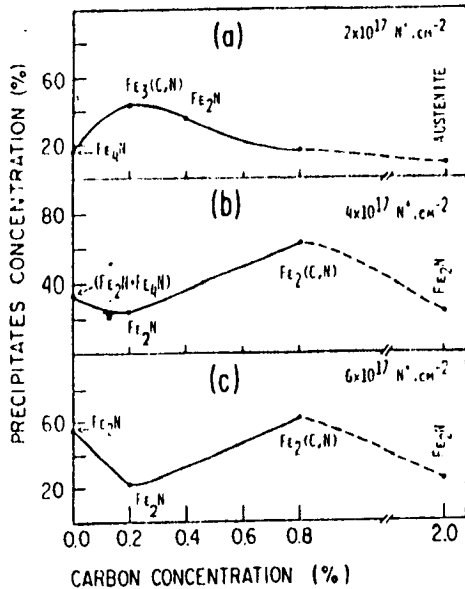


Fig. 2. Concentration of nitride and carbonitride precipitates as a function of carbon concentration for steel samples implanted with: (a)  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ cm}^{-2}$ ; (b)  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ cm}^{-2}$  and (c)  $6 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ cm}^{-2}$ . The curves were extrapolated from 0.8 to 2.0 wt% C; in (a) the precipitate for 0.8 wt% C are  $\text{Fe}_3\text{N}$  and  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  [10].

plotted in fig. 2 the amount of nitride precipitates formed for each implanted dose as a function of the carbon concentration on the steel substrate. We have used here data taken from the literature for pure iron [5], medium [9] and high-carbon steels [10] in order to have a more complete picture.

The analysis of the results summarized in figs. 2(a), 2(b) and 2(c) raises some interesting points to be discussed:

(i) the influence exerted by the pre-existing interstitial carbon in the substrate matrix on the formation of nitride and carbonitride precipitates during implantation was considered by Principi et al. [10]. Inspection of fig. 2(a) shows that the relative area due to nitride precipitates increases when one goes from pure iron to 0.2 wt% of carbon, but then it decreases for higher carbon concentration. It seems then that interstitial carbon in the substrate assists the formation of nitrides (or carbonitrides) by increasing the nitrogen solubility. But, above a certain carbon concentration (around 0.2 wt% in our case) this argument ceases to be valid;

(ii) the nature of the precipitates formed during nitrogen implantation varies with the carbon concentration and also with the implanted dose. In fact the carbonitride precipitates are observed in the as-implanted 1020-steel for the  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+$

$\text{cm}^{-2}$  whereas for the 0.8 wt% C-steel [10] they can only be observed at an implanted dose of  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ cm}^{-2}$ . In particular, for all the steels considered here  $\text{Fe}_2\text{N}$  is preferentially formed at implanted doses above  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ cm}^{-2}$ ;

(iii) there is an abrupt change to the general picture (proportion and nature of precipitates) when the implanted dose changes from 2 to  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ cm}^{-2}$ ;

(iv) curves 2(b) and 2(c) are nearly identical, with the only exception being the initial point (pure iron) where the amount of nitrides almost duplicates when the dose goes from 4 to  $6 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ cm}^{-2}$ .

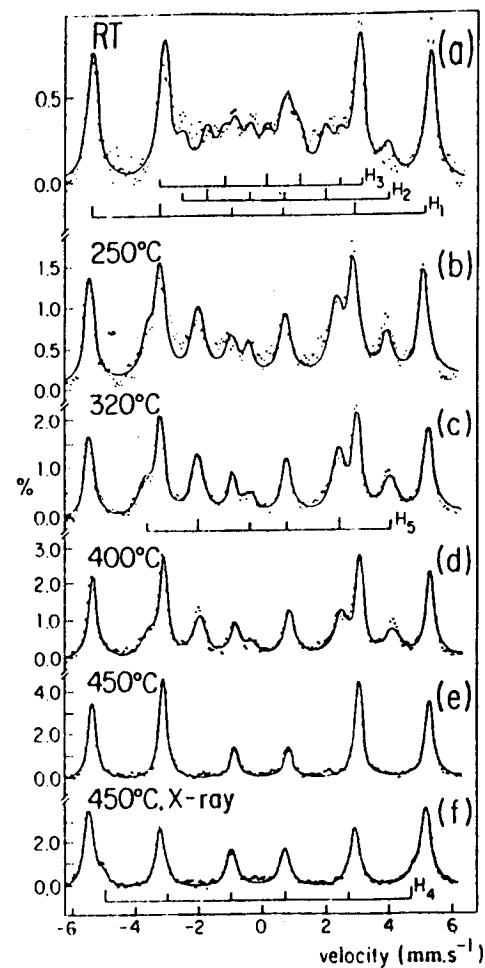


Fig. 3.  $^{57}\text{Fe}$  CEMS spectra measured at room temperature for: (a) the same samples as in figs. 1(b); (b), (c), (d) and (e) the same sample after annealing in vacuum ( $P = 1.3 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ ) for 1 h at 250°C, 320°C, 400°C and 450°C, respectively; (f) Mössbauer backscattering X-rays spectrum for the sample described in (e). The related hyperfine parameters are:  $H_1 = 334 \text{ kOe}$ ;  $H_2$  and  $H_3$  the same as in fig. 1;  $H_4 = 314 \text{ kOe}$ ;  $H_5 = 245 \text{ kOe}$ .

### 2.3. Thermal annealing

We now consider the behaviour of the nitrated surface layers of the steel samples when they are submitted to thermal annealing in high vacuum ( $\sim 10^{-7}$  Pa) at temperatures between 200 and 500°C.

In fig. 3 we illustrate the kind of transformation suffered by the nitrides during thermal annealing, by using the case of the already discussed 1020-steel, implanted with  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ cm}^{-2}$ . As we can see from fig. 3, the dispersed cementite-like precipitates,  $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{N})$ , existent in the as-implanted sample [fig. 3(a)] are completely dissolved by annealing at 250°C [fig. 3(b)] giving place to a well defined spectrum (revealed by the small linewidths), corresponding to the substrate martensite structure plus a component which closely resembles that observed in the surface of a low-carbon steel ( $\sim 0.15 \text{ wt}\% \text{ C}$ ) that was submitted to a carbonitriding ("Tufftriding") treatment [11]. So we can alternatively interpret this component as  $\epsilon\text{-Fe}_3(\text{C}, \text{N})$  or as  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ , since these two compounds are undistinguishable by Mössbauer spectroscopy.  $\text{Fe}_3\text{N}$  or  $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{N})$  remains stable up to annealing temperatures of 400°C. At 450°C it is also decomposed and the nitrogen is apparently released to become free and be thermally diffused into deeper layers of the matrix.

In the CEMS spectrum shown in fig. 3(e) we see only the martensite component with a linewidth

appreciably smaller than that obtained for the unimplanted sample [fig. 1(a)]. In order to check if the nitrogen released during annealing at 450°C was actually in-diffused, we observed the X-rays resulting from the internal conversion process in the sample after annealing at 450°C. In the same experimental set-up as described above, X-rays allow us to observe about  $10 \mu\text{m}$  below the surface as compared to the characteristic  $1000 \text{ \AA}$  observed with electrons. The result is shown in fig. 3(f), where we can see, in addition to the martensite component, a subspectrum that may be either a nitrogen-martensite or a nitride of composition  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  [7]. This new subspectrum reveals the position assumed by the nitrogen diffused into the substrate.

The systematic trends of the surface nitrides during thermal annealing are given in fig. 4 where we show the evolution of 1020, RCC and stainless steel. Figs. 4(a) to (c) are for the low carbon 1020-steel, where we complete the above described evolution with the data for higher implantation doses. The  $\text{Fe}_2\text{N}$  component observed at  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ cm}^{-2}$  implantation doses is decomposed by annealing at 250°C going to a structure which was previously interpreted [6] as corresponding to  $\epsilon$ -carbonitrides of particle sizes distributed in the range between below  $100 \text{ \AA}$  to several thousands of ångströms. By annealing at higher temperatures we observed the decomposition of the  $\epsilon$ -carbonitrides at 400°C, giving place to the same

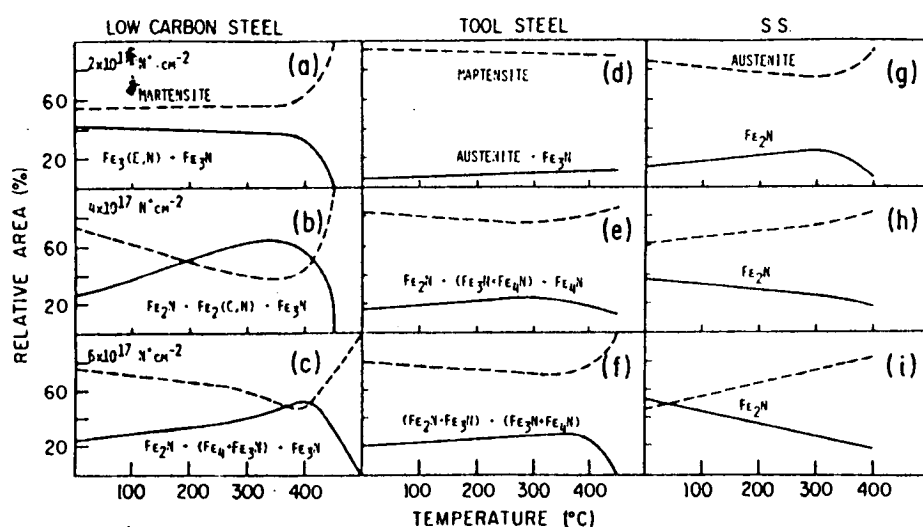


Fig. 4. Thermal evolution of the implanted steels. (a), (b) and (c) 1020-steel implanted with  $2 \times 10^{17}$ ,  $4 \times 10^{17}$  and  $6 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ cm}^{-2}$  at 100 keV, respectively; (d), (e) and (f) RCC-steel, and (g), (h) and (i) stainless steel. All the samples were implanted under the same conditions as the 1020-steel. The observed phase transitions are indicated in the figures.

well defined subspectrum that identifies the  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N or  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>(C,N) structure. On the other hand, in the sample implanted with  $6 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ cm}^{-2}$ , the annealing at 250°C brings the system from the  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N composition observed in the as-implanted sample straight to the  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N structure, together with a small proportion of Fe<sub>4</sub>N.

In figs. 4(d) to 4(i) we give the details of the thermal evolution of the compounds formed in N<sup>+</sup> implanted RCC and stainless steels.

At the lower implanted dose, the annealed RCC steel shows only  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N [or  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>(C,N)], and this composition of the surface remains stable up to 400°C. Annealing at 450°C decomposes this nitride and only the martensite component is seen in the CEMS spectrum. For the higher implanted doses ( $4$  and  $6 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ cm}^{-2}$ ) Fe<sub>2</sub>N is formed at the surface and this is dissolved by annealing giving different proportions of Fe<sub>3</sub>N and Fe<sub>4</sub>N.

In stainless steel, on the other hand, Fe<sub>2</sub>N is the only observed nitride at any annealing temperature. For the lowest implantation dose ( $2 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ cm}^{-2}$ ), the relative proportion of Fe<sub>2</sub>N increases with annealing temperature up to 300°C and then decreases, whereas for the other two implanted doses the relative proportion of Fe<sub>2</sub>N decreases monotonically with annealing temperature.

### 3. Discussion and conclusions

It is difficult to give an adequate and complete explanation of all the experimental facts described in the previous section. In fact we do not yet have the ideal set of data, since we included the RCC steel data as a case of high carbon steel despite the fact that it also has 12% Cr in its composition.

Some of the compounds formed during implantation can be somehow understood in terms of the phase diagrams for the Fe-N [12] and Fe-C-N [8] systems. The Fe-N phase diagram can for instance explain why Fe<sub>2</sub>N is always preferentially formed above a certain implanted dose, since Fe<sub>2</sub>N is the only nitride stable above a nitrogen concentration of 11 wt%. Also the formation of carbonitride precipitates can be explained by examining the Fe-C-N phase diagram, from where we see that only certain combinations of interstitial carbon and implanted nitrogen allow the formation of these kind of compounds.

On the other hand, fig. 2 displays a picture which seems to indicate that the carbon concentration pre-existent in the steel matrix and the dose of nitrogen implanted are two competitive factors, whose combination will determine the total amount of iron nitrides that will be formed. So, at  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ cm}^{-2}$  the proportion of nitrides initially increases with the increasing of the carbon concentration and then it goes down, whereas for 4 and  $6 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ cm}^{-2}$  the proportion of nitrides initially decreases and after increases with the carbon concentration. For the very large carbon concentration (2 wt%) of the RCC steel we verify that the proportion of nitrides drops drastically at any implanted dose. This might indicate that, at these high carbon concentrations, the precipitation of nitrides is inhibited because all the interstitial sites in the steel matrix are already occupied. Alternatively, the decrease of the proportion of nitrides in RCC steel might be due to the fact that the nitrogen ions are trapped by Cr to form CrN, leaving fewer nitrogen atoms to form iron nitrides. However, the results for stainless steel, which has 18% Cr show that the total amount of nitrides in the as-implanted samples increases with the dose, the proportion of nitrides in stainless steel being almost the same as in pure iron at each dose (see figs. 2 and 4). Therefore we conclude that the major reason for the low amount of nitrides formed in the RCC steel is indeed the high carbon content of the matrix, since most of this carbon is interstitial. Chromium, on the other hand, enters substitutionally in the ferric matrix and, apparently, its higher affinity to nitrogen does not interfere with the formation of iron nitrides during implantation.

The behaviour of the implanted steel surfaces when submitted to thermal annealing also shows peculiar features, which are essentially described in figs. 4(a) to (i).

In fig. 4(a) (1020-steel,  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ cm}^{-2}$ ) we see that the relative spectral area due to the martensite structure remains constant through all the annealing temperatures. This fact indicates that, during annealing, there is only a transformation of one type of nitride into another, without a significant participation of the C and N atoms which are in solid solution in the ferritic matrix. For higher implantation doses [figs. 4(b) and (c)] the situation is quite different. The proportion of martensite drops appreciably with the increase of the annealing temperature, which means that the

interstitials are moving and participating in the formation of precipitates, whose proportion consistently increases.

The behaviour of the implanted RCC steel [figs. 4(d) to (f)] is qualitatively the same, whereas the stainless steel has a completely different behaviour. Here the proportion of austenite is nearly constant at  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ cm}^{-2}$ , and it increases with the annealing temperature for higher implantation doses. This seems to indicate that all the nitrogen resulting from progressive decomposition of  $\text{Fe}_3\text{N}$  is going to interstitial sites and so increasing the concentration of nitrogen in solid solution in the austenitic matrix.

Finally we note that all the samples have a characteristic temperature at which all the components in the CEMS spectrum attributed to nitrides and carbonitrides disappear, indicating that the compounds formed during implantation and subsequent thermal annealing are completely dissolved. By detecting the X-rays in the CEMS experiment we note, for all the samples, that at least part of the released nitrogen is in-diffused forming a quasi-solid solution of stoichiometry close to  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  [7]. This important result supports

current theories, that say that the nitrogen is diffused during wear extending its protective action. The only exception is stainless steel, where the electron and X-ray spectra are the same.

## References

- [1] N.E.W. Hartley, *Thin Solid Films* 64 (1979) 177.
- [2] S. Lo Russo, P. Mazzoldi, I. Scotoni, C. Tosello and S. Tosto, *Appl. Phys. Lett.* 36 (1980) 822.
- [3] H. Herman, *Nucl. Instr. and Meth.* 183 (1981) 887.
- [4] T. Varjoranta, J. Hirvonen and A. Anttila, *Thin Solid Films* 75 (1981) 241.
- [5] G. Longworth and N.E.W. Hartley, *Thin Solid Films* 48 (1978) 95.
- [6] C.A. dos Santos, B.A.S. de Barros Jr., J.P. de Souza and I.J.R. Baumvol, *Appl. Phys. Lett.* 41 (1982) 237.
- [7] M. Ron, In: *Applications of Mössbauer Spectroscopy*, ed., R.L. Cohen, vol. II (Academic Press, New York, 1980) p. 329.
- [8] K.H. Jack, *Proc. R. Soc. A* 195 (1948) 41.
- [9] M. Carbucicchio, L. Bardani and S. Tosto, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 4589.
- [10] G. Principi, P. Matteazi, E. Ramous and G. Longworth, *J. Mat. Sci.* 15 (1980) 2665.
- [11] Y. Ujihira and A. Handa, *J. de Phys.* 40 (1979) C2-586.
- [12] M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys* (McGraw-Hill, New York, 1958).

## Carbonitride precipitation by successive implantation of carbon and nitrogen into pure iron

C A dos Santos<sup>†§</sup>, I J R Baumvolt, E A Garcia<sup>‡</sup> and M Behar<sup>†</sup>

<sup>†</sup> Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 90000 Porto Alegre, RS, Brasil

<sup>‡</sup> Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina

Received 25 August 1983, in final form 26 October 1983

**Abstract.** Conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS) and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to investigate the precipitation of carbonitrides by successive implantation of carbon and nitrogen into pure iron. We have analysed two samples, differing by the order of implantation of the two ionic species. Although the as-implanted surface compositions are rather different, thermal annealing of both samples at 300 °C results in the formation of the same kind of precipitate, namely  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>(C, N).

### 1. Introduction

Nitriding of steels has long been a well known and successful practice in metallurgy. The diffusional addition of nitrogen to the surface of ferrous materials, performed at temperatures characteristic of the ferrite phase (500–600 °C), causes hardening to depths up to 300  $\mu$ m and confers both wear and fatigue resistance on engineering components (Lightfoot and Jack 1973). The advantage of nitriding over other surface hardening methods is the reduced risk of distortion, and the elimination of quenching. The disadvantages are long process times (typically 24 to 72 h), the need to use special steels containing chromium and/or aluminium, and the formation of the so-called 'white layer'. This is soft and brittle and must be removed because it spalls easily in service, leading to accelerated wear and seizure (dos Santos and Baumvol 1983). To overcome these difficulties alternative methods were developed, such as ferritic nitrocarburising, which involves the diffusional addition of both nitrogen and carbon to the surface of ferrous materials (Bell 1975) and produces a compound layer which is not brittle and possesses good wear resistance. The compound layer produced in nitrocarburising is rich in carbon and nitrogen, and it was demonstrated that the best anti-scuffing properties were obtained when it consisted mainly of the close-packed hexagonal  $\epsilon$ -carbonitride phase. Provided this  $\epsilon$ -phase is predominant within the compound layer, the presence of a small amount of other phases, particularly Fe<sub>4</sub>N and Fe<sub>3</sub>C, have no serious adverse effects on the anti-scuffing behaviour (Mitchell and Dawes 1964).

