

Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Curso de Pós-Graduação em Física

NITRETAÇÃO DE GRÃOS DE FERRO CAPEADOS COM CAMADAS NANOMÉTRICAS DE NIQUEL

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Daniel Girardi
Valderes Drago – Orientador
Florianópolis, abril de 2006

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Dr. Valderes Drago por estes 2 anos de orientação, sem a qual este trabalho não poderia ter sido realizado, agradeço pela motivação nas horas em que eu me encontrava desmotivado e por cuidar para que eu não me distanciasse do objetivo deste trabalho. Você foi mais que um orientador, foi um mestre e o melhor pesquisador que um aluno pode ter como exemplo.

Agradeço a minha mãe, Olinda Girardi, por tudo que fez por mim até hoje. Graças a você mãe, consegui chegar aonde cheguei, você é um exemplo que seguirei para sempre. Obrigado pela compreensão nas horas de cansaço, pelo companheirismo nas dificuldades e por ter lutado para que eu tivesse a melhor educação possível.

Agradeço a Gleyva Maria Simões de Oliveira pela amizade, compreensão, companheirismo e pelas valiosas discussões sobre o que é fazer ciência e o que é ser um pesquisador. Você é uma pessoa de muito valor e espero tê-la sempre ao meu lado.

Agradeço aos amigos e colegas (Maicon, Marcos, Cristian, Fernando e Sérgio) pelas discussões, os cafés no meio da tarde e pelos momentos de descontração.

RESUMO

Pós de ferro obtidos pela decomposição do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ com diâmetros médio de $5\ \mu\text{m}$ e $9\ \mu\text{m}$ são recobertos por “*electroless*” com uma capa de níquel da ordem de $100\ \text{nm}$, formando uma estrutura tipo “*core-shell*”. A capa de níquel é bastante homogênea e suave. Através da espectroscopia Mössbauer (MS) não foi detectado a presença de óxido na interface Fe/Ni.

Estes pós capeados são submetidos à nitretação gasosa em fluxo de amônia obtendo-se a formação de nitretos de ferro em temperaturas de apenas $300\ ^\circ\text{C}$. Variamos os tempos de nitretação de 10 a $240\ \text{min}$ com o objetivo de evidenciar a cinética de formação dos nitretos. A camada de níquel atua como catalisador da nitretação do ferro permitindo a formação dos seus nitretos à $300\ ^\circ\text{C}$. Estes mesmos pós, porém não capeados, não apresentaram a formação de nitretos, mesmo a temperatura de $400\ ^\circ\text{C}$ por 2 horas.

As cinéticas de formação nos dois pós com as duas granulometrias são idênticas, começando com a formação da fase γ' - Fe_4N (fcc) que evolui para a fase ε - Fe_xN (hcp). A fase ε - Fe_xN apresentou-se principalmente com duas estequiometrias, ε - $\text{Fe}_{2,79}\text{N}$ (magnética) e ε - $\text{Fe}_{2,28}\text{N}$ (paramagnética).

Para efeito de comparação, um outro pó nanoestruturado com diâmetro médio de $4\ \mu\text{m}$ e não capeado foi tratado a $400\ ^\circ\text{C}$ (já que a $400\ ^\circ\text{C}$ o potencial de redução da amônia não permite a oxidação do pó) em fluxo de amônia com tempo variando de 0 a $180\ \text{min}$. A cinética de formação obtida foi: nitroferrita $\rightarrow \gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N} \rightarrow \varepsilon$ - Fe_xN . Sendo que neste caso a fase hexagonal ε apresentou-se com as mesmas duas estequiometrias apresentada pelos pós recobertos com níquel e mais uma fase com estequiometria ε - $\text{Fe}_{2,45}\text{N}$.

Na última parte deste trabalho é apresentado um breve estudo sobre a difusão do nitrogênio nos 3 pós estudados. Mostramos que a difusão do nitrogênio segue um comportamento com a raiz quadrada do tempo, só enquanto houver ferro bcc na amostra. Isto evidencia uma difusão intersticial dos átomos de nitrogênio na rede bcc do Fe. A difusão do nitrogênio nas fases nitretos é bem mais lenta e complexa.

ABSTRACT

Two kinds of iron powders, medium diameters of 5 μm and 9 μm , produced by the decomposition of iron pentacarbonyl, were coated by *electroless* with a thin layer (~ 100 nm) of nanometric nickel, forming a core-shell particle structure.