<sup>§</sup> On leave from: Departamento de Física, Teórica e Experimental UFRN, 59000 Natal, RN, Brasil.

The ion implantation technique has provided a completely new method for improving the tribological properties of metallic materials. In particular, steels implanted with nitrogen ions exhibited greatly improved resistance to wear (Dearnaley and Hartley 1978, Hirvonen 1978, Hartley 1979, Herman 1981). It was shown that nitrogen implantation into low carbon steels induces the formation of a very fine dispersion of precipitates with grain size ranging from 10 to 100 Å (Herman 1981), and on the basis of Mössbauer measurements several authors have interpreted these precipitates as carbonitrides (Principi *et al* 1980, Frattini *et al* 1982, dos Santos *et al* 1982, 1983, 1984). Recently a key role was attributed to these compounds in the properties of nitrogen-implanted steels (dos Santos *et al* 1984). However, up to now there have been no Mössbauer measurements of well prepared carbonitrides and the previous interpretations, although based on reasonable arguments, are not definitive.

This question has motivated us to undertake the present experiment, which explores basically the possibilities of forming a protective layer of  $\epsilon$ -carbonitrides on the surface of iron by simultaneous implantation of carbon and nitrogen.

In performing an experimental study of the formation of carbonitrides by ion implantation, one must also consider certain aspects brought about by the existing knowledge of heat treatment, nitriding and carburising. Jack (1948) showed, by nitriding a carbide or carburising a nitride, that the order in which carbon and nitrogen are thermally diffused into the substrate surface has a strong influence on the final compounds that are formed. We wish to discover if the same happens with ion implantation, namely if the saturation of interstitial sites by the first implantation ( $C^+$  or  $N^+$ ) has any influence on the surface composition after the second species ( $N^+$  or  $C^+$ ) has been implanted. In fact recent observations of nitrogen-implanted iron and martensitic carbon steels, submitted to different heat treatments, have demonstrated that the pre-existent structure influences the final surface composition (Longworth and Hartley 1978, Frattini *et al* 1982).

In the present experiment we have analysed two samples. In the first one we implanted first  $C^+$  and then  $N^+$ , and we call this sample  $Fe\{C^+, N^+\}$ . In the second one we inverted the order of implantation, calling it  $Fe\{N^+, C^+\}$ . Thermal annealing at temperatures between 200 and 500 °C was performed in order to establish a comparison with data from nitrogen-implanted carbon steel (dos Santos *et al* 1982, 1983, 1984) and from heat treatment nitriding and carburising (Jack 1948).

## 2. Experimental procedure

Pure iron (99.999%) samples from Goodfellow Metals were electropolished and implanted at the IIVEE 400 keV ion implanter at Porto Alegre. The nominal energies and doses were: 50 keV,  $2 \times 10^{16} C^+$  ion  $cm^{-2}$  and 100 keV,  $1 \times 10^{17} N_2^+$  ion  $cm^{-2}$ . These doses correspond to average concentrations of  $\approx 2.5$  at% of carbon and  $\approx 25$  at% of nitrogen. These are in the typical range of concentrations for the formation of  $\epsilon$ -carbonitrides, according to the F-C-N ternary diagram phase (Jack 1948).

All the samples (discs with diameter 1.5 cm) were implanted (the whole surface) with the same dose rate, namely  $10 \mu A cm^{-2}$ . The choice of a low dose rate is important, since it is known that if its magnitude is high, the heating of the samples can decompose the surface carbonitrides, favouring nitrogen and carbon diffusion towards the bulk. Also, at high dose rate the formation of nitrogen austenite is possible (Carbucchio *et al* 1981), which is undesirable in the present experimental design. In addition, the sample temperatures during implantation were kept below 70 °C.

The accuracy of the ion dose and the spatial uniformity was better than 95 and 98%, respectively.

The nitride and carbonitride identifications were performed using conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS). The CEMS data were obtained in a back-scattering geometry. A proportional counter in which He-5% CH<sub>4</sub> was allowed to flow was added to a conventional constant acceleration Mössbauer spectrometer. The source was <sup>57</sup>Co in a Rh matrix with a nominal activity of 50 mCi. The  $\gamma$  rays were collimated to provide a circular beam with diameter  $\sim 1.5$  cm. Further experimental details and data analysis can be found in recent reviews (Longworth and Atkinson 1981, Tricker 1981).

The thermal annealing was performed in high vacuum ( $\cong 10^{-7}$  Pa) at 200, 300, 450 and 500 °C. All the CEMS measurements were performed at room temperature. To complement the CEMS measurements we have profiled the C and N concentrations using sputtered XPS analysis. The beam areas were about 2 mm in diameter, and several areas of each sample were analysed. This experiment was performed at the Materials Department of the National Atomic Commission of Argentina.

### 3. Experimental results and discussion

The CEMS results are shown in figures 1 and 2 and summarised in table 1, where the hyperfine parameters (internal magnetic field  $H$ , isomer shift  $\delta$  and quadrupole splitting  $\Delta$ ), the relative spectral areas, the linewidths and the goodness-of-fit parameter,  $\chi^2$ , are reported.

The sample implanted with C<sup>+</sup> only (figure 1, curve A), does not show any difference from a characteristic magnetic spectrum of pure iron with six lines. The sample implanted with N<sup>+</sup> only (figure 2, curve A), presents an additional magnetic component with Mössbauer parameters (see table 1) very similar to those previously measured for  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N (Nozik *et al* 1970). This result is consistent with the work of Longworth and Hartley (1978) in nitrogen-implanted iron.

The CEMS spectra for the Fe {C<sup>+</sup>, N<sup>+</sup>} sample, as implanted and annealed, are displayed in figure 1, curves B to E. We can see the drastic change introduced by N<sup>+</sup> implantation (curve B) in the sample previously implanted with C<sup>+</sup>, whose spectrum is shown by curve A. The spectrum B was fitted with four magnetic sextets and one paramagnetic doublet (see table 1). The component  $H_1$  is characteristic of the martensite (Longworth and Hartley 1978). The sextets  $H_2$  and  $H_3$  and the doublet  $Q_1$  can be attributed to the cementite-like carbonitride  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>(C, N) (dos Santos *et al* 1983). The magnetic component  $H_4$  has hyperfine parameters (table 1) almost the same as those measured for  $\epsilon$ -Fe<sub>3,2</sub> (Eickel and Pitsch 1970), but we have experimental evidence that this component can be due to the iron carbonitride  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>(C, N). This evidence is the thermal evolution of the system, comparison with nitrogen- and carbon-implanted iron, heat treatment nitrocarburising and the results of XPS analysis.

Before proceeding with the interpretation of the component  $H_4$ , it is important to better clarify the fitting of the spectrum shown in figure 1, curve B. The interpretation of the components  $H_2$ ,  $H_3$  and  $Q_1$ , as being due to a cementite-like carbonitride was inspired by the work of Ron and Mathalone (1971) and Le Caer *et al* (1971). In fact, the cementite  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C has two different iron sites, with hyperfine parameters  $H = 207$  kOe,  $\Delta = -0.58$  mm s<sup>-1</sup>,  $\delta = 0.17$  mm s<sup>-1</sup> and  $H = 205$  kOe,  $\Delta = 0.32$  mm s<sup>-1</sup> and  $\delta = 0.17$  mm s<sup>-1</sup> (Ron and Mathalone 1971). We have interpreted the variation of the quadrupole interactions and isomer shifts of the present work with respect to those

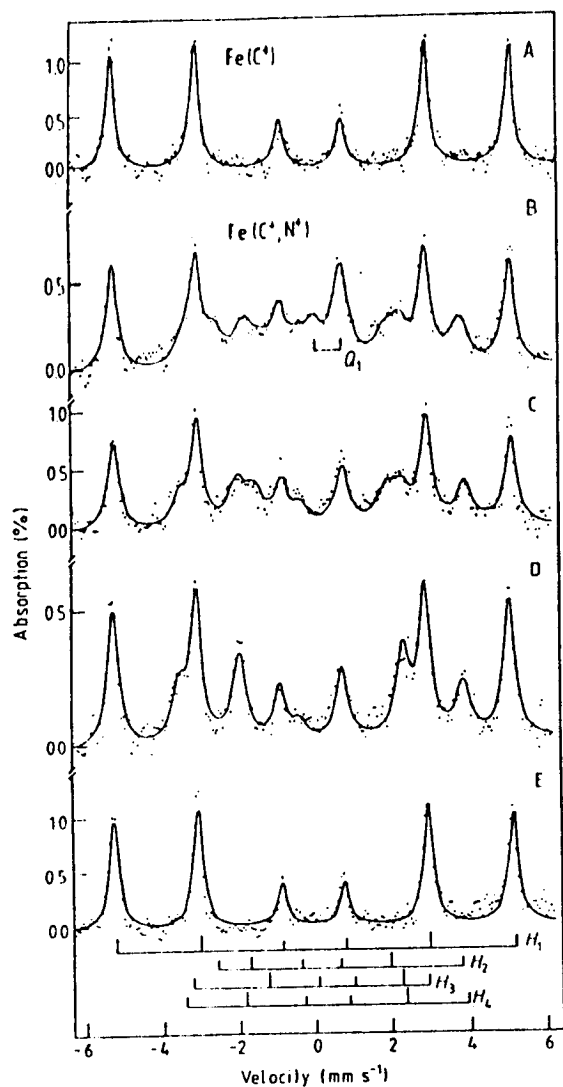


Figure 1.  $^{57}\text{Fe}$  CEMS spectra measured at room temperature: (A) for iron implanted with  $2 \times 10^{16} \text{C}^+$  ion  $\text{cm}^{-2}$  at 50 keV, (B) the same sample implanted with  $1 \times 10^{17} \text{N}_2^+$  ion  $\text{cm}^{-2}$  at 100 keV. Curves (C), (D) and (E), the sample giving results (B) after annealing for 1 h at 200, 300 and 450  $^\circ\text{C}$ , respectively. Source: 40 mCi  $^{57}\text{CoRh}$ .

reported in the literature as due to slightly different environments for the iron atoms. During the implantation process these carbonitrides precipitate with particle sizes ranging from 10  $\text{\AA}$  to more than 100  $\text{\AA}$  (Herman 1981). Precipitates with particle sizes greater than 100  $\text{\AA}$  give rise to the two magnetic components  $H_2$  and  $H_3$ , whereas those less than 100  $\text{\AA}$  give only a paramagnetic quadrupole contribution to the CEMS spectrum (Le Caer *et al* 1971). The ratio between the magnetic and non-magnetic components indicates the particle size distribution.

As the spectra shown in figure 1, curves B and C, represent intermediate stages in the growth of the component  $H_4$ , it is not relevant to the present work to establish a rigorous fitting for them. Even so, we have tried to fit the spectrum in figure 1, curve B, with several alternative sets of parameters, but systematically the computer program converged to the result shown in table 1. The presence of  $H_4$ , on the other hand, is very



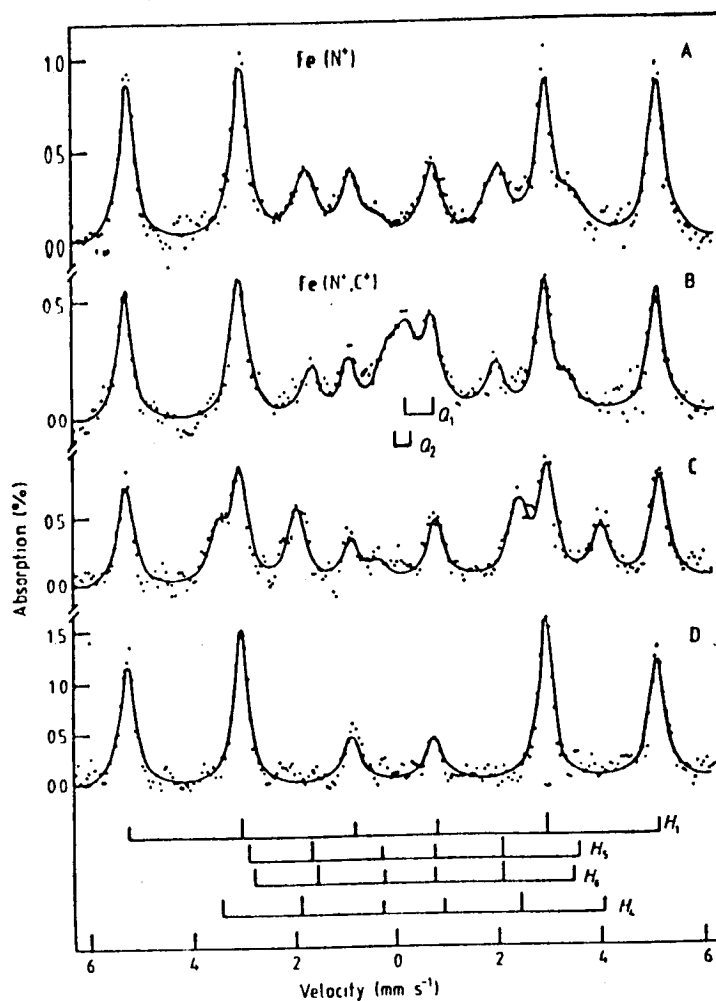


Figure 2.  $^{57}\text{Fe}$  CEMS spectra measured at room temperature: (A) for iron implanted with  $1 \times 10^{17} \text{ N}_2^+ \text{ ion cm}^{-2}$  at 100 keV, (B) the same sample implanted with  $2 \times 10^{16} \text{ C}^+ \text{ ion cm}^{-2}$  at 50 keV. Curves (C) and (D) the sample giving results (B) after annealing for 1 h at 300 and 450 °C, respectively. Source: 50 mCi  $^{57}\text{CoRh}$ .

significant, because it has been observed with several nitrogen-implanted steels annealed at temperatures between 250 and 400 °C (dos Santos *et al* 1982, 1983, 1984).

In order to check the concentration profiles of C and N in the iron substrate we performed x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) around the Fe, C and N characteristic energies. The XPS spectra were recorded after successive sputtering (by  $\text{Ar}^+$  bombardment) from 50 to 1100 Å. In figure 3 we show the concentration profiles of C and N in the sample  $\text{Fe}\{\text{C}^+, \text{N}^+\}$  annealed at 300 °C. Since the implanted dose of  $\text{C}^+$  is much lower than  $\text{N}^+$ , we see that there exists a strong carbon contamination in our XPS chamber. The level of contamination is distributed in depth, but the existence of a plateau between 200 and 700 Å can be used as a guide to deduce the real concentration of implanted  $\text{C}^+$ . We estimate this real concentration as having a nearly constant value around 2 at% between 200 and 700 Å.

A more careful analysis with XPS, both on the concentration profiles and on the XPS lineshapes, can provide further confirmation of this result. However, in order to perform

Table 1. Parameters used to fit the different  $^{57}\text{Fe}$  CEMS spectra of figures 1 and 2. Uncertainties on the last figures are reported in brackets.

Sample	Treatment	<i>H</i>	$\Delta$	$\delta\ddagger$	Area (%)	$\Gamma\$,  $ ( $\text{mm s}^{-1}$ )	$\chi^2\¶$	
		(kOe)	( $\text{mm s}^{-1}$ )	( $\text{mm s}^{-1}$ )				
Fe{C <sup>+</sup> }	As-implanted	<i>H</i> <sub>1</sub>	332(4)	—	—	100	0.29	0.78
Fe{C <sup>+</sup> , N <sup>+</sup> }	As-implanted	<i>H</i> <sub>1</sub>	332(4)	—	0.01§	49	0.36	0.43
		<i>H</i> <sub>2</sub>	203(4)	0.54(5)	0.42(2)	25	0.56	—
		<i>H</i> <sub>3</sub>	196(4)	-0.67(8)	0.21(5)	10	0.55	—
		<i>H</i> <sub>4</sub>	240(5)	—	0.29(3)	9	0.50	—
		<i>Q</i> <sub>1</sub>	—	0.69(6)	0.44(3)	7	0.49	—
	Annealed† 200 °C	<i>H</i> <sub>1</sub>	330(3)	—	—	58	0.38	0.78
		<i>H</i> <sub>2</sub>	194(4)	0.68(8)	0.58(4)	20	0.54	—
		<i>H</i> <sub>4</sub>	240(4)	0.03(2)	0.25(2)	22	0.46	—
	Annealed 300 °C	<i>H</i> <sub>1</sub>	330(4)	—	0.02§	63	0.38	0.44
		<i>H</i> <sub>4</sub>	240(3)	—	0.27(1)	37	0.44	—
Annealed 450 °C	<i>H</i> <sub>1</sub>	330(4)	—	—	100	0.31	0.65	
Fe{N <sup>+</sup> }	As-implanted	<i>H</i> <sub>1</sub>	331(3)	—	-0.01§	67	0.39	0.58
		<i>H</i> <sub>5</sub>	212(4)	0.12(3)	0.23(2)	33	0.64	—
Fe{N <sup>+</sup> , C <sup>+</sup> }	As-implanted	<i>H</i> <sub>1</sub>	330(4)	—	-0.01§	60	0.36	0.45
		<i>H</i> <sub>6</sub>	202(4)	0.08(4)	0.28(2)	20	0.44	—
		<i>Q</i> <sub>1</sub>	—	0.63(8)	0.51(5)	8	0.46	—
		<i>Q</i> <sub>2</sub>	—	0.37(5)	0.16(2)	12	0.49	—
	Annealed 300 °C	<i>H</i> <sub>1</sub>	332(4)	—	-0.01§	60	0.39	0.61
		<i>H</i> <sub>4</sub>	240(3)	0.03(1)	0.30(1)	40	0.44	—
Annealed 450 °C	<i>H</i> <sub>1</sub>	332(4)	—	-0.01§	100	0.36	0.73	

† Error:  $\pm 10$  °C.

‡ Relative to  $\alpha$ -Fe.

§ Error smaller than 0.01.

|| Linewidth at half-maximum (LWHM) of the  $-\ddagger \rightarrow -\ddagger$ .

¶ Reduced chi-square, as defined by Bevington (1969).

this analysis we have to overcome certain difficulties such as the use of standards to measure the absolute concentration of carbon and nitrogen, the determination of the level of carbon contamination in the xps chamber and, finally, a quantitative method for taking into account the fact that, in our case, the carbonitrides do not form a plain layer, but are distributed as precipitates in the iron matrix.

We can see from figure 1, curve D, and table 1 that after annealing at 300 °C the only precipitate observed is *H*<sub>4</sub>. Now if *H*<sub>4</sub> were due to  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N, that is to say if the implanted carbon were not participating in the precipitation process, our result would be similar to that of pure iron implanted with  $2 \times 10^{17}$  N<sup>+</sup> ion cm<sup>-2</sup> and annealed at temperatures between 200 and 500 °C (Longworth and Hartley 1978). But this is not the case. In particular the spectra obtained by Longworth and Hartley (1978) do not have any trace of  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N. The possibility of a mixture of carbides and nitrides can also be eliminated. Implantation of carbon into pure iron showed a significant amount of carbides only for doses above  $2 \times 10^{17}$  ions cm<sup>-2</sup> (Longworth and Atkinson 1981). In addition, the only

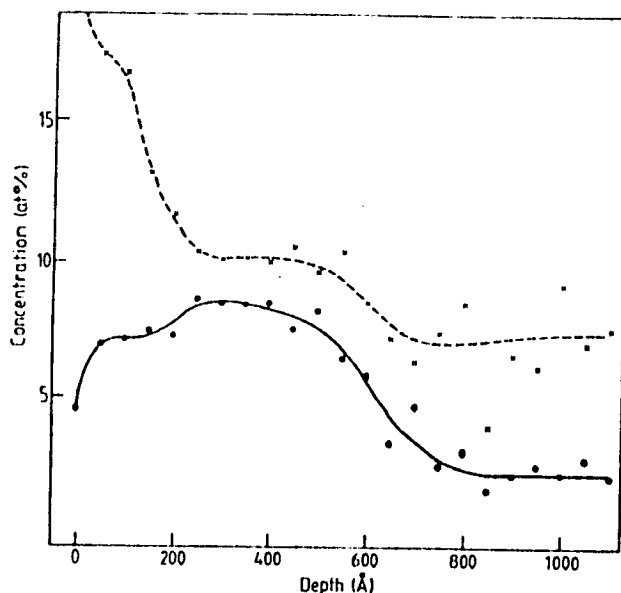


Figure 3. Depth profiles of the relative concentrations of C (---) and N (—), as measured by xps, for the sample Fe {C<sup>+</sup>, N<sup>+</sup>} annealed at 300 °C. The carbon contamination was not subtracted.

carbide with hyperfine parameters close to those of the component  $H_4$  is the  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C (Ron 1980), but with the carbon concentration of our samples (~2.5 at%) it is impossible to form an  $\epsilon$ -carbide. So we concluded that in the present experiment the implanted C<sup>+</sup> and N<sup>+</sup> ions are definitely participating in the same precipitates. This is confirmed by the xps concentration profiles, if we recall that most of the conversion electrons come from the first 750 Å below the surface (Longworth and Hartley 1978). We could also conclude that these precipitates are  $\epsilon$ -nitrides with some carbon inclusion, but this is exactly the crystallographic situation that characterises an  $\epsilon$ -carbonitride (Jack 1948).

Moreover, it is known that  $\epsilon$ - and  $\zeta$ -nitrides and carbonitrides have very similar crystalline structures and that the  $\epsilon$ -phase ranges from approximately Fe<sub>3</sub>M to Fe<sub>2</sub>M (M = N or N, C) (Jack 1948). From these results it is reasonable to expect that they have also similar hyperfine parameters. In fact it has been shown that  $\epsilon$ - and  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N are indistinguishable by Mössbauer spectroscopy (Chabanel *et al* 1968). In addition CEMS analysis of a carbon steel that has been nitrocarburised by Tufftriding, showed a spectrum similar to the component  $H_4$  (Ujihira and Handa 1979). These authors interpreted that surface composition as a mixture of  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>C and  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N, but from nitrocarburising studies it is known that the compound layer formed by Tufftriding consists mainly of  $\epsilon$ -carbonitrides (Bell 1975). So, all the evidence is that  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N and  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>(C, N) are indistinguishable by Mössbauer measurement. However, in the present study the experimental results suggest the presence of  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>(C, N) and not of  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N.

We consider now the effect of changing the order in which the species C<sup>+</sup> and N<sup>+</sup> are implanted. In figure 2 we show the CEMS spectra for the as-implanted and thermally annealed Fe {N<sup>+</sup>, C<sup>+</sup>} samples. The as-implanted sample (figure 2, curve B) shows a completely different picture as compared to the Fe {C<sup>+</sup>, N<sup>+</sup>} sample (figure 1, curve B). The CEMS spectrum of figure 2, curve B, was fitted with one magnetic component,  $H_6$ , and two non-magnetic (quadrupole interaction),  $Q_1$  and  $Q_2$ , as well as the  $H_1$  sextet due to the iron substrate. The  $H_6$  and  $Q_1$  components can again be associated with  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>(C, N) precipitates as in the Fe {C<sup>+</sup>, N<sup>+</sup>} sample. The Mössbauer parameters of the  $Q_2$

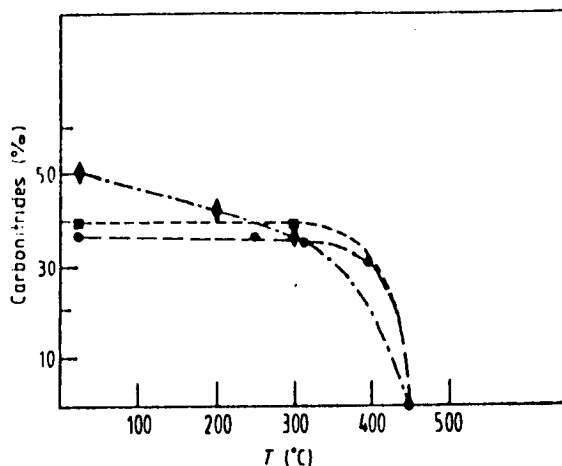


Figure 4. Carbonitride concentration as a function of annealing temperature for nitrogen-implanted carbon steel (●), Fe {C<sup>+</sup>, N<sup>+</sup>} (◆) and Fe {N<sup>+</sup>, C<sup>+</sup>} (■) samples. The 1020-steel sample was implanted with  $1 \times 10^{17}$  N<sub>2</sub><sup>+</sup> ion cm<sup>-2</sup> at 100 keV.

component are not ascribable to any known nitride or carbide. In addition, this paramagnetic doublet has not been observed in any other sample. So, based on the present experiment alone it is not possible to give an interpretation to this component.

The Fe {N<sup>+</sup>, C<sup>+</sup>} sample annealed at 300 °C shows a spectrum (figure 2, curve C) identical to the corresponding one for the Fe {C<sup>+</sup>, N<sup>+</sup>} sample (figure 1, curve D). The annealing at 450 °C also reproduces the same behaviour as for the sample Fe {C<sup>+</sup>, N<sup>+</sup>}, such that only the pure iron sextet is observed in the CEMS spectrum.

A comparison can be established between the total concentration of carbonitrides formed in each sample. In figure 4 we plot the relative spectral areas corresponding to carbonitride compounds existing in the two samples of the present work, as-implanted and at each annealing temperature, together with the corresponding values for the low carbon steel (1020-type) implanted with  $2 \times 10^{17}$  N<sup>+</sup> ion cm<sup>-2</sup> (dos Santos *et al* 1983).

Inspection of figure 4 shows that the three different samples have very similar concentrations of carbonitrides over the whole temperature interval used for thermal treatment.

#### 4. Conclusions

The first aim of the present experiment, namely the formation of carbonitrides by simultaneous implantations of C<sup>+</sup> and N<sup>+</sup>, was fully accomplished since in both samples carbonitride compounds were observed. It can also be clearly concluded by comparing figure 1, curve B, and figure 2, curve B, (and the corresponding data of table 1) that the order of implantation plays an important role in the surface composition. These results are in agreement with previous works where it was noticed that the pre-existing structure has a strong influence on the formation of the final compound (Fratini *et al* 1982) and also with heat treatment nitrocarburising, where the final carbonitride compound depended upon whether the carburising of a nitride or the nitriding of a carbide was performed (Jack 1948).

It was observed that despite the different compounds that are initially formed in the Fe {N<sup>+</sup>, C<sup>+</sup>} and Fe {C<sup>+</sup>, N<sup>+</sup>} samples, after annealing at 300 °C only the  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>(C, N)

carbonitride is present. This result is in agreement with Jack's observation that around 300 °C (in vacuum) all carbonitrides transform into  $\epsilon$ -carbonitrides. This also occurred in low carbon steel implanted with nitrogen, where after annealing at 300 °C only  $\epsilon$ -carbonitrides remained stable at the surface.

A final conclusion is reached by considering the influence on the precipitation process of the interstitials pre-existent on the sample to be implanted. Inspection of figure 4 reveals that the amount of carbonitrides precipitated during implantation is governed by the interstitials if their concentration is high, and by the implanted dose if the interstitial concentration is low. So, although in the Fe {N<sup>+</sup>, C<sup>+</sup>} sample the implanted dose of carbon is low (10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>), the amount of carbonitrides precipitated is comparable to that of Fe {C<sup>+</sup>, N<sup>+</sup>} and 1020 steel samples. These conclusions are corroborated by experimental results existing for nitrogen-implanted carbon steels.

#### Acknowledgments

We want to express our gratitude to our colleagues Professors F C Zawislak, J P de Souza and R P Livi for their assistance in the initial stage of the experiments. This work was supported in part by CNPq, CAPES and FINEP (Brasil).

#### References

- Bell T 1975 *Heat Treatment of Metals* vol 2 (London: The Metals Society) pp 39-49
- Bevington P R 1969 *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences* (New York: McGraw-Hill) p 188
- Carbucicchio M, Bardani L and Tosto S 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 4589-92
- Chabanel M, Janot C and Motte J P 1968 *C.R. Acad. Sci. Paris* **226** B419-22
- Dearnaley G and Hartley N E W 1978 *Thin Solid Films* **54** 215-32
- dos Santos C A and Baumvol I J R 1983 in *Ion Implantation: Equipment and Techniques* ed. H Ryssel and H Glawischwig (Springer Series in Electrophysics **11**) pp 347-56
- dos Santos C A, de Barros Jr B A S, de Souza J P and Baumvol I J R 1982 *Appl. Phys. Lett.* **41** 237-9
- dos Santos C A, Behar M and Baumvol I J R 1984 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **4** 17 551-62
- dos Santos C A, Behar M, de Souza J P and Baumvol I J R 1983 *Nucl. Instrum. Methods* **209/210** 907-12
- Eickel K H and Pitsch W 1970 *Phys. Status Solidi* **39** 121-9
- Fratini R, Principi G, Lo Russo S, Tiveron B and Tosello C 1982 *J. Mater. Sci.* **17** 1683-7
- Hartley N E W 1979 *Thin Solid Films* **64** 177-90
- Herman H 1981 *Nucl. Instrum. Methods* **182/183** 887-98
- Hirvonen J K 1978 *J. Vac. Sci. Technol.* **15** 1662-8
- Jack K H 1948 *Proc. R. Soc. A* **195** 41-55
- Le Caer G, Simon A, Lorenzo A and Génin J M 1971 *Phys. Status Solidi* **6** K97-K100
- Lightfoot B J and Jack D H 1973 *Heat Treatment '73* (London: The Metals Society) pp 248-54
- Longworth G and Atkinson R 1981 in *Mössbauer Spectroscopy and its Chemical Applications* ed. J G Stevens and G K Shenoy (Washington: American Chemical Society) pp 101-6
- Longworth G and Hartley N E W 1978 *Thin Solid Films* **48** 95-104
- Mitchell E and Dawes C 1964 *Metal Treatment and Drop Forming* **31** 3-16
- Nozik A J, Wood Jr J C and Haacke G 1970 *Solid State Commun.* **8** viii
- Principi G, Matteazzi P, Ramous E and Longworth G 1980 *J. Mater. Sci.* **15** 2665-8
- Ron M 1980 in *Applications of Mössbauer Spectroscopy* vol 2 ed. R L Cohen (New York: Academic Press) pp 329-92
- Ron M and MATHALONE Z 1971 *Phys. Rev.* **B4** 774-7
- Tricker M J 1981 in *Mössbauer Spectroscopy and its Chemical Applications* ed J G Stevens and G K Shenoy (Washington American Chemical Society) pp 63-100
- Ujihira Y and Handa A 1979 *J. Physique* **40** C2 586-8

## V - COMPOSIÇÃO SUPERFICIAL E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE AÇOS CARBONO IMPLANTADOS COM NITROGÊNIO

Neste capítulo, baseado no artigo "Surface Modifications and the Mechanical Properties of Carbon Steels Implanted with Nitrogen" (Apêndice V.A), são apresentadas as noções básicas de algumas propriedades mecânica e tribológicas dos metais, uma revisão da literatura sobre os efeitos da implantação de nitrogênio em aços carbono, e uma seção, extraída do Apêndice V.A, sobre os mecanismos de proteção das superfícies implantadas.

Salienta-se, mais uma vez, que na categoria de aços carbono estão também incluídos aços de baixa liga, i.e., com concentração, por elemento liga, inferior a 2% em peso. Esta decisão, aparentemente arbitrária, é plenamente justificável. Primeiramente, o aço carbono desperta grande interesse acadêmico pela sua simplicidade e por sua grande sensibilidade à implantação de nitrogênio. Por outro lado, são os aços ferramenta e os aços liga em geral que apresentam maiores possibilidades de aplicações tecnológicas. Portanto, sob o ponto de vista de um trabalho acadêmico com uma perspectiva de aplicação, é interessante fixar-se em sistemas simples, sem perder o vínculo com aqueles mais complexos e de interesse tecnológico.

### V.1 - Propriedades Mecânicas e Tribológicas dos Metais

#### V.1a - Atrito e Desgaste

Atrito e desgaste são duas propriedades intimamente relacionadas, porém completamente independentes, na medida em que há situações onde o atrito é grande e o desgaste pequeno, e vice-versa. Constituíndo a essência da Tribologia, ambas as proprie-

dades são conhecidas, usadas e estudadas há milênios. Apesar disso, e da sua importância, a complexidade do assunto reflete-se no fato de que até o presente momento não se tem um conhecimento acabado dos mecanismos responsáveis pelos fenômenos tribológicos [1-5]. Não há sequer unanimidade quanto à classificação dos mecanismos de desgaste. Com relação aos estudos de implantação iônica, um ponto de vista interessante ao qual nos fixaremos, é apresentado por Baumvol [5]. Segundo ele, o desgaste pode ser definido como a remoção gradual de material de uma superfície, como resultado de uma ação mecânica. Para efeito desse trabalho, a corrosão não é considerada um tipo de desgaste porque não é resultante de uma ação mecânica. De acordo com este ponto de vista, distingue-se dois tipos de desgaste: adesivo e abrasivo. Este último tipo de desgaste não será discutido no presente trabalho.

Sendo um dos mecanismos mais comuns nos processos tribológicos [6], o desgaste adesivo consiste, basicamente, na interação plástica entre as micro-asperidades superficiais, resultando em adesão local, deformação e a subsequente decoesão de minúsculas partículas [4]. A importância atribuída a este mecanismo não é arbitrária. Segundo Burwell e Strang [7], entre os vários processos de desgaste (corrosão, fadiga, abrasão, adesão, erosão) este é o único inevitável. Por mais lubrificado que seja o contato entre duas superfícies, sempre haverá interação entre as micro-asperidades.

A experiência básica para observação do desgaste adesivo consiste no deslizamento de uma superfície sobre a outra, sob a ação de uma força normal. Define-se o parâmetro de desgaste adesivo através da relação

$$K = \frac{\Delta V \cdot H}{L \cdot x} \quad (V.1)$$

onde  $\Delta V$  é o volume do material removido, H a dureza da superfície, L a força aplicada e x a distância de deslizamento [6].

Existem várias técnicas para se medir o parâmetro K (ou equivalentes [5,6]); entretanto, serão apresentadas aqui apenas as duas mais usadas: teste do pino sobre disco e teste dos cilindros cruzados.

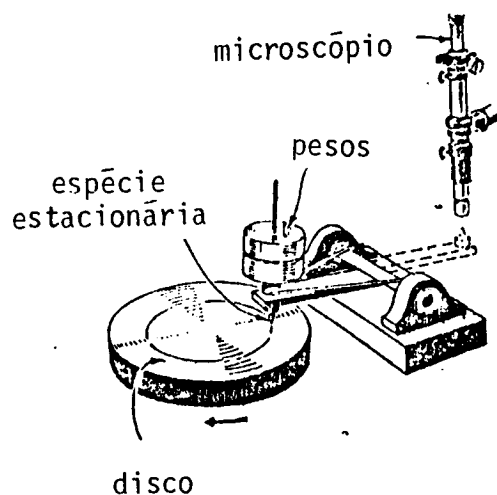


Figura V.1 - Esquema do equipamento desenvolvido por Burwell e Strang [7], para medida de desgaste adesiva (teste do pino sobre disco). O teste é realizado, via de regra, em condições lubrificadas.