The nickel cap showed to be very pure, homogeneous and smooth. The Mössbauer spectroscopy has not detected the presence of iron oxides even in the Fe/Ni interface due to deactivation and catalytic pre treatment of the iron powders. The core-shell powders were submitted to gas nitriding in a hot purified ammonia stream. The catalytic action of the nickel cap allowed the formation of different iron nitrides at temperatures of only 300 $^{\circ}\text{C}$. The nitriding time was varied from 10 to 240 min in order to evidence the kinetics of the nitrides formation. For the two iron powders nitriding begins with the formation of a nitroferrite solid solution, that with the incoming nitrogen evolve to γ' -Fe₄N (fcc) precipitates; by incorporating more nitrogen this γ' -Fe₄N nitrides transforms in two ϵ -hexagonal iron nitrides with defined stoichiometry: the first is a ϵ -Fe_{2.79}N magnetic ($H_i \cong 21$ T) phase; the second is a ϵ -Fe_{2.28}N paramagnetic phase. The same two powders but not capped with nickel showed no nitride formation when submitted to the same ammonia treatment even at temperature of 400 $^{\circ}\text{C}$.

In order to evidence the role played by the nickel layer, another iron nanostructured uncoated powders (medium diameters of 4 μm) was also nitrided for different times. The treatment temperature here was 400 $^{\circ}\text{C}$ because at 300 $^{\circ}\text{C}$ oxidation effects occurred. We observed “*grosso modo*” the same kinetics of formation, but in this case it appears three different hexagonal phases. Two of them are similar to the previous ϵ -phases, but here a new magnetic ($H_i \leq 11$ T) intermediary ϵ -phase was detected, in a kinetic sequence that appears to obey: ϵ -Fe_{2.79}N (mag) \rightarrow ϵ -Fe_{2.45}N (mag) \rightarrow ϵ -Fe_{2.28}N (paramagnetic).

In the last part of this work we present a short study about the diffusion of nitrogen in the three powders. We showed that the nitrogen diffusion follows a square root behavior while the bcc iron phase was not completely consumed. This fact suggests an interstitial diffusion mechanism for nitrogen through the iron lattice. But after the consumption of the iron phase, the nitrogen diffusion through the nitrides phases is more slow and complex.

LISTA DE SÍMBOLOS UTILIZADOS

AGW → Padrão Americano de espessura de fios

Å → Angstrom

bcc → Fase cúbica de corpo centrado

β → Largura a meia altura de um pico de difração

cm → centímetro

°C → grau Celsius

DEP → Área de absorção relativa do espectro Mössbauer

D13 → Relação entre a área da primeira linha e a da mais interna do espectro Mössbauer

D23 → Relação entre a área da segunda linha e a da mais interna do espectro Mössbauer

EDS → Espectroscopia de Energia Dispersiva

FHWM → Largura a meia altura

Hi → Campo Hiperfino

IS → Deslocamento Isomérico

K → grau Kelvin

λ → Comprimento de onda da luz

min → minuto

MS → Espectroscopia Mössbauer

μm → micrometro

pH → Potencial de Hidrogênio

QS → Desdobramento Quadrupolar

sccm → Centímetro cúbico por minuto

T → Tesla

WID → Largura de linha a meia altura do espectro Mössbauer

W13 → Relação entre a largura da primeira linha e da mais interna do espectro Mössbauer

W23 → Relação entre a largura da segunda linha e a da mais interna do espectro Mössbauer