Desenvolvido por Burwell e Strang [7], o teste do pino sobre disco é realizado com um equipamento semelhante ao esquematizado, na Fig. IV.1. O material do pino é, em geral, menos duro do que o do disco, e o volume do material removido é calculado a partir da variação no volume do pino, que pode ser cilíndrico, cônico ou circular. Conforme será visto mais adiante, os testes com discos implantados são realizados com pinos de materiais resistentes (p.ex. carbeto de tungstênio), e investiga-se o efeito da im



plantação no disco sobre o desgaste de ambos os componentes do par tribológico.

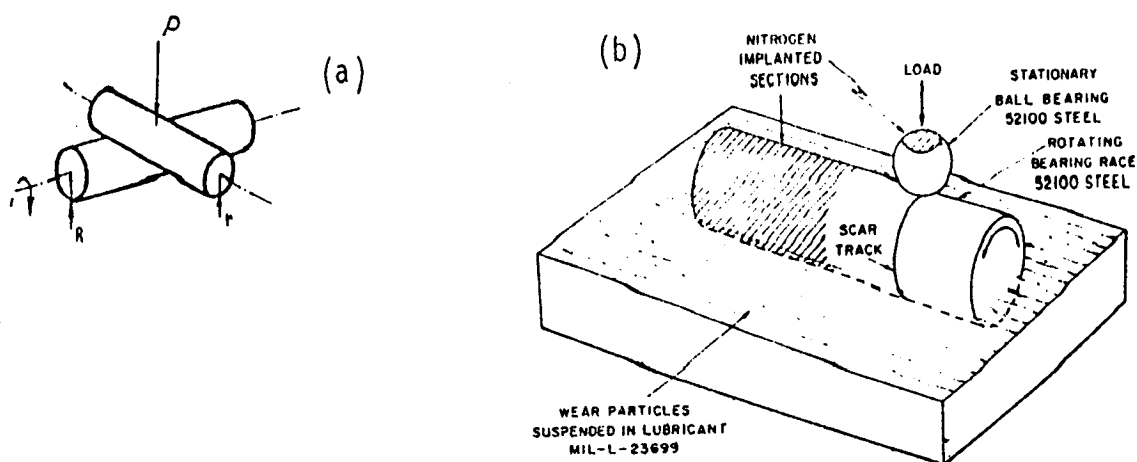


Figura V.2 - (a) Esquema do teste dos cilindros cruzados [8];  
(b) teste da bola sobre cilindro [9].

Os testes dos cilindros cruzados, ou da bola sobre o cilindro, são semelhantes ao do pino sobre o disco, com a vantagem de serem mais simples e não necessitarem de equipamentos especializados. Os esquemas básicos de ambos os testes são apresentados na Fig. V.2. Em ambos o desgaste pode ser medido através de exame com microscópio ótico da trilha de desgaste no cilindro (ou bola) superior. Outros testes de desgaste, tais como os realizados com as máquinas Falex e de movimento recíproco, são apresentados na referência [5].

## V.1b - Dureza

O conceito de dureza de um corpo sólido depende do tipo de aplicação que se enfoca. Pode-se definir dureza como a resistência à deformação plástica permanente, ao desgaste, ao corte, ou ao risco produzido por outro metal [10]. De qualquer forma, reconhece-se que a dureza de um metal está relacionada com a sua resistência ao desgaste. No contexto dos estudos de implantação iônica, tem-se usado o conceito de dureza como a resistência à penetração de um material duro no corpo de prova.

Existem três testes de dureza por penetração largamente utilizados na metalurgia, desenvolvidos por Brinell (1900), Rockwell (1922) e Smith e Sandland (dureza Vickers, 1925). Essencialmente, esses testes consistem em comprimir um penetrador (esférico, cônico ou piramidal) sobre a superfície do corpo de prova. O parâmetro de dureza é definido, basicamente, como o quociente entre a carga aplicada e a área da deformação causada [10].

No caso de superfícies implantadas, o uso dos testes acima apresenta dois problemas sérios. O primeiro refere-se ao fato de que nas condições usuais o penetrador ultrapassa a camada implantada. Nesse caso, a dureza medida estará refletindo em parte uma propriedade do substrato. Mesmo assim, alguns testes têm sugerido o aumento da dureza em superfícies implantadas [9]. Por outro lado, se a penetração for inferior a  $0.1 \mu\text{m}$ , a superfície de contacto terá dimensões inferiores a  $3 \mu\text{m}$ , o que torna bastante imprecisa a sua medida. Para contornar estas dificuldades, testes de micro-dureza têm sido especialmente desenvolvidos para uso em superfícies implantadas [11,12]. Nesses testes a profundidade de

penetração é medida com resolução superior a 5 nm, bem inferior, portanto, à espessura da camada implantada (~100 nm).

### V.1c - Fadiga

Juntamente com o desgaste, a fadiga é uma das principais preocupações da Engenharia Mecânica. A ruptura por fadiga ocorre quando o material é submetido a uma carga ciclicamente. Segundo Fine [13], o processo pode ser dividido em cinco etapas:

(i) Deformação plástica cíclica, anterior à formação de uma fissura.

(ii) Formação de uma ou mais micro-fissuras.

(iii) Propagação das micro-fissuras para formar uma ou mais macro-fissuras.

(iv) Propagação de uma ou mais macro-fissuras.

(v) Ruptura final.

O esforço cíclico provoca a deformação plástica e o conseqüente surgimento de extrusões e intrusões na superfície do metal. Estes pontos de alta concentração de tensão propiciam a formação de micro-fissuras. Grande produção de micro-fissuras também se dá nos contornos de grão [13,14]. Fisicamente, o que acontece é o seguinte [13]: durante a deformação plástica as dislocações emergem na superfície ou empilham-se em obstáculos (contornos de grão, precipitados e filmes de óxidos). Se as dislocações emergem continuamente na superfície, o acúmulo das bandas de deslizamento pode originar a micro-fissura. Se, por outro lado, as dislocações são empilhadas em obstáculos, elas poderão iniciar um processo de avalanche, provocando o surgimento de ex-

trusão, intrusão e outros tipos de deformação plástica, nucleadores de micro-fissuras. Deve-se observar, no entanto, que o empilhamento de dislocações em precipitados depende do tamanho destes. Dependendo do material, há um tamanho limite, abaixo do qual os precipitados inibem a formação das bandas de deslizamento largas. Isto significa que as dislocações são distribuídas homogeneamente, dificultando a formação de micro-fissuras [15]. Uma vez formada, a micro-fissura cresce e se propaga, formando a macro-fissura. Esta provocará a ruptura do material.

Os testes de fadiga são geralmente realizados numa máquina de flexão rotativa ("rotating-bend machine"), cujo esquema é apresentado na Fig. V.3. Os resultados do teste são geralmente apresentados sob a forma de uma curva tensão x número de ciclos, ou curva S-N (Stress & Cycles Number). A tensão é aquela necessária para romper o corpo de prova em determinado número de ciclos [10].

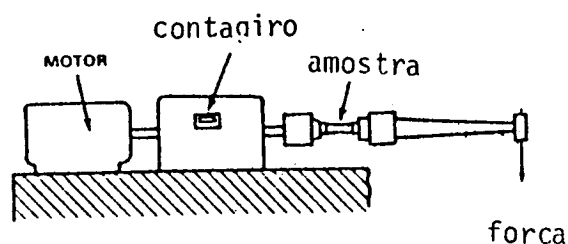


Figura V.3 - Esquema da máquina de flexão rotativa usada para testes de fadiga [9].

## V.2 - Propriedades Mecânicas e Tribológicas de Aços Carbono Implantados com Nitrogênio

Nesta seção serão apresentados alguns resultados experimentais disponíveis na literatura. Na seção seguinte tentar-

se-ã correlacionar os efeitos observados com a composiçãõ super\_ ficial desses aços, implantados em condições semelhantes.

### V.2a - Desgaste

Os primeiros testes de desgaste em superfícies implan\_ tadas foram realizados em Harwell (Inglaterra), por volta de 1972 [16]. Nestes experimentos, realizados com a máquina de pino sobre disco, diversos tipos de aço foram implantados com  $N^+$  (30-100 KeV) com doses entre  $10^{17}$  e  $10^{18} N^+.cm^{-2}$ . Em todos os testes o pino era de aço inoxidável 440C (1 C, 17 Cr, % em peso). Mediu-se o parâmetro de desgaste (eq. V.1) do pino. Um resulta\_ do típico dos trabalhos realizados em Harwell é apresentado na Fig. V.4. Observa-se que a taxa de desgaste reduz-se consideravel\_ mente, principalmente quando a carga aplicada é superior a 20 N.

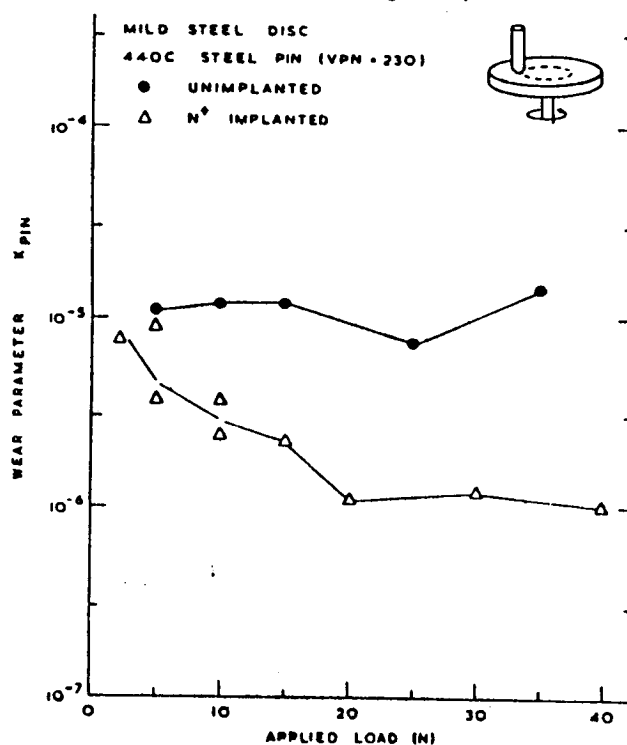


Figura V.4 - Parâmetro de desgaste para o par aço inox (pino)-aço macio (disco) implantado com  $10^{18} N^+.cm^{-2}$ , a 35 KeV [16].

Resultados semelhantes têm sido observados por outros pesquisadores, usando diversos tipos de substrato (ferro e aços), e diferentes testes de desgaste [17-26]. Redução na taxa de desgaste tem sido, portanto, sistematicamente observada. Dois fatos chamam a atenção dos estudiosos da área: a persistência do efeito protetor e a dependência na dose implantada.

Apesar de que a profundidade da camada implantada é da ordem de 1000 Å, resultados experimentais têm mostrado que a resistência ao desgaste persiste, mesmo após a remoção de alguns  $\mu\text{m}$  da superfície implantada [17,24-26]. Determinação do perfil de nitrogênio através de reações nucleares ( $\text{N}^{14}(\text{d}\alpha)\text{C}^{12}$  ou  $\text{N}^{15}(\text{p}\alpha\gamma)\text{C}^{12}$ ) sugerem que há difusão de nitrogênio para o interior da amostra. Para o caso de um aço ferramenta de baixa liga [17], observou-se a presença de 20% da dose implantada, após a remoção de 5  $\mu\text{m}$  de material superficial.

Em estudo recente, Fayeulle et al [27] investigaram o efeito da dose implantada na migração do nitrogênio durante o processo de desgaste. Seus resultados mostraram que, após a remoção de aproximadamente 60 nm ( $R_p \approx 50$  nm), a quantidade de nitrogênio na amostra depende da dose implantada. A maior concentração é obtida quando se implanta  $2 \times 10^{17}$   $\text{N}^+$ . É interessante notar que este resultado concorda com a observação de que a resistência ao desgaste depende da dose implantada, conforme claramente demonstrado por vários autores [17,18,21,22,25] e ilustrado na Fig. V.5.

Finalmente, deve-se mencionar um fato experimental observado por Dearnaley e Hartley [25], e que recentemente tem sido objeto de estudo de alguns grupos [23,28]. Trata-se do efei-

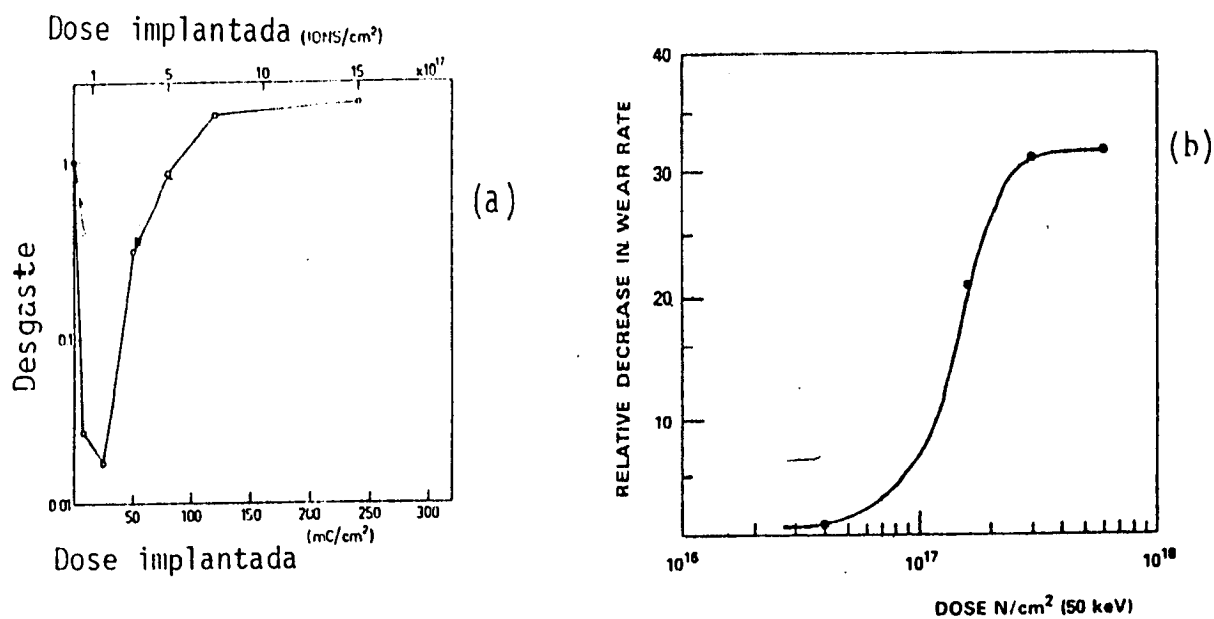


Figura V.5 - Efeito da dose implantada sobre a taxa de desgaste. (a) Aço carbono 1015. Teste realizado com uma máquina de movimento recíproco [18]; (b) aço ferramenta En 40B, previamente nitretado. Teste do pino sobre disco [25].

to sinérgico obtido com a implantação de nitrogênio em aços previamente nitretados ou carbetados através de processos convencionais (Cap. II). Na Fig. V.6 são apresentados dois resultados típicos.

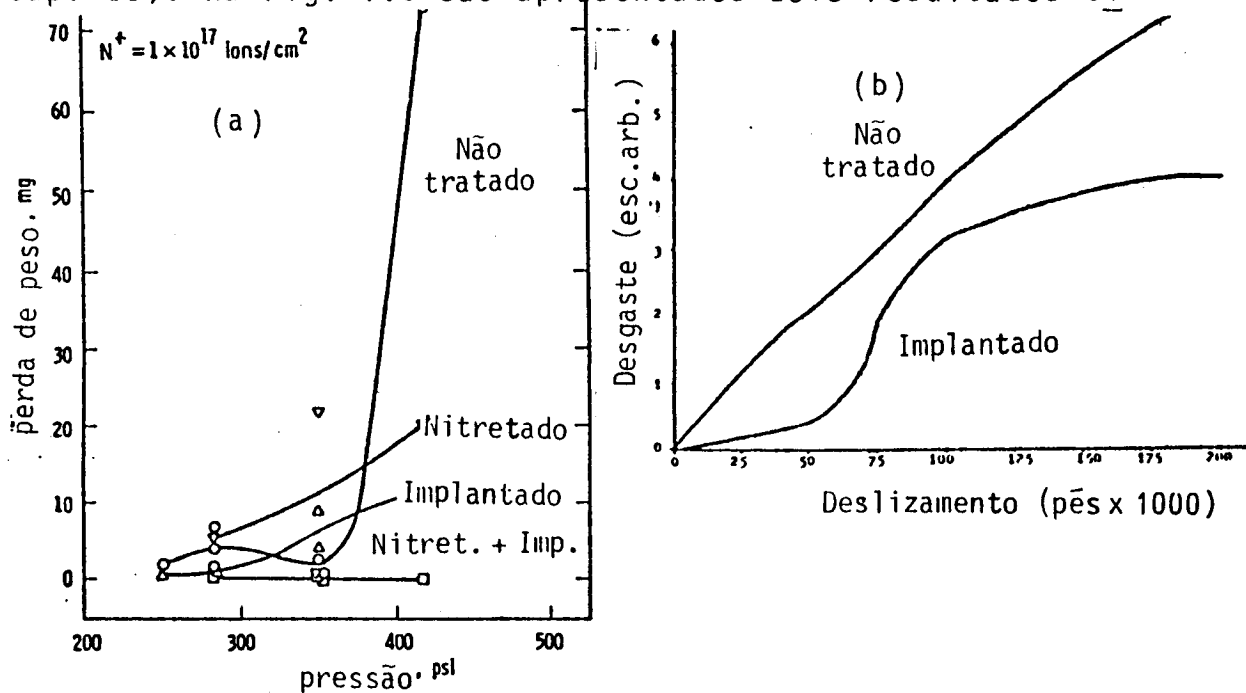


Figura V.6 - (a) Efeito sinérgico obtido com o aço inox 17-4PH [28]; (b) idem, aço liga 4140 carbetado e implantado com  $5 \times 10^{17}$   $N^+ \text{cm}^{-2}$  [23].

## V.2b - Fadiga

Como no caso do desgaste, os testes de fadiga em aços implantados com nitrogênio tiveram início em Harwell [6]. Entretanto, os resultados mais significativos foram obtidos por Hu et al [29,30] e Lo Russo et al [31].

Hu et al [29] implantaram nitrogênio de 150 KeV no aço carbono 1018, a uma dose de  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ . Os testes de fadiga foram realizados com a máquina de flexão rotativa (Fig.V.3). Quatro amostras foram analisadas: não implantada, implantada, implantada e naturalmente envelhecida ( $23^{\circ}\text{C}$ , 16 semanas), e implantada com envelhecimento artificial ( $100^{\circ}\text{C}$ , 6 hs). Os resultados são apresentados na Fig. V.7a. Observou-se que os dois tipos de envelhecimento resultaram no aumento do tempo de fadiga.

Num estudo semelhante, Lo Russo et al [31] investigaram o efeito da dose implantada e da densidade de corrente sobre a resistência à fadiga do aço 38NCD4 (0.35C, 0.82Ni, 0.72Cr, 0.20Mn, 0.20Si, % em peso). A dose implantada variou de  $5 \times 10^{16}$  a  $5 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ , e a densidade de corrente de 50 a  $200 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Conforme pode-se ver na Fig. V.7b, o tempo de fadiga aumenta consideravelmente para as amostras implantadas com doses em torno de  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ .

## V.2c - Dureza

A dureza dos materiais tem sido frequentemente associada à sua resistência ao desgaste [6,11,12,24,32]. Há casos em que se mede a dureza para avaliar resistência ao desgaste, e



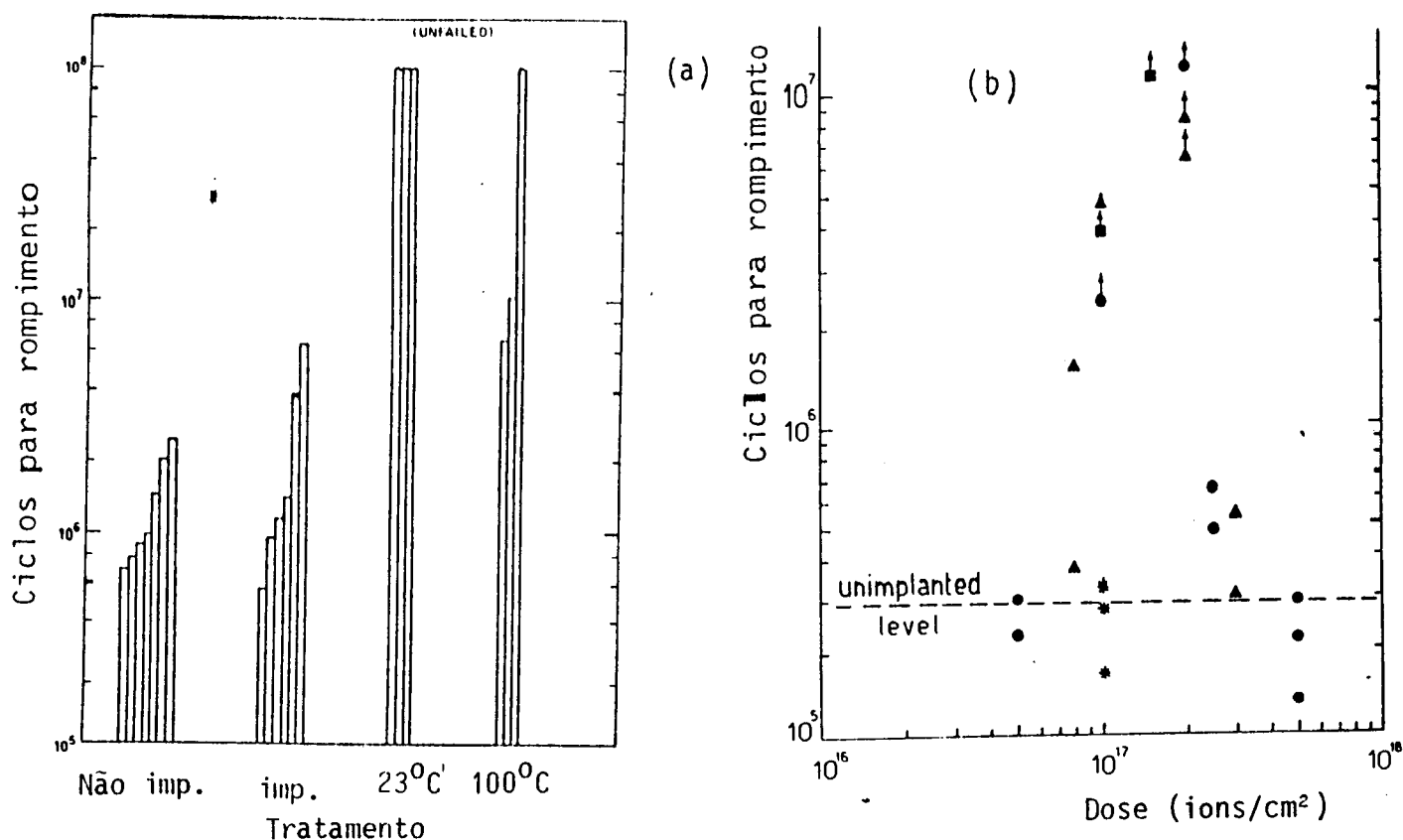


Figura V.7 - Teste de fadiga do aço 1018 implantado com  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  (150 KeV) e submetido a dois tipos de envelhecimento [30]; (b) efeito da dose implantada e da densidade de corrente na resistência à fadiga do aço 38NCD4 [31].

vice-versa. De um modo geral, os testes de dureza são muito fáceis de serem realizados. Entretanto, como já foi dito, no caso de materiais implantados essas medidas devem ser realizadas com muito cuidado. Técnicas especiais de micro-dureza foram desenvolvidas para superar os problemas característicos das amostras implantadas [11,12]. Em consequência do grande refinamento técnico dessas medidas, poucos são os grupos em condições de realizar estudos de micro-dureza em materiais implantados.

Os poucos resultados apresentados na literatura mostram que a implantação de nitrogênio em ferro e alguns tipos de aço aumenta a dureza desses materiais [11,12,24,32]. Observa-se

uma correlação entre dureza e resistência ao desgaste e, pelo menos no caso do ferro, o efeito depende da dose implantada. Especificamente, para doses bem superiores a  $10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ , a dureza aproxima-se do valor da amostra não implantada (Fig. V.8).

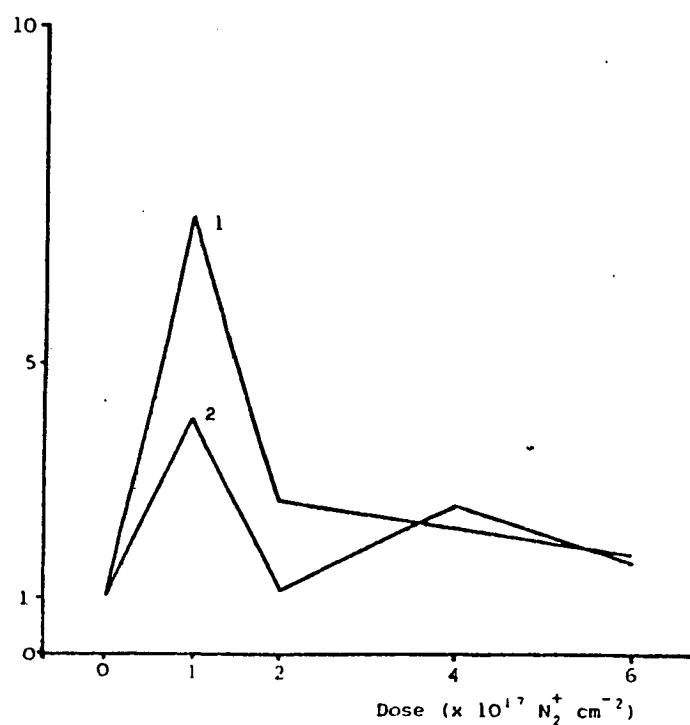


Figura V.8 - Aumento relativo na resistência ao desgaste 1 e na dureza 2 de amostras de ferro implantadas com nitrogênio [12].

### V.3 - Mecanismos de Proteção

Há muito tempo que se conhece os mecanismos de endurecimento dos metais [13,14,33-37]. De uma forma ou de outra, esses mecanismos estão relacionados com a resistência ao desgaste e à fadiga. O assunto é extenso, mas dentro dos objetivos do presente trabalho deve-se destacar dois principais mecanismos: endurecimento por solução sólida ("solid solution hardening") e endurecimento por precipitação ("precipitation hardening"). Em

ambos os casos, o efeito protetor se dá por aprisionamento das dislocações existentes no material.

Conforme será discutido, nossos resultados sugerem que no caso de materiais implantados o principal mecanismo é o endurecimento por precipitação. As amostras comumente submetidas aos testes de propriedades mecânicas e tribológicas (i.e., aços) já apresentam uma razoável concentração de intersticiais (carbono), de tal modo que o endurecimento por solução sólida deve atingir valores ótimos, antes mesmo da implantação de nitrogênio. Esta talvez seja a razão pela qual não se observa melhoria nas amostras implantadas com doses inferiores a  $10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Um material contendo solutos pode se encontrar em três fases típicas: solução sólida homogênea, dispersão fina de precipitados e grandes precipitados incoerentes. É evidente que a divisão acima é simplista, porque existe uma passagem contínua desde a solução sólida até a formação de grandes precipitados. Entretanto, esta divisão é útil porque resultados experimentais têm demonstrado que a dureza atinge o máximo quando existe a dispersão fina de precipitados coerentes ou semi-coerentes [36].

Dentro desse contexto, tentar-se-á relacionar os resultados obtidos nos testes de propriedades mecânicas e tribológicas com a composição superficial de aços carbono implantados com nitrogênio. Especificamente, serão analisadas três questões: o mecanismo de endurecimento, a profundidade efetiva de proteção e a dose ideal a ser implantada.

### V.3a - Mecanismo de Endurecimento

Como já se disse, há uma correlação entre o endurecimento superficial de um metal e sua resistência ao desgaste e à fadiga. Este fato, bem como os mecanismos responsáveis, são conhecidos há muito tempo, desde o advento dos métodos convencionais de tratamento de superfícies (Cap. II), onde as impurezas são introduzidas por processos termo-químicos.

Seguindo esta linha de raciocínio, o grupo de Harwell tem interpretado a resistência ao desgaste de materiais implantados como sendo devida ao aprisionamento das dislocações pelos intersticiais. Admite-se, portanto, o mecanismo de endurecimento por solução sólida [26].

Com relação aos testes de fadiga realizados em aços carbono implantados com nitrogênio, Herman [15] propõe o mecanismo de endurecimento por precipitação. Observações com microscópio eletrônico de transmissão sugerem que a estrutura perlítica pré-existente nos aços carbono é destruída pela implantação iônica. Em seu lugar surge martensita e o nitreto  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ , com partículas em torno de 100 Å. Recozimento dessas amostras provoca a redução no tamanho dos precipitados para algo da ordem de 20 Å. Esses precipitados teriam a dupla função de dificultar e homogeneizar o movimento das dislocações, aumentando a resistência à fadiga na medida que inibem a formação de micro-fissuras.

De um modo geral, os aços usados nos testes de propriedades mecânicas e tribológicas variam entre o aço médio carbono e o aço ferramenta. Isto significa dizer que as amostras selecionadas apresentam boas qualidades mecânicas antes mesmo da

implantação de nitrogênio. Tais qualidades são, via de regra, conferidas pela solução sólida do carbono, dos elementos liga, e pelos carbetos de alguns elementos liga. Portanto, é razoável esperar (ao contrário do que preconiza o grupo de Harwell) que a II não apresente melhoria adicional ao mecanismo de endurecimento por solução sólida. Prova disso, talvez, seja o fato de que tanto a resistência ao desgaste, quanto à fadiga, só tenha aumentado para doses superiores a  $10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Por outro lado, não se observa precipitação de nitratos ou carbonitretos em aços carbono implantados com doses inferiores a  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ . Este resultado, obtido com o uso da espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (Apêndice V.A) suporta a hipótese de que a melhoria das propriedades mecânicas e tribológicas de aços carbono implantados com nitrogênio se dá pelo mecanismo de precipitação. Segundo Herman [15], esses precipitados seriam  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ . Entretanto, os resultados obtidos com CEMS (Apêndice V.A) mostram que a implantação de nitrogênio em aços carbono ou ferramenta induz à precipitação de carbonitretos  $\epsilon\text{-Fe}_x(\text{C},\text{N}) (2 \leq x \leq 3)$ . Além disso, quando a dose é inferior a  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ , estes precipitados são finamente distribuídos.

Portanto, a partir destes resultados pode-se estabelecer uma analogia entre II e os processos convencionais de carbonitretação. Em ambos, os responsáveis pela dureza superficial e consequente resistência ao desgaste e à fadiga são os carbonitretos  $\epsilon$  [38,39, Apêndice V.A]. Embora o mecanismo de endurecimento por solução sólida não seja significativamente alterado pela II, acredita-se que uma alta concentração de intersticiais abaixo da zona de compostos aumenta a resistência à fadiga [38].

### V.3b - Profundidade Efetiva da Proteção

Diversos resultados experimentais têm mostrado que a resistência ao desgaste de aços implantados com nitrogênio persiste, mesmo após a remoção de uma camada superficial muito superior à profundidade de implantação [6,9,15,17,19,25,26].

A persistência do efeito protetor é atribuída à difusão do nitrogênio, em consequência do aumento de temperatura durante o processo tribológico. Sabe-se que, em alguns casos, a quantidade de nitrogênio retida pode atingir valores da ordem de 70% da dose implantada, após a remoção de diversos microns durante o teste de desgaste [40]. Segundo o modelo desenvolvido por Hartley [26], o aumento da temperatura durante o desgaste decompõe os compostos superficiais (nitretos e/ou carbonitretos) liberando nitrogênio para difusão. Esta ocorre em direção ao interior da amostra, em consequência do gradiente de concentração. O nitrogênio, assim liberado, dependendo da concentração, poderá permanecer em solução sólida, ou participar da formação de novos nitretos ou carbonitretos. Apenas o segundo caso resultará na persistência do efeito protetor, porque, como já foi dito, o mecanismo de endurecimento por solução sólida não deve ser alterado.

A fim de investigar esta questão, simulou-se a elevação de temperatura durante o processo tribológico através de recozimento (em vácuo de aproximadamente  $10^{-6}$  Torr), entre 250 e 500° C. A escolha desta faixa de temperatura foi orientada por resultados experimentais que demonstraram ser esta faixa de temperatura atingida nos testes de desgaste típicos [41].

Os resultados apresentados nos Apêndices IV.A e V.A, demonstram que os carbonitretos precipitados durante a implantação iniciam sua decomposição por volta de  $250^{\circ}\text{C}$ . Inicialmente, até aproximadamente  $320^{\circ}\text{C}$ , ocorre um processo de refino de grão nas amostras implantadas com doses inferiores a  $4 \times 10^{17} \text{N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ . É possível que simultaneamente também ocorra difusão do nitrogênio para o interior da amostra. Tanto o refino de grão, como a difusão, poderão ter conseqüências benéficas para o comportamento mecânico e tribológico das amostras implantadas.

É oportuno discutir aqui o processo de refino de grão mencionado. O efeito foi observado pela primeira vez através de microscopia eletrônica de transmissão, num aço 1018 implantado com  $2 \times 10^{17} \text{N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ , onde os grãos formados durante a implantação ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ) reduziram seu diâmetro para aproximadamente  $20 \text{ \AA}$ , após recozimento a  $100^{\circ}\text{C}$  durante 6 hs [15]. O processo, denominado retrogressão [42], ocorre quando os precipitados formados durante um recozimento são tão pequenos que recozimentos posteriores, a temperaturas mais elevadas, os decompõem ao invés de promover seu crescimento, o que ocorre com o prosseguimento do tratamento.

A total decomposição dos carbonitretos ocorre após recozimento por volta de  $450^{\circ}\text{C}$ . Análise com espectroscopia Mössbauer de raios-X de conversão (CXMS) mostrou que em todas as amostras o nitrogênio liberado na superfície difundiu-se para o interior ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ), formando o nitreto  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ , conforme Fig. 4 do Apêndice V.A.

Estes resultados suportam, em parte, os modelos desenvolvidos por Hartley [26] e Herman [15] sobre a persistên -

cia do efeito protetor e a resistência à fadiga, respectivamente.

### V.3c - Dose Ideal

Diversos autores têm demonstrado que a resistência ao desgaste e à fadiga de ferro e aços implantados com nitrogênio depende da dose [6,12,17,18,21,32]. Existe uma dose ideal, em torno de  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ , para a qual o efeito é máximo. Abaixo ou acima desse valor, dentro de pequena faixa de variação ( $2-4 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ ) não se observa qualquer melhoria nos comportamentos mecânicos e tribológicos.

Com o uso de CEMS, observa-se que abaixo de  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  não existe qualquer tipo de precipitados nas superfícies implantadas (Apêndices IV.A, IV.B e V.A). O nitrogênio encontra-se em solução sólida, ou sob a forma de aglomerados [43]. Para doses acima de  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ , a implantação induz à formação de grandes precipitados de  $\text{Fe}_2\text{N}$  ou  $\text{Fe}_2(\text{C},\text{N})$  (Apêndice V.A). Além disso, observa-se a formação de  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  nas amostras implantadas com  $6 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ . Sabe-se que grandes grãos de  $\text{Fe}_2\text{N}$  e  $\text{Fe}_4\text{N}$  são os principais componentes da "camada branca", formada durante os tratamentos de nitretação convencionais (Cap. II). Como se sabe, esta camada é quebradiça e se desprende quando a peça entra em serviço.