XRD → Difração de Raio X

ÍNDICE

NITRETAÇÃO DE GRÃOS DE FERRO CAPEADOS COM CAMADAS NANOMÉTRICAS DE NÍQUEL .1	
ÍNDICE.....	V
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 INTRODUÇÃO	3
2.2 DIAGRAMA DE FASE FE-N.....	3
2.3 FASES NITRETOS.....	4
2.3.1 γ -Fe ₄ N.....	4
2.3.2 ϵ -Fe _x N, 2 < x < 4	6
2.3.3 ξ -Fe ₂ N.....	8
2.4 REAÇÃO GÁS-SÓLIDO.....	9
2.5 DIAGRAMA DE LEHRER	11
3. EXPERIMENTAL	13
3.1 OS PÓS DE FERRO.....	13
3.1.1 OS PÓS BASF CC E CL	14
3.1.2 O PÓ BASF OM.....	15
3.2 PROCESSO DE CAPEAMENTO COM NÍQUEL.....	16
3.2.1 Banho de Pré-Tratamento.....	17
3.2.2 Banho de Deposição	18
3.3 NITRETAÇÃO GASOSA	19
3.4 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	20
3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD).....	20
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
4.1 CAPEAMENTO DOS GRÃOS DE FERRO.....	22
4.1.1 ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER.....	22
4.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	24
4.1.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA	25
4.2 NITRETAÇÃO	28
4.2.1 NITRETAÇÃO DA AMOSTRA CC (pó BASF CC) CAPEADO COM NÍQUEL.....	29
4.2.2 NITRETAÇÃO DA AMOSTRA CL (pó BASF CL) CAPEADO COM NÍQUEL.....	35
4.2.3 NITRETAÇÃO DA AMOSTRA OM (pó BASF OM) NÃO CAPEADO.....	41
4.3 CINÉTICA DE FORMAÇÃO DOS NITRETOS.....	50
4.4 DIFUSÃO DO NITROGÊNIO NOS PÓS.....	52
4.4.1 DIFUSÃO NOS PÓS CC E CL	53
4.4.2 DIFUSÃO NO PÓ OM.....	54
5. CONCLUSÕES.....	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58

1. INTRODUÇÃO

O sistema Fe-N tem sido muito estudado desde a década de cinquenta quando Jack [1] apresentou o seu primeiro diagrama de fases. O grande interesse pelos nitretos de ferro se deve a características como alta dureza, resistência a oxidação e em alguns casos alto momento magnético. Muitos dos estudos do sistema Fe-N foram realizados através de nitretação gasosa, cujas superfícies estavam em geral passivadas pelo contato com o ar, o que exigia um aumento na temperatura (tipicamente acima de 500 °C) para que ocorresse a nitretação. Só recentemente o diagrama de fases do sistema Fe-N tem sido estudado em temperaturas abaixo de 400 °C.

Inia et al [2] mostraram um caminho para o estudo do sistema Fe-N em baixas temperaturas. Através da evaporação por feixe eletrônico, ele deposita sobre um substrato de Si uma camada de 250 nm de Fe e subsequentemente (sem quebrar o vácuo de 10^{-6} Pa) ele deposita uma camada de ~40 nm de Ni sobre o ferro. A camada de níquel protege o ferro da passivação e age como catalisador do processo de nitretação subsequente. A ação catalisadora do níquel se deve ao fato de que ele forma facilmente o nitreto de níquel, Ni_3N , que se decompõe a temperatura de 300 °C liberando nitrogênio atômico que difunde para o Fe devido a diferença de potencial químico. É através deste arranjo que Inia consegue obter através de nitretação em fluxo de amônia (NH_3) os nitretos de ferro na temperatura de apenas 300 °C.

Neste trabalho temos como objetivo nitretar pós de ferro micrométricos comerciais ($\phi = 5$ μm e 9 μm) em temperaturas abaixo de 400 °C. Para isso os pós de ferro são recobertos com uma camada nanométrica de níquel (~100 nm) e tratados em fluxo de amônia a temperatura de 300 °C. Para recobrir os grãos com níquel é utilizado o método de deposição auto-catalítica sem o auxílio de um potencial externo (*electroless*). Este método consiste de um banho de pré-tratamento (pH = 4,5), que tem como objetivo depassar a superfície das partículas de ferro e promover a troca catiônica de alguns átomos de ferro da rede por átomos de níquel advindos da solução. Após o pré-tratamento, os pós são submetidos ao banho de deposição (pH = 11) onde o níquel nanométrico será efetivamente depositado formando uma estrutura do tipo “*core-shell*”. Após o recobrimento com níquel, o pó é tratado em fluxo de amônia purificada a 300 °C. Para evidenciar a cinética de formação dos nitretos de ferro, iremos variar o tempo de nitretação.

Numa segunda rota para obter a nitretação do ferro em baixa temperatura, um pó de ferro comercial nanoestruturado, com estrutura do tipo “*cebola*”, não capeado e diâmetro médio de

partícula de 4 μm é submetido a nitretação com amônia gasosa. Os resultados são comparados com os dos dois pós capeados.