Com base nos testes de propriedades mecânicas e tribológicas, e nas análises CEMS, pode-se dizer que a dose ideal está relacionada com a formação de uma precipitação fina de carbonitretos, a qual ocorre nas amostras implantadas com doses en-



tre 2 e  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ . Salienta-se mais uma vez que o fato de existir um limite inferior para a dose significa que o mecanismo de endurecimento por solução sólida não é significativamente alterado pela implantação iônica.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MOORE, D.F. Principles and applications of tribology. Oxford, Pergamon Press, 1975.
2. CZICHOS, H. Tribology. Amsterdam, Elsevier, 1978.
3. SARKAR, A.D. Friction and wear. London, Academic Press, 1980.
4. \_\_\_\_\_. Wear of metals. Oxford, Pergamon Press, 1976.
5. BAUMVOL, I.J.R. Ion implantation metalurgy. Aula a ser ministrada na "School on Ion Implantation Equipment and Techniques", Vermont, July 1984.
6. HARTLEY, N.E.W. In: HIRVONEN, J.K. ed. Treatise on materials science and technology. New York, Academic Press, 1980. v.18, p.321-71.
7. BURWELL, J.T. & STRANG, C.D. J.Appl.Phys., 23:18-28, 1952.
8. KUN, Y.; HUNG-DE, L.; XIAO-SHONG, Z.; JIA-HE, T. Nucl. Instrum. & Methods, 209/210:1063-70, 1983.
9. HIRVONEN, J.K. J.Vac.Sci.Technol., 15:1662-8, 1978.
10. DE SOUZA, S.A. Ensaaios mecânicos de materiais metálicos. São Paulo, Edgard Blücher, 1974.
11. PETHICA, J.B. In: ASHWORTH, V.; GRANT, W.A.; PROCTER, R.P.M. eds. Ion implantation into metals. Oxford, Pergamon Press, 1982. p.147-56.
12. NEWBY, D.; POLLOCK, H.M.; WILKINS, M.A. In: ASHWORTH, V.; GRANT, W.A.; PROCTER, R.P.M. eds. Ion implantation into metals. Oxford, Pergamon Press, 1982. p.157-66.
13. FINE, M.E. Metall. Trans. A, 11:365-79, 1980.
14. COTTRELL, A.H. Introdução à metalurgia. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1977.

15. HERMAN, H. Nucl. Instrum. & Methods, 182/183:887-98, 1981.
16. HARTLEY, N.E.W.; DEARNALEY, G.; TURNER, J.F.; SAUNDERS, J.  
In: PICRAUX, S.T.; EER NISSE, E.P.; VOOK, F.L. eds.  
Applications of ion beams to metals. New York, Plenum,  
1974. p.123-38.
17. LO RUSSO, S.; MAZZOLDI, P.; SCOTONI, I.; TOSELLO, C.; TOSTO,  
S.; Appl. Phys. Lett., 34:627-9, 1979.
18. VARJORANTA, T.; HIRVONEN, J.; ANTTILA, A., Thin Solid Films,  
75:241-5, 1981.
19. GOODE, P.D. & BAUMVOL, I.J.R., Nucl. Instrum. & Methods, 189:  
161-8, 1981.
20. HALE, E.B.; MENG, C.P.; KOHSER, R.A., Rev. Sci. Instrum., 53:  
1255-60, 1982.
21. GOODE, P.D.; PEACOCK, A.T.; ASHER, J., Nucl. Instrum. &  
Methods, 209/210:925- , 1983.
22. HALE, E.B.; MUEHLEMANN, M.M.; BAKER, W.; KOHSER, R.A., In:  
KOSSOWSKY, R. & SINGHAL, S.C. eds. Proc. Conf. Surface  
Engineering. NATO Advanced Study Institute, 1983 (in press).
23. DEUTCHMAN, A.H. & PARTYKA, R.J. Mesma obra da ref. 22.
24. DEARNALEY, G. Idem.
25. DEARNALEY, G. & HARTLEY, N.E.W., Thin Solid Films, 54:215-32,  
1978.
26. HARTLEY, N.E.W., Thin Solid Films, 64:177-90, 1979.
27. FAYEULLE, S.; TREHEUX, D.; GUIRALDENQ, P.; BARNAVON, T.;  
TOUSSET, J.; ROBELET, M., Scr. Metall., 17:459-62, 1983.
28. ECER, G.M.; WOOD, S.; BOES, D.; SCHREURS, J., a ser publicado.
29. HU, W.W.; CLAYTON, C.R.; HERMAN, H.; HIRVONEN, J.K., Scr.  
Metall., 12:697-8, 1978.

30. HU, W.W.; CLAYTON, C.R.; HERMAN, H.; HIRVONEN, J.K.; KANT, R.A., Rad. Effects, 49:71-2, 1980.
31. LO RUSSO, S.; MAZZOLDI, P.; SCOTONI, I.; TOSELLO, C.; TOSTO, S., Appl. Phys. Lett., 36:822-3, 1980.
32. BOLSTER, R.N. & SINGER, I.L., ASLE Trans., 24:526-32, 1980.
33. NABARRO, R.N.N., Proc. Phys. Soc., 58:669-76, 1946.
34. FISHER, J.C., Acta Metall., 2:9-10, 1954.
35. FLEISCHER, R.L., Acta Metall., 9:996-1000, 1961.
36. HULL, D. Introduction to dislocations. New York, Pergamon Press, 1975.
37. SUZUKI, T. Jpn. J. Appl. Phys., 20:449-62, 1981.
38. BEEL, T. Heat Treat. Metals, 2:39-49, 1975.
39. MITCHELL, E. & DAWES, C. Metals Treat. Drop. Forging, 31:3-16, 1964.
40. BAUMVOL, I.J.R. Comunicação pessoal.
41. QUINN, T.F.J.; ROWSON, D.M.; SOLLIVAN, J.L. Wear, 65:1-20, 1980.
42. SMALLMAN, R.E. Modern physical metallurgy. London, Butterworth, 1970. p.409.
43. LONGWORTH, G. & HARTLEY, N.E.W. Thin Solid Films, 48:95-104, 1978.

## Surface modifications and the mechanical properties of carbon steels implanted with nitrogen

C A dos Santos†, M Behar and I J R Baumvol  
 Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 90000 Porto Alegre, RS,  
 Brasil

Received 25 August 1983

**Abstract.** This paper discusses the relationships between the surface composition and the mechanical properties of carbon steels implanted with nitrogen. Conversion electron and x-ray Mössbauer spectroscopy (CEMS and CXMS) were used to investigate the surface modifications of the implanted samples. Thermal annealing was performed in high vacuum, at temperatures between 250 and 500 °C, in order to simulate the temperature increase in real tribological processes. It is shown that the improved performance of nitrogen-implanted carbon steels against wear and fatigue is mainly due to the action of finely dispersed iron carbonitrides ( $\theta$ - and  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>(C, N)). It is shown also that the persistence of the protective action at greater depths is associated with the in-diffusion of nitrogen released by thermal decomposition of the compounds formed at the surface.

### 1. Introduction

We showed recently (dos Santos and Baumvol 1983) that the wear and fatigue performances of nitrogen-implanted steels resemble those obtained by gas and salt-bath nitriding, the heat treatment processes frequently used to harden steels. Since ion implantation is performed basically in a situation away from the thermodynamic equilibrium, nitriding of steels by ion implantation is, in many aspects, very distinctive compared to all other conventional nitriding methods. These peculiarities cause a considerable lack of control over the process, and we have some reports of failures of surface protection in cases where N<sup>+</sup> implantation was expected to be effective (Singer *et al* 1980, Bolster and Singer 1981). There is therefore an increasing interest in obtaining a better description of the tribological and mechanical behaviour of nitrogen-implanted steels. Improvements in controlling the process are very important steps towards using ion implantation as a competitive method for hardening steels.

Among the main questions still open to discussion are the hardening mechanisms, the effective depth of protection and the ideal dose to be implanted. None of these three questions are satisfactorily answered. One factor which is behind the answers is the physico-chemical state of the implanted nitrogen. This, sometimes called the composition of the implanted surface, includes the knowledge of the energy loss processes of N<sup>+</sup> ions as they slow down in the steel surface layers, the modifications that this causes in

† On leave from: Departamento de Física Teórica e Experimental, UFRN, 59000 Natal, RN, Brasil.

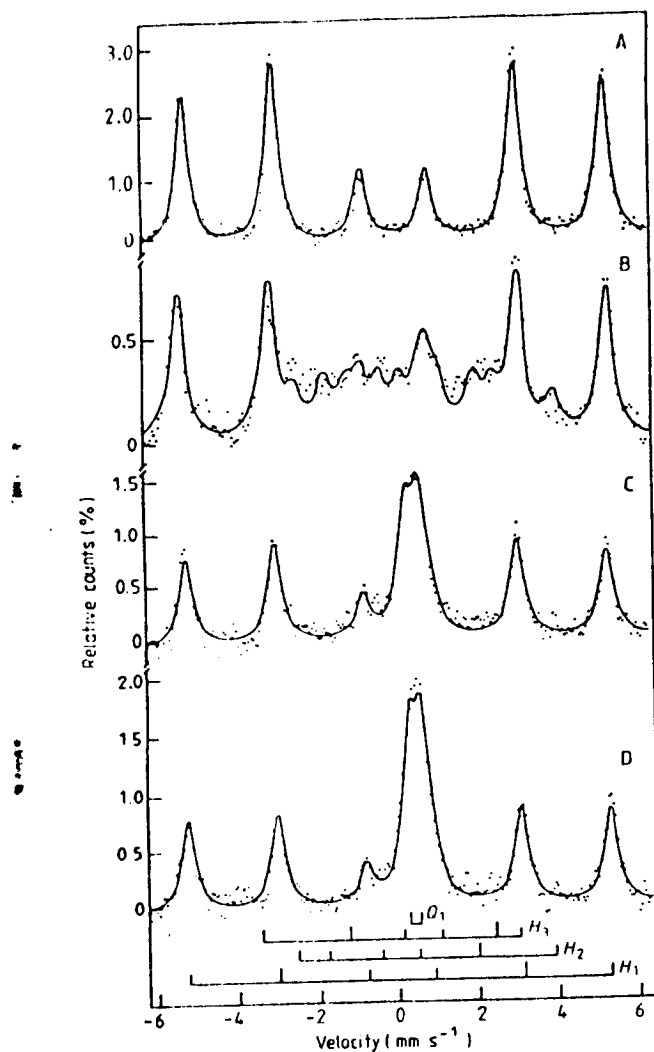


Figure 1.  $^{57}\text{Fe}$  CEMS spectra measured at room temperature for 1020-type carbon steel: (A) as received; (B), (C) and (D) implanted at 100 keV, with  $2 \times 10^{17}$ ,  $4 \times 10^{17}$  and  $6 \times 10^{17}$   $\text{N}^+$  ion  $\text{cm}^{-2}$ , respectively. Source: 50 mCi  $^{59}\text{CoRh}$ .

$\text{Fe}_3\text{X}$  to  $\text{Fe}_2\text{X}$  ( $X = \text{N}$  or  $\text{C}$ ) (Jack 1948). From these results it is very reasonable to expect that  $\epsilon$  and  $\zeta$  nitrides and carbonitrides have similar Mössbauer parameters. In fact, it has been shown that  $\epsilon$ - and  $\zeta$ - $\text{Fe}_2\text{N}$  are indistinguishable by Mössbauer spectroscopy (Chabanel *et al* 1968). In addition, we showed recently that  $\text{Fe}_3\text{N}$  and  $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{N})$  have identical hyperfine parameters (dos Santos *et al* 1983b). Therefore we expect that  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{N}$  and  $\text{Fe}_2(\text{N}, \text{C})$  also have Mössbauer parameters that are almost the same.

The spectrum for the sample implanted with  $6 \times 10^{17}$   $\text{N}^+$  ion  $\text{cm}^{-2}$  (figure 1, curve D) is analogous to the one implanted with  $4 \times 10^{17}$   $\text{N}^+$  ion  $\text{cm}^{-2}$  (curve C), and was fitted with the same set of parameters.

In figure 2 we show the thermal evolution of the 1020 steel implanted with  $6 \times 10^{17}$   $\text{N}^+$  ion  $\text{cm}^{-2}$ . Similar results for the samples implanted at the lower doses have been presented previously (dos Santos *et al* 1982, 1983). At 250 and 320 °C (figure 2, curves A and B) the spectra are similar to that for the as-implanted sample (figure 1, curve D).

the pre-existing structure of the steel matrix and, finally, the nature and size of the precipitates formed during implantation as well as their evolution when they are submitted to heating and/or stresses during work (Hartley 1979).

In the present paper we investigate the relationships between the three above-mentioned factors and the surface composition of carbon steels implanted with nitrogen. We discuss carbon steels only because, at present, this is the only group of steels where we can bring together our results of conversion electron and x-ray Mössbauer spectroscopy (CEMS and CXMS) analysis with the results of other authors from transmission electron microscopy (TEM) analysis, in order to form a consistent picture of the physico-chemical condition of the surface after  $N^+$  implantation.

In § 2 we show some of our CEMS and CXMS results that have not been published before and are significant in the following discussion. In §§ 3 to 5 we discuss separately each one of the three questions posed above. Finally, § 6 contains our conclusions.

## 2. Experimental procedures and results

### 2.1. Experimental details

Samples of low (1020: 0.2 C, 0.9 Mn, wt%) and high (W2-9 1/2: 1.0 C, 0.25 V, wt%) carbon steels were polished and implanted with 100 keV  $N_2^+$  molecular ions by using the HVÉE 400 keV ion implanter at UFRGS, Porto Alegre. The implantation area was a circle 2.0 cm in diameter and three samples of both steels were prepared with doses  $2 \times 10^{17}$ ,  $4 \times 10^{17}$  and  $6 \times 10^{17} N^+$  ion  $cm^{-2}$ . In all cases the sample temperatures during implantation were kept below 70 °C.

The CEMS and CXMS data were obtained in a back-scattering geometry. A proportional counter in which He-5%  $CH_4$  (for CEMS) or Ar-5%  $CH_4$  (for CXMS) was allowed to flow, was added to a conventional constant acceleration Mössbauer spectrometer. The source was  $^{57}Co$  in a Rh matrix with a nominal activity of 50 mCi. All the CEMS and CXMS measurements were performed at room temperature. Further experimental details and data analysis can be found in recent reviews (Longworth and Atkinson 1981, Tricker 1981).

The thermal annealing was performed in high vacuum ( $\cong 10^{-7}$  Pa) at temperatures between 250 and 500 °C.

### 2.2. Surface composition and thermal evolution

Figures 1 to 4 and table 1 show typical CEMS and CXMS results of  $N^+$ -implanted carbon steels. In figure 1 we show CEMS spectra for the 1020-steel as-received (curve A) and implanted with  $2 \times 10^{17}$  (curve B),  $4 \times 10^{17}$  (curve C) and  $6 \times 10^{17} N^+$  ion  $cm^{-2}$  (curve D).

For the lower dose the spectrum was fitted with three components: the martensite sextet and two other magnetic components which were recently interpreted as finely dispersed carbon-nitrogen cementite  $Fe_3(C, N)$  (dos Santos *et al* 1983a). The spectrum for the sample implanted with  $4 \times 10^{17} N^+$  ion  $cm^{-2}$  was fitted with a paramagnetic doublet in addition to the magnetic sextet of the martensite. The Mössbauer parameters of this doublet (table 1) are almost the same as those measured for  $\epsilon$ - or  $\zeta$ - $Fe_2N$  (Chabanel *et al* 1968), but we can alternatively interpret this component as  $\epsilon$  or  $\zeta$ - $Fe_2(C, N)$ . The reason for this alternative interpretation is that the  $\epsilon$  and  $\zeta$  nitrides and carbonitrides have very similar crystalline structures and that the  $\epsilon$  phase ranges from approximately

Table 1. Parameters used to fit the different  $^{57}\text{Fe}$  CEMS and CXMS spectra of figures 1 to 4. The isomer shifts,  $\delta$ , are given with respect to  $\alpha\text{-Fe}$ .

Steel	Sample	Treatment	$H$ (kOe)	$\Delta$ (mm s $^{-1}$ )	$\delta$ (mm s $^{-1}$ )	Area (%)	
1020	As-received	—	$H_1$ 335	-0.03	—	100	
	$2 \times 10^{17}$ ( $\text{N}^+$ ion $\text{cm}^{-2}$ )	As-implanted	$H_1$ 334	-0.01	-0.05	57	
			$H_2$ 203	0.63	0.40	26	
			$H_3$ 200	-0.73	0.23	17	
	$4 \times 10^{17}$ ( $\text{N}^+$ ion $\text{cm}^{-2}$ )	Annealed 450 °C (CEMS)	—	$H_1$ 334	—	—	100
				$H_1$ 333	-0.02	-0.02	87
		Annealed 450 °C (CXMS)	—	$H_4$ 314	-0.06	-0.01	13
				$H_1$ 336	0.01	—	66
		As-implanted	—	$Q_1$ —	0.35	0.41	34
				$H_1$ 335	—	-0.02	100
		Annealed 450 °C (CEMS)	—	$H_1$ 335	—	-0.01	85
				$H_4$ 300	-0.04	—	15
				$H_1$ 332	—	-0.01	61
				$Q_1$ —	0.30	0.40	39
		Annealed 250 °C	—	$H_1$ 330	—	-0.01	51
				$Q_1$ —	0.32	0.38	37
	$H_3$ 216			0.17	0.32	12	
	Annealed 320 °C	—	$H_1$ 335	—	-0.03	48	
			$Q_1$ —	0.35	0.40	37	
			$H_3$ 217	0.26	0.35	15	
Annealed 400 °C	—	$H_1$ 334	—	-0.02	49		
		$H_6$ 243	—	0.29	51		
Annealed 500 °C	—	$H_1$ 331	0.01	-0.01	100		
W2-9 1/2	As-received	—	$H_1$ 332	0.01	0.01	100	
	$2 \times 10^{17}$ ( $\text{N}^+$ ion $\text{cm}^{-2}$ )	As-implanted	$H_1$ 331	—	—	49	
			$Q_2$ —	0.48	0.34	16	
			$H_7$ 225	0.06	0.24	20	
			$H_8$ 165	0.06	0.27	15	
	$4 \times 10^{17}$ ( $\text{N}^+$ ion $\text{cm}^{-2}$ )	As-implanted	$H_1$ 335	—	-0.01	46	
			$Q_1$ —	0.31	0.40	54	

There is, however, a new magnetic sextet with hyperfine parameters resembling that of  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  (Nozik *et al* 1970). At 400 °C there is a drastic change (figure 2, curve C). The spectrum was fitted with the martensite sextet ( $H = 335$  kOe) and a new magnetic component with hyperfine parameters (table 1) almost the same as those measured for  $\epsilon\text{-Fe}_{3.2}\text{N}$  (Eickel and Pitsch 1970). Here again we are reminded of our previous interpretation of this component as an iron carbonitride, namely  $\epsilon\text{-Fe}_3(\text{C}, \text{N})$  (dos Santos *et al* 1984).