No capítulo 2 deste trabalho é apresentada uma revisão sobre os nitretos de ferro. O objetivo desta revisão é rever as principais fases nitretos e apresentar parâmetros que serão úteis para a caracterização das fases. No capítulo 3 é feita uma apresentação dos pós de ferro que serão utilizados no recobrimento e nitretação e também é descrito o procedimento experimental para a deposição do níquel sobre o pó de ferro e o procedimento experimental da nitretação em fluxo de amônia.

O capítulo 4 está dividido em 4 partes, na primeira parte é apresentado o resultado da deposição do níquel sobre os pós de ferro. Na segunda parte é apresentado o resultado das nitretações feitas nos pós com diâmetro de médio de 5 μm e 9 μm , capeadas com níquel e tratadas a 300 °C e também é apresentado o resultado da nitretação feita no pó de ferro, nanoestruturado, com diâmetro médio de 4 μm e tratado a 400 °C. Na terceira parte é discutido a cinética de formação dos nitretos de ferro nos 3 pós utilizados. Na quarta parte do capítulo quatro é calculada as taxas de absorção de nitrogênio e discutido como é o sistema de difusão do nitrogênio na rede do ferro. De posse dos resultados apresentados no capítulo 4, podemos apresentar as nossas conclusões no capítulo 5.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução

O sistema Fe-N tem sido muito estudado desde a década de cinquenta quando Jack [1] apresentou o seu primeiro diagrama de fases. O grande interesse pelos nitretos de ferro se deve a características como alta dureza, resistência a oxidação e em alguns casos alto momento magnético.

Recentemente novas técnicas de nitretação permitiram o estudo do diagrama de fases em baixas temperaturas. Uma das formas de produção dos nitretos de ferro é a reação gás-sólido onde uma amostra de Fe é colocada numa atmosfera rica em nitrogênio. Existem outras formas de produção dos nitretos mas que não serão discutidas por não estarem ligadas ao presente trabalho.

2.2 Diagrama de fase Fe-N

O diagrama de fase do sistema Fe- N (figura 2.1) é bastante conhecido em temperaturas acima de 500 °C, abaixo desta temperatura o sistema ainda é pouco conhecido. A esquerda do diagrama pode ser observada uma faixa estreita. Esta faixa corresponde a fase bcc α -Fe, denominada de nitroferrita, que é uma solução sólida de nitrogênio. Na nitroferrita o nitrogênio localiza-se nos interstícios da rede e tem o máximo de solubilização (0,42 at %) em ~600 °C. Acima de 900 °C o ferro transforma-se na fase fcc γ -Fe, denominada de austenita. A austenita é uma fase de alta temperatura e que permite uma grande concentração de nitrogênio intersticial. Aumentando a concentração de nitrogênio a fase γ transforma-se na fase hexagonal compacta (hcp) ϵ -Fe_xN ($2 < x < 4$). A fase ϵ também é encontrada em temperaturas mais baixas.

Este trabalho se limita a estudar o processo de nitretação em baixas temperaturas (≤ 400 °C). Portanto, nesta revisão iremos nos concentrar nas fases γ' -Fe₄N, ϵ -Fe_xN e ξ -Fe₂N, que são as fases presentes na faixa de temperatura (300 °C e 400 °C) em que iremos trabalhar. No diagrama também é observada duas fases, que são encontradas em baixa temperatura, γ'' -FeN e γ''' -FeN.

Na literatura estas são só foram observadas em filmes finos [4]. Por isso estas fases não serão discutidas nesta revisão.