In figure 3 we show the CEMS spectra for a high carbon steel (1 wt% C) as-received (curve A) and implanted with  $2 \times 10^{17}$  (curve B) and  $4 \times 10^{17}$   $\text{N}^+$  ion  $\text{cm}^{-2}$  (curve C). All the other implantation parameters are the same as those for the low carbon steel. The sample implanted with  $4 \times 10^{17}$   $\text{N}^+$  ion  $\text{cm}^{-2}$  (curve C) presents a result similar to the low carbon steel implanted at the same dose, while in the samples implanted with



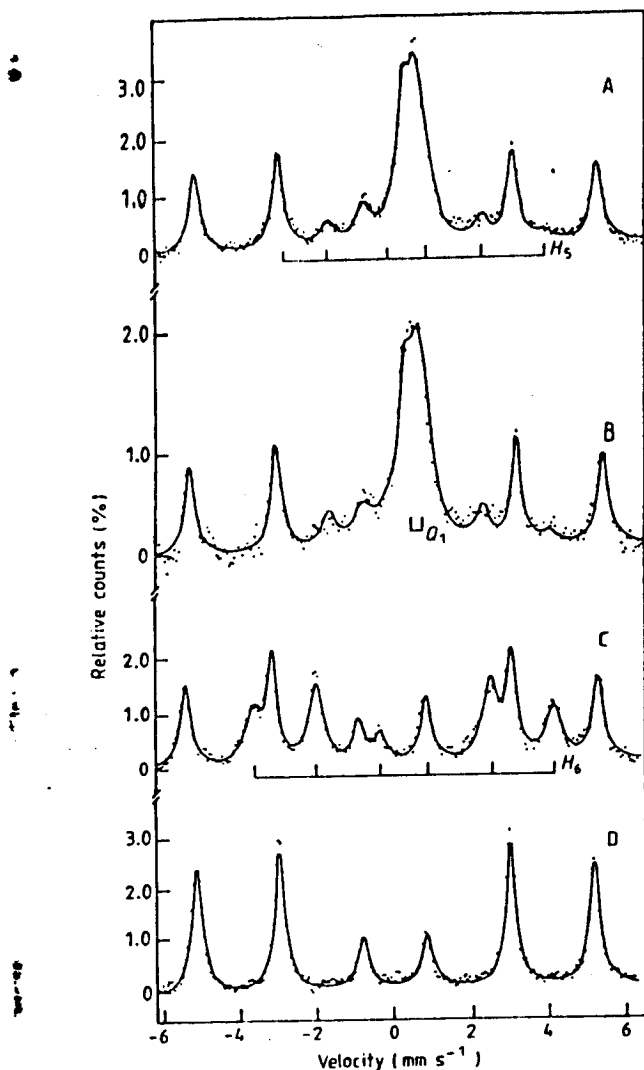


Figure 2.  $^{57}\text{Fe}$  CEMS spectra measured at room temperature for the sample implanted with  $6 \times 10^{17} \text{ N}^+$  ion  $\text{cm}^{-2}$  (figure 1, curve D) after annealing for 1 h at (A) 250 °C, (B) 320 °C, (C) 400 °C and (D) 500 °C. Source: 50 mCi  $^{57}\text{CoRh}$ .

$2 \times 10^{17} \text{ N}^+$  ion  $\text{cm}^{-2}$  the results for low and high carbon steels are rather different (figure 1, curve B and figure 3, curve B, and table 1). The spectrum shown in figure 3, curve B (high carbon steel) was fitted with three sextets and one doublet. The sextet with  $H = 332 \text{ kOe}$  is due to the martensite structure. The other two magnetic sextets ( $H_7 = 225 \text{ kOe}$ ,  $H_8 = 165 \text{ kOe}$ ) and the doublet  $Q_2$  ( $\Delta Q = 0.48 \text{ mm s}^{-1}$ ) cannot be ascribed to any known nitride, but they resemble closely that obtained for a fine dispersion of  $\epsilon$ -carbides (Le Caer *et al* 1971). Precipitates with dimensions around  $100 \text{ \AA}$  or less contribute to the CEMS spectrum with a superparamagnetic quadrupole doublet  $Q_2$ , whereas precipitates with particle sizes much larger than  $100 \text{ \AA}$  contribute with two ferromagnetic sextets  $H_7$  and  $H_8$  (figure 3, curve B, and table 1). So, following the previous reasoning we can interpret this subspectrum ( $H_7$ ,  $H_8$  and  $Q_2$ ) as being due to finely dispersed  $\epsilon$ -carbonitrides (dos Santos *et al* 1982).

In figure 4 we show the CEMS and CXMS spectra for the low carbon steel implanted with  $2 \times 10^{17}$  and  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+$  ion  $\text{cm}^{-2}$  after annealing at 450 °C. Curves A and C are the

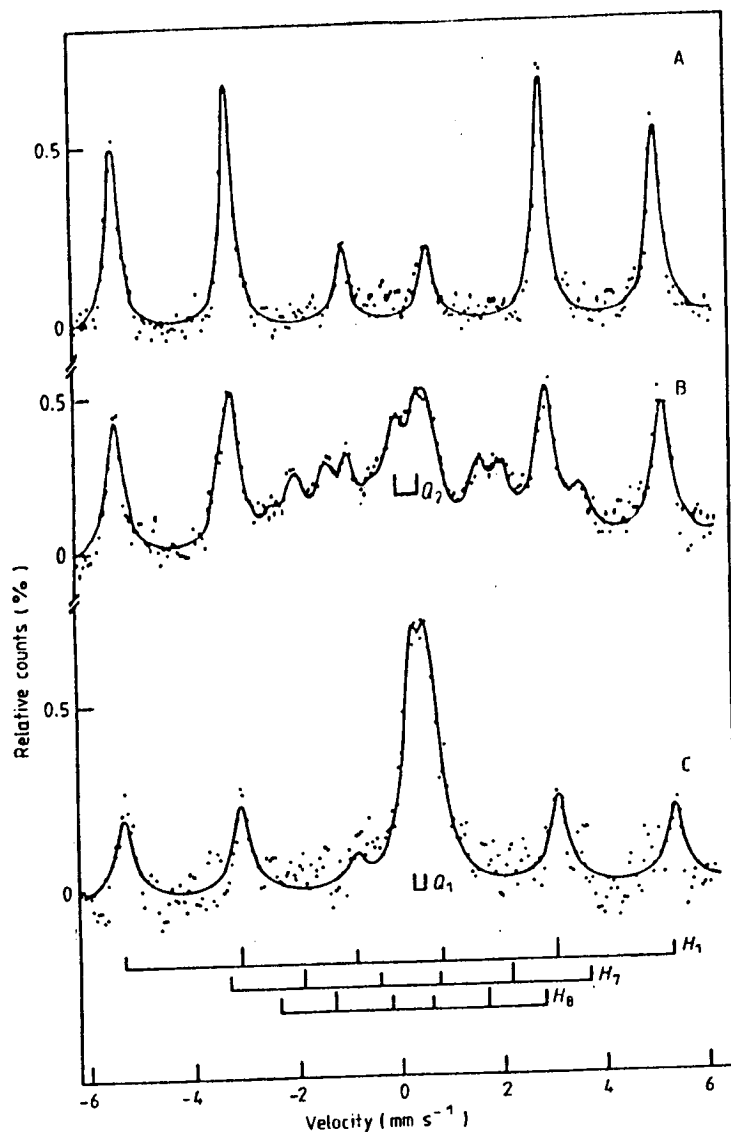


Figure 3.  $^{57}\text{Fe}$  CEMS spectra measured at room temperature for W2-9 1/2-type carbon steel. Curves: (A) As-received; (B) and (C) implanted at 100 keV, with  $2 \times 10^{17}$  and  $4 \times 10^{17}$   $\text{N}^+$  ion  $\text{cm}^{-2}$ , respectively. Source: 50 mCi  $^{57}\text{CoRh}$ .

CEMS spectra whereas curves B and D are the CXMS spectra. Due to the appreciable difference in energy losses of electrons and x-rays in matter, we inspect approximately 0.2 and 10  $\mu\text{m}$  below the surface when we detect electrons or x-rays, respectively (Tricker 1981).

From figure 4 we can see that after annealing at 450  $^{\circ}\text{C}$  the electron spectra for both samples are the same as for the as-received specimens (see figure 1, curve A, figure 4, curves A and C), indicating that all the implanted nitrogen has diffused out of the near surface. The x-ray spectra, on the other hand, have a magnetic component in addition to the martensite. This component ( $H = 314$  kOe,  $is = -0.06$   $\text{mm s}^{-1}$ ) identifies well with the quasi-solid solution  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  (Decristofaro and Kaplow 1977). So, the carbonitrides formed in the surface are decomposed around 450  $^{\circ}\text{C}$  and the released nitro-

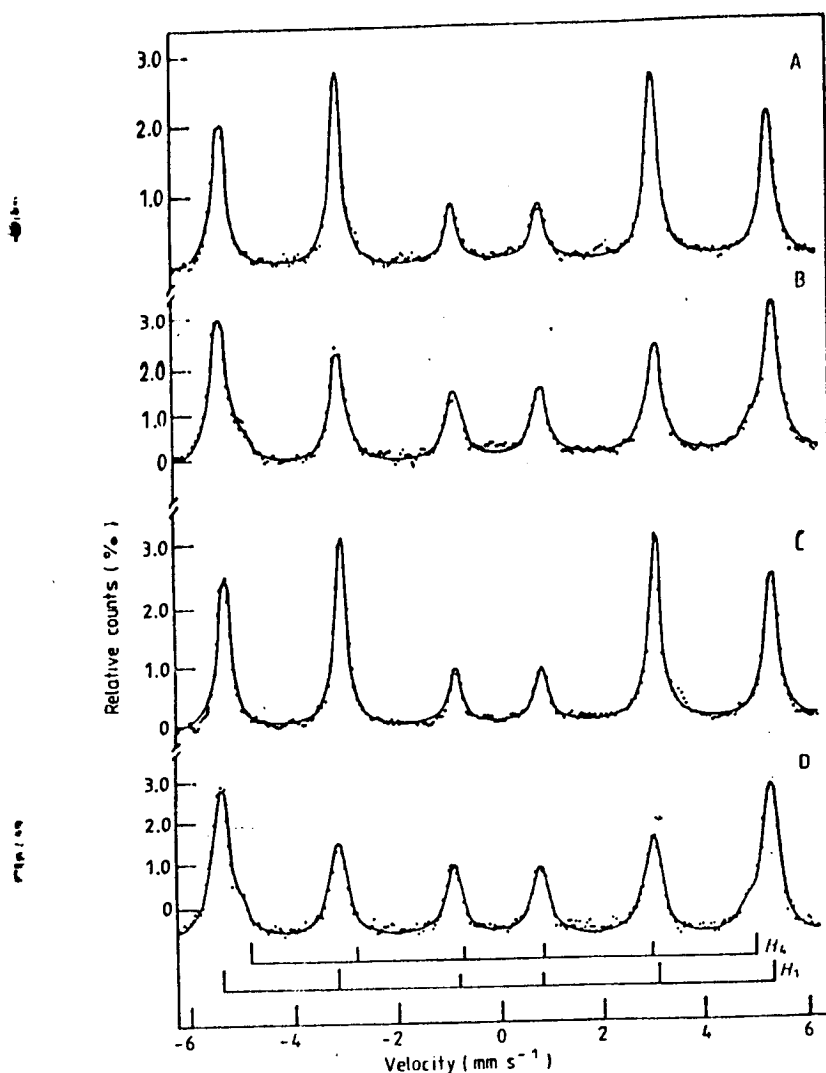


Figure 4.  $^{57}\text{Fe}$  CEMS and CXMS spectra measured at room temperature for nitrogen-implanted 1020-steel. Curves: (A), (C), CEMS,  $2 \times 10^{17}$  and  $4 \times 10^{17}$   $\text{N}^+$  ion  $\text{cm}^{-2}$  respectively; (B), (D), CXMS for the same samples. Source 50 mCi  $^{57}\text{CoRh}$ . Samples annealed at  $450^\circ\text{C}$  for 1 h.

gen is in-diffused into the ferritic matrix, retaining there as the  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  quasi-solid solution.

We can now draw a general picture of surface composition and thermal evolution of nitrogen-implanted carbon steels. In all the cases there is a trend for carbonitride precipitation. The amount of carbon pre-existent in interstitial sites plays a significant role in this trend. When the carbon concentration is low ( $\leq 0.2$  wt%) the precipitation in the as-implanted samples is driven by the implanted dose. In this case the results are similar to those obtained in nitrogen-implanted iron (Longworth and Hartley 1978). That is to say for  $2 \times 10^{17}$   $\text{N}^+$  ion  $\text{cm}^{-2}$ , we have approximately 25 at% N in the peak concentration (Longworth 1981), and accordingly the CEMS spectrum shows the precipitation of a cementite-like carbonitride (figure 1, curve B). For  $4 \times 10^{17}$  and  $6 \times 10^{17}$   $\text{N}^+$  ion  $\text{cm}^{-2}$  ( $\approx 35$  at% N) we have the  $\epsilon\text{-Fe}_2(\text{N})$ , C) carbonitride (figure 1, curves C and D). For high carbon steel the  $\epsilon$ -like carbonitride precipitates at a lower dose (figure 3, curve

B), because there are more interstitial sites occupied by carbon. At  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+$  ion  $\text{cm}^{-2}$  the spectra are almost the same for both low and high carbon steels (figure 1, curve C and figure 2, curve C), but the amount of precipitate is larger in the high carbon steel (table 1).

The results obtained for the samples submitted to thermal annealing shown in figure 2 and in previous publications (dos Santos *et al* 1982, 1983) suggest that for doses below  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+$  ion  $\text{cm}^{-2}$  the precipitates are finely dispersed, since they decompose at temperatures about 250 °C, lower than those observed for  $\epsilon$ -carbonitrides (Jack 1948). Otherwise for the sample implanted with  $6 \times 10^{17} \text{ N}^+$  ion  $\text{cm}^{-2}$ , the decomposition is observed at about 320 °C (figure 2, curve B). So, we can conclude that the grain size increases with the implanted dose. This is analogous to a phenomenon commonly observed in precipitation-hardening of alloys called reversion or retrogression (Smallman 1970).

### 3. The hardening mechanism

We are interested in a model of the mechanism responsible for the observed enhancements in hardness, fatigue lifetime, fatigue stress and also for the reduction in the lubricated and dry wear rates of carbon steels.

The Harwell group has pioneered the interpretation of these phenomena with the idea that interstitial species such as N or C will decorate dislocations, impeding their motion. As the wear proceeds the temperature rises at micro-asperity contacts and releases nitrogen which will be trapped by new dislocations, created by the wear process, and so on (Hartley 1979).

On the same line Herman (1981) has interpreted the influence of  $\text{N}^+$  implantation on the fatigue resistance of carbon steels: TEM observations suggest that the implanted ions disrupt most of the pre-existing pearlite (ferrite plus cementite) structure near the surface; the reprecipitation results in  $\alpha'$ -martensite (nitrogen and carbon in solid solution) plus a very fine dispersion of  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ , with particle sizes around 100 Å in the as-implanted samples, which are reduced to around 20 Å after aging (natural or artificial). Herman (1981) suggests that the fine dispersed precipitates of  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  act both to strengthen the ferrite phase and to make dislocation motion, and consequently surface-emerging slips, more homogeneous. Major slip inhomogeneities are thus reduced, and fatigue lifetime is extended.

The above-mentioned authors have based their models on the interaction of interstitial nitrogen and finely dispersed nitrides with dislocations. In other words, the models are based on interstitial and precipitation hardening (Nabarro 1975).

In fact the implantation of  $\text{N}^+$  at doses above  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$  forms a supersaturated solid solution from which nitrides and/or carbonitrides are precipitated. It is well known from crystal strengthening theory that there is an ideal range of grain sizes optimum for precipitation hardening (Nabarro 1975). This fact, in addition to the observed dose dependence in the mechanical and tribological behaviour (Lo Russo *et al* 1979, 1980, Varjoranta *et al* 1981), strongly supports the idea of precipitation hardening in nitrogen-implanted carbon steels, since the grain sizes observed with TEM (20–100 Å) fit very well in the ideal range (Herman 1981, Nabarro 1975).

CEMS analysis of  $\text{N}^+$ -implanted carbon steels gives new and clarifying consideration to the problem. In carbon steels the CEMS spectra do not show the presence of  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  at the near surface at any implanted dose (dos Santos *et al* 1982, 1983, Frattini *et al* 1982,

Longworth 1981). On the other hand, we have observed in the as-implanted samples mainly  $\epsilon$ -carbonitrides and, when the implanted dose is below  $4 \times 10^{17} \text{N}^+ \text{ion cm}^{-2}$  these precipitates are finely dispersed.

It has already been established that the  $\epsilon$ -carbonitride phase is responsible for the wear and fatigue resistance of the carbon and alloy steels submitted to the usual thermal nitrocarburising processes (Bell 1975, Mitchell and Dawes 1964). Mitchell and Dawes (1964) indicated that provided the  $\epsilon$ -carbonitride phase is predominant within the compound layer, the surface will be very hard and wear resistant, and small amounts of other phases, like  $\text{Fe}_4\text{N}$  and  $\text{Fe}_3\text{C}$  had no serious adverse effects on the tribological behaviour.