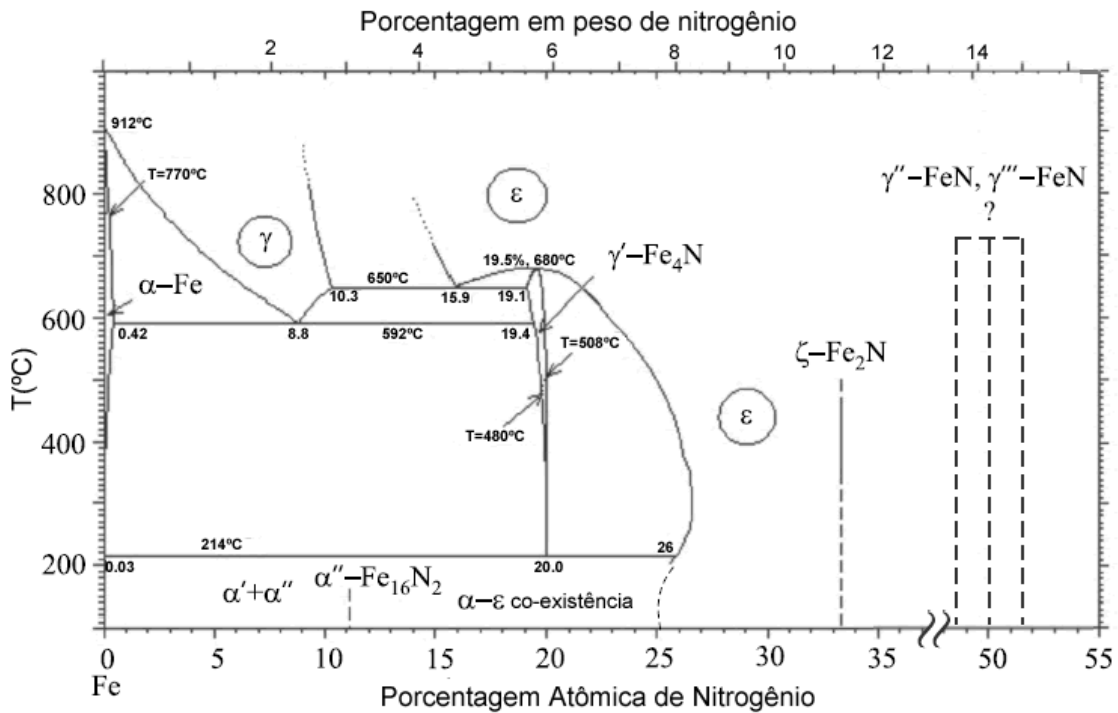


Figura 2.1: Diagrama de fases do sistema Fe-N, estendido para baixas temperaturas por Du Marchie [3]

2.3 Fases Nitretos

2.3.1 γ' -Fe₄N

A fase γ' -Fe₄N tem estrutura fcc e possui dois sítios de Fe bem definidos. Um composto pelos átomos nas quinas da rede (FeI) e outro são os átomos das faces (FeII). O nitrogênio ocupa a posição central da estrutura conforme observado na figura 2.2. A fase γ' -Fe₄N possui uma faixa estequiométrica muito estreita, sendo que a 300 °C tem praticamente 20 % at de N. Em 650 °C a concentração de nitrogênio pode variar de 19,1% a 20,63% at de N.

O parâmetro de rede da fase γ' é $a \cong 3,797 \text{ \AA}$ [5], 10% maior que da fase γ ($a \cong 3,417 \text{ \AA}$). Essa diferença é devido a expansão causada pelo nitrogênio no centro da rede. Devido a estrutura fcc (fator de empacotamento = 0,74) a difusão do nitrogênio é mais difícil nesta fase que no ferro bcc (fator de empacotamento = 0,68).

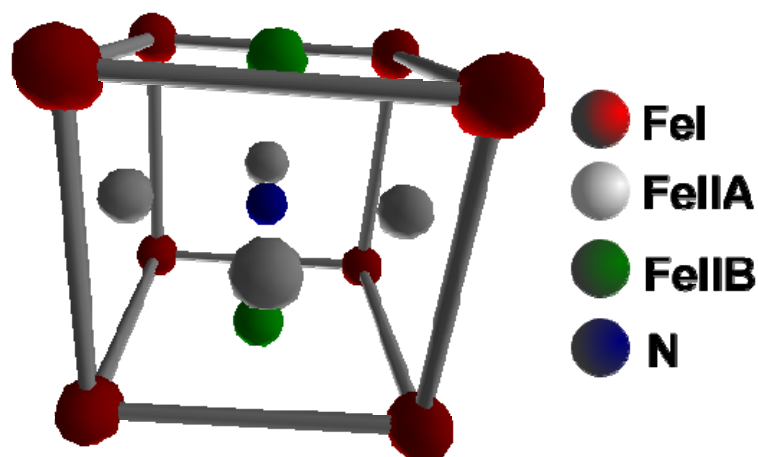


Figura 2.2: Célula unitária da fase γ' -Fe₄N.