We can then establish an analogy between nitrogen implantation and heat-treatment nitriding for the case of carbon steels: the enhanced wear and fatigue resistances of carbon steels implanted with nitrogen come mainly from precipitation hardening due to the formation of finely dispersed  $\epsilon$ -carbonitrides that can be more effective in pinning the dislocations by interacting elastically with them. Even so, we are explaining only the hardening of a very shallow ( $\sim 2000 \text{ \AA}$ ) layer below the surface, whereas protection against wear has been observed even after the removal of several micrometres. This aspect is discussed in the next section.

We are also not excluding the participation of interstitials in the hardening mechanism and particularly in the fatigue life enhancement. The analogy with heat treatment nitriding still operates, as the fatigue resistance of nitrided steels is often associated with the so-called 'diffusion zone', which is the solid solution of nitrogen below the compound layer (Bell 1975). During working, the interstitials are segregated at the dislocations, forming the Cottrell atmosphere with the subsequent pinning mechanism.

#### 4. Effective depth of protection

This section is mainly concerned with several observations of the persistence of the wear resistance of nitrogen-implanted steels at depths much higher than the implanted layer (Dearnaley and Hartley 1978, Hirvonen 1978, Hartley 1979, Lo Russo *et al* 1979, Herman 1981).

It is known that, in some cases, up to 70% of the implanted nitrogen can be retained in the surface even after the removal of several  $\mu\text{m}$  in a wear test.

The persistence of the protective effect is then attributed to the inward migration of the nitrogen ions, that remained interstitial after implantation, under the high temperature and stresses produced during the wear process (Hartley 1979). The interstitial nitrogen is augmented by the nitrogen released into solid solution, following the decomposition of the nitrides and carbonitrides under the same temperatures and stresses.

One possible simulation of the real tribological situation can be made by thermal annealing of the implanted steel samples, at temperatures that the surfaces reach in a typical wear test, e.g. 200–600 °C (Quinn *et al* 1980).

In § 2 we demonstrated that the carbonitrides formed in the surface of nitrogen-implanted carbon steels are decomposed around 500 °C, and the released nitrogen is in-diffused into the ferritic substrate. The fact that we have detected the  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  phase in the x-ray spectra, is further evidence for Herman's model of precipitation hardening based on finely dispersed precipitates of  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ . What is necessary here is a better assessment, through analytical techniques, of real tribological processes in order to follow in greater detail the transformation suffered by the  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  phase.

### 5. The ideal dose

Several authors have demonstrated that the effects of nitrogen implantation on the hardness, fatigue and wear of pure iron and carbon steels is dose dependent (Lo Russo *et al* 1979, 1980, Varjoranta *et al* 1981, Newey *et al* 1981, Pethica *et al* 1983, Goode *et al* 1983). There is an ideal dose range where the improvement is observed and reaches its maximum. Outside this range, there is almost no modification of the mechanical properties of interest. Carbon steels have their ideal dose range centred around  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ ion cm}^{-2}$ , with a dispersion more or less between  $1$  and  $3 \times 10^{17}$  (dos Santos and Baumvol 1983).

Using CEMS analysis we saw that below  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ ion cm}^{-2}$  we cannot observe any kind of precipitate on the implanted surfaces. Nitrogen will then be in solid solution in the ferritic matrix. Beyond the ideal dose range, we have observed that at high doses such as  $6 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ ion cm}^{-2}$ , the implantation induces the formation of large precipitates ( $\text{Fe}_2\text{N}$  or  $\text{Fe}_2(\text{C}, \text{N})$ ). In addition, at  $6 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ ion cm}^{-2}$  the formation of  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  occurs; this was not formed at lower doses. It is well known that  $\text{Fe}_2\text{N}$  and  $\text{Fe}_4\text{N}$  are the main components of the so-called 'white layer', a brittle layer formed at the outer surface of samples submitted to thermal nitriding methods (Bell 1975).

We can therefore establish that the ideal dose is related to the dose necessary to form the kind of surface composition that will give a hardening effect. In our case, as discussed in § 3, all the evidence is for precipitation hardening based on fine dispersion of carbonitrides. The dose range where these precipitates are observed, whether in the as-implanted or in the annealed samples, is between  $2$  and  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ ion cm}^{-2}$ , and this is also the ideal dose range for improvement of the mechanical properties of the surface. The existence of a lower dose limit means that interstitial hardening alone cannot explain all the observed improvements. However, it has been argued recently (P Mazzoldi 1982, private communication) that not all the implanted nitrogen of the ideal dose is necessary for hardening, and the same effect could be obtained if part of this dose were replaced with an inert gas, for instance in order to increase the defect concentration in the near surface. Work is in progress both in mechanical tests and in surface composition analysis in order to elucidate this aspect (P Mazzoldi 1982, private communication).

### 6. Conclusions

The improved performance of nitrogen-implanted carbon steels against wear and fatigue is mainly due to precipitation hardening, more specifically to the action of finely dispersed iron carbonitride precipitates. The present understanding of the surface composition of these materials, described here, shows the consistency of this interpretation with the theory of precipitation hardening: the size of the precipitates observed by CEMS and TEM is completely within the range of sizes theoretically described as ideal for hardening.

The nature of the precipitates (as determined by CEMS), namely  $\theta$  and  $\epsilon$ -carbonitrides, leads us to conclude also that  $\text{N}^+$  implantation into carbon steels produces a surface composition analogous to that obtained in the heat treatment nitrocarburising process, where these compounds are predominant and are usually responsible for surface hardening.

Thermal annealing of the implanted samples shows that the nitrogen released by the carbonitride decomposition is in-diffused into the steel substrate, there forming a

quasi-solid solution. As the annealings were performed at temperatures typical of many tribological processes, we conclude that the persistence of the protective effect of the implanted nitrogen against wear at depths much larger than the implantation depth, is explained by this continuous releasing and in-diffusing of nitrogen, following the decomposition of the surface compounds that occur during the wear process.

Finally, we have considered the observed existence of an ideal dose range for improving the wear and fatigue behaviour of the implanted steels. On the basis of CEMS analysis, we conclude that this ideal range, centred around  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ ion cm}^{-2}$  in the case of carbon steels, corresponds to doses of implanted nitrogen where a fine dispersion of carbonitrides is formed at a significant concentration.

### Acknowledgments

This work was supported in part by CNPq, CAPES and FINEP (Brasil).

### References

- Bell T 1975 *Heat Treatments of Metals* vol 2 (London: The Metals Society) pp 39–49
- Bolster R N and Singer I L 1981 *ASLE Trans.* **24** 526–32
- Chabanel M, Janot C and Motte J P 1968 *C.R. Acad. Sci. Paris B* **226** 419–22
- Dearnaley G 1982a in *Ion Implantation into Metals* ed. V Ashworth, W Grant and R Procter (New York: Pergamon) pp 180–9
- 1982b *Radiat. Effects* **63** 1–15
- Dearnaley G and Hartley N E W 1978 *Thin Solid Films* **54** 215–32
- Decristofaro N and Kaplow R 1977 *Metall. Trans.* **8A** 35–44
- Eickel K H and Pitsch W 1970 *Phys. Status Solidi* **39** 121–9
- Frattini R, Principi G, Lo Russo S, Tiveron B and Tosello C 1982 *J. Mater. Sci.* **17** 1683–7
- Goode P D and Baumvol I J R 1981 *Nucl. Instrum. Methods* **189** 161–8
- Goode P D, Peacock A T and Asher J 1983 *Nucl. Instrum. Methods* **209/210** 925–32
- Hartley N E W 1979 *Thin Solid Films* **64** 177–90
- Herman H 1981 *Nucl. Instrum. Methods* **182/183** 887–98
- Hirvonen J K 1978 *J. Vac. Sci. Technol.* **15** 1662–8
- Jack K H 1948 *Proc. R. Soc. A* **195** 41–55
- Le Caer G, Simon A, Lorenzo A and Génin J M 1971 *Phys. Status Solidi* **6** K97–100
- Longworth G 1981 in *Nuclear and Electron Resonance Spectroscopies Applied to Materials Science* ed E N Kaufman and G K Shenoy (New York: North-Holland) pp 143–156
- Longworth G and Atkinson R 1981 in *Mössbauer Spectroscopy and its Chemical Applications* ed J G Stevens and G K Shenoy (Washington: American Chemical Society) pp 101–16
- Longworth G and Hartley N E W 1978 *Thin Solid Films* **48** 95–104
- Lo Russo S, Mazzoldi P, Scotoni I, Tosello C and Tosto S 1979 *Appl. Phys. Lett.* **34** 627–9
- 1980 *Appl. Phys. Lett.* **36** 822–9
- Mazzoldi P 1982 Private communication
- Mitchell E and Dawes C 1964 *Metal Treatment and Drop Forging* **31** 3–16
- Nabarro F R N 1975 in *The Physics of Metals* vol 2, ed. P B Hirsch (London: Cambridge University Press) pp 152–85
- Newey D, Pollack H M and Wilkins M A 1981 in *Ion Implantation into Metals* ed. V Ashworth, W A Grant and R P M Procter (Oxford: Pergamon) pp 157–66
- Nozik A J, Wood Jr J C and Haacke G 1970 *Solid State Commun.* **8** viii
- Pethica J B, Hutchings R and Oliver W C 1983 *Nucl. Instrum. Methods* **209/210** 995–1000
- Principi G, Matteazzi P, Ramous E and Longworth G 1980 *J. Mater. Sci.* **15** 2665–8
- Quinn T F J, Rowson D M and Sullivan J L 1980 *Wear* **65** 1–20
- dos Santos C A, de Barros Jr B A S, de Souza J P and Baumvol I J R 1982 *Appl. Phys. Lett.* **41** 237–9

- dos Santos C A and Baumvol I J R 1983 in *Ion Implantation: Equipment and Techniques* ed. H Ryssel and H Glawischnig (Berlin: Springer) pp 347-56
- dos Santos C A, Baumvol I J R, Garcia E A and Behar M 1984 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **17**
- dos Santos C A, Behar M, de Souza J P and Baumvol I J R 1983 *Nucl. Instrum. Methods* **209/210** 907-12
- Singer I L, Bolster R N and Carosella C A 1980 *Thin Solid Films* **73** 283-9
- Smallman R E 1970 *Modern Physical Metallurgy* (London: Butterworth) p 409
- Tricker M J 1981 in *Mössbauer Spectroscopy and its Chemical Applications* ed. J G Stevens and G K Shenoy (Washington: American Chemical Society) pp 63-100
- Varjoranta T, Hirvonen J and Anttila A 1981 *Thin Solid Films* **75** 241-5



## VI - SUMÁRIO E CONCLUSÕES

Investigaram-se no presente trabalho as relações entre a composição superficial e as propriedades mecânicas e tribológicas de aços carbono implantados com nitrogênio.

Os resultados dos testes de propriedades mecânicas e tribológicas foram extraídos da literatura. A análise da composição superficial foi realizada através da espectroscopia Mössbauer.

Três tipos de aço foram analisados. O aço baixo carbono 1020 (0.20 C, 0.90 Mn, % em peso), o aço alto carbono W2-9 1/2 (1.0 C, 0.25 V, % em peso) e o aço ferramenta D3 (2.0 C, 12.5 Cr, 1.0 W, 0.5 Si, 0.2V, % em peso).

Foram preparadas três amostras para cada tipo de aço, implantadas com 2, 4 e  $6 \times 10^{17}$   $N^+$ .cm<sup>-2</sup>. Íons de  $N_2^+$  foram implantados com energia de 100 KeV, a baixa temperatura do substrato (< 70°C) e baixa densidade de corrente (< 10  $\mu$ A.cm<sup>-2</sup>). Para simular o aumento de temperatura nos processos tribológicos reais, as amostras foram submetidas a recozimentos em alto vácuo ( $P < 10^{-6}$  Torr), em temperaturas entre 250 e 500°C.

### VI.1 - Composição Superficial

Resumindo os resultados apresentados nos Caps. IV e V, pode-se dizer que há uma tendência para precipitação de carbonitretos de ferro em aços carbono implantados com nitrogênio. A quantidade de carbono pré-existente desempenha um papel relevante nessa tendência.

Quando a concentração de carbono é baixa ( $\leq 0.2$  % C),

a precipitação é governada pela dose implantada. Nesse caso, os resultados são semelhantes àqueles obtidos com ferro puro implantado com nitrogênio. Assim, implantação de  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  (~ 25 at % N no pico de concentração) e  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  (~ 35 at % N), resultam na precipitação de carbonitreto  $\text{Fe}_3(\text{C},\text{N})$  (~ 25 % de intersticiais) e  $\text{Fe}_2(\text{C},\text{N})$  (~ 35 % de intersticiais), respectivamente.

Quando a concentração de carbono é alta ( $\geq 1.0$  % C) a precipitação é governada pelos intersticiais e pela dose implantada. Assim, a implantação de  $2 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  já provoca a precipitação de carbonitreto  $\text{Fe}_2(\text{C},\text{N})$ .

Efeitos de superparamagnetismo sugerem que os precipitados são finamente distribuídos nas amostras implantadas com doses inferiores a  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ .

## VI.2 - Evolução Térmica das Superfícies Implantadas

A estabilidade térmica dos precipitados aumenta com a dose implantada. Para doses iguais ou inferiores a  $4 \times 10^{17} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  eles se decompõem durante recozimentos em temperaturas da ordem de  $250^\circ\text{C}$ , enquanto que para doses maiores a decomposição inicia-se por volta de  $400^\circ\text{C}$ . Estes resultados sugerem que o tamanho dos precipitados cresce com a dose implantada. Esta conclusão é baseada no fenômeno denominado retrogressão, discutido na seção V.3b.

O processo de decomposição é acompanhado pela transformação de determinados carbonitreto em outros, conforme a dose implantada. Entretanto, todas as amostras analisadas conver-

giram, após recozimentos entre 320 e 400°C para a mesma composição superficial, consistindo unicamente da martensita de carbono e nitrogênio e do carbonitreto  $\epsilon\text{-Fe}_3(\text{C},\text{N})$ .

Após o recozimento em temperaturas superiores a 450°C não se observa qualquer tipo de precipitado superficial. Observação com CXMS (profundidade analisada ~ 10  $\mu\text{m}$ ) sugere que o nitrogênio liberado difunde-se para o interior da amostra, formando o nitreto  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ .

### VI.3 - Mecanismos de Proteção

Conjugando-se os resultados obtidos na literatura e apresentados na seção V.2 com a análise da composição superficial realizada no nosso trabalho, conclue-se que a resistência ao desgaste e à fadiga de aços carbono implantados com nitrogênio é fundamentalmente devida ao endurecimento por precipitação.

O fato de haver uma dose ( $2 \times 10^{17} \text{N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ ) abaixo da qual não se observa melhoria nas propriedades mecânicas e tribológicas, sugere que o mecanismo de endurecimento por solução sólida não é alterado pela implantação iônica. Por outro lado, o fato de que acima dessa dose ideal também não se observa melhoria, pode ser explicado com base na observação de que o tamanho dos grãos dos precipitados cresce com a dose implantada, e que para o caso da dose ideal os precipitados são finamente distribuídos.

Os resultados obtidos com os recozimentos mostraram que os precipitados em todas as amostras, independentemente do substrato e da dose implantada, tendem para o carbonitreto  $\epsilon\text{-Fe}_3(\text{C},\text{N})$  quando a temperatura tende para 400°C. Este resultado é de extre

ma relevância pois, conforme discutido no Cap. II e Apêndice II.A, a este composto atribui-se as melhorias obtidas com os tratamentos convencionais de carbonitreção.

Finalmente, a persistência da resistência ao desgaste, observada em profundidades muito maiores do que a camada implantada, pode ser explicada a partir dos resultados obtidos com CEMS e CXMS. Espectros CEMS das amostras recozidas em temperaturas da ordem de 450°C mostram apenas a existência da martensita de carbono e nitrogênio. Por outro lado, os espectros CXMS sugerem que o nitrogênio liberado pela decomposição dos carbonitreos superficiais difundem-se para o interior da amostra, formando o nitrato  $\alpha$ "-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, em concordância com o modelo desenvolvido por Herman, conforme ref. [15] do Cap. V.

#### VI.4 - Continuidade do Trabalho: Algumas Sugestões

Considerando-se a extensão e a importância do tema abordado, é natural a existência de aspectos pendentes, alguns dos quais serão apresentados a título de sugestão para futuros trabalhos.

A identificação dos carbonitreos de ferro foi baseada principalmente num estudo Mössbauer realizado em amostras de ferro implantadas com carbono e nitrogênio (Apêndice IV.C). Mesmo considerando-se que esse estudo apresenta forte evidência de que os nitretos e carbonitreos são indistinguíveis pela espectroscopia Mössbauer (EM), estamos elaborando um projeto para preparar carbonitreos por métodos termo-químicos e analisá-los por EM.

Conforme discutido, a temperatura nas superfícies submetidas a processos tribológicos pode atingir valores da ordem

de 500°C. Os recozimentos realizados nesse trabalho mostram que nessas temperaturas os carbonitretos se decompõem, e o nitrogênio liberado difunde-se para o interior da amostra, formando o nitreto  $\alpha$ "-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Um avanço natural nesse estudo seria analisar a evolução da composição superficial em condições mais realistas, durante o processo tribológico, preferencialmente através de várias técnicas complementares, tais como CEMS, CXMS, Auger, XPS, microscopia eletrônica, reação nuclear e RBS.

Seria interessante que o trabalho fosse estendido para diversos tipos de aços liga. A maioria desses aços contém elementos que formam nitretos (p.ex. Cr, Al, V, Ti). Para esses casos, se faz necessário o uso de outras técnicas, além de CEMS ou CXMS, posto que nenhum dos elementos acima possui isótopo Mössbauer.

Finalmente, um pequeno comentário sobre os testes de propriedades mecânicas e tribológicas. Muito ainda há que ser investigado. Além de um estudo sistemático do efeito de todos os parâmetros de implantação, outras propriedades deverão ser abordadas. Destacamos os vários tipos de corrosão, a erosão e o desgaste abrasivo.