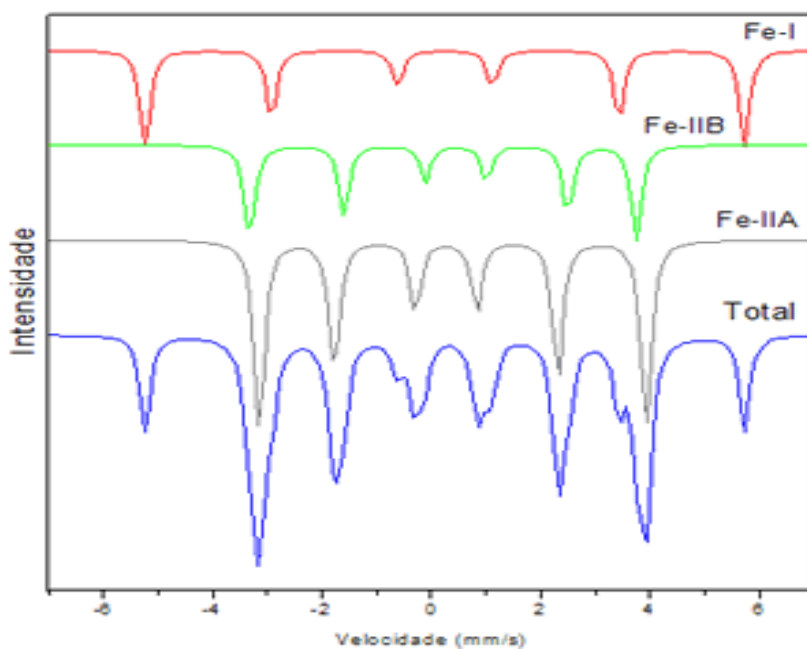


Figura 2.3: Espectro Mössbauer, da fase γ' -Fe₄N, simulado com base nos dados de [5].

Na tabela 2.1 é possível ver os parâmetros hiperfinos da fase γ' -Fe₄N. A distância do nitrogênio aos átomos FeI é maior que a dos FeII. Assim, as interações entre o N e o FeII serão maiores que as N-FeI, o que explica a diferença entre os campos hiperfino dos FeI e FeII. O espectro Mössbauer da γ' -Fe₄N (ver figura 2.3) é composto por 3 sítios magnéticos correspondendo, um ao FeI e os outros dois ao FeII. A presença de dois sítios relacionados ao FeII se deve a distorção no gradiente de campo elétrico.

Sítios do Fe	Campo Hiperfino (T)	Desvio Isomérico (mm/s)	Momento Quadrupolar (mm/s)	Fração Relativa (%)
FeI	34,1	0,250	0,00	25
FeIIA	21,7	0,329	0,116	50
FeIIB	21,7	0,329	-0,240	25

Tabela 2.1: Parâmetros Mössbauer da fase γ -Fe₄N. O desvio isomérico é dado em relação ao α -Fe.

2.3.2 ϵ -Fe_xN, 2 < x < 4

A estrutura cristalina da fase ϵ é hexagonal compacta (hcp) com os nitrogênios ocupando os interstícios octaédricos. O espaçamento entre os planos intersticiais é de $c/2$ (ver figura 2.4). Os sítios intersticiais estão exatamente um sobre outro e podem ser vistos como uma rede hexagonal simples com dimensões $a'=a$ e $c'=c/2$ onde **a** e **c** são as dimensões da rede formada pelos átomos de ferro.

A fase ϵ possui uma larga faixa estequiométrica. Podendo variar de 19,42% à 33,02% at de nitrogênio, ou seja, varia de Fe_{4+x}N ($x > 0$) a Fe₂N. Para Jack [6] a estequiometria exata Fe_{2,0}N não existe na fase ϵ , sendo encontrada apenas na fase ξ -Fe₂N com estrutura cristalina tetragonal. Alguns autores [7-9], utilizando diferentes métodos de preparação de amostra, encontram a Fe₂N (estequiométrica) com estrutura hcp (ϵ). No diagrama de fase observa-se que a fase ϵ admite esta estequiometria. Entretanto, a cristalização da fase vai ser influenciada pelo método de produção e resfriamento do nitreto.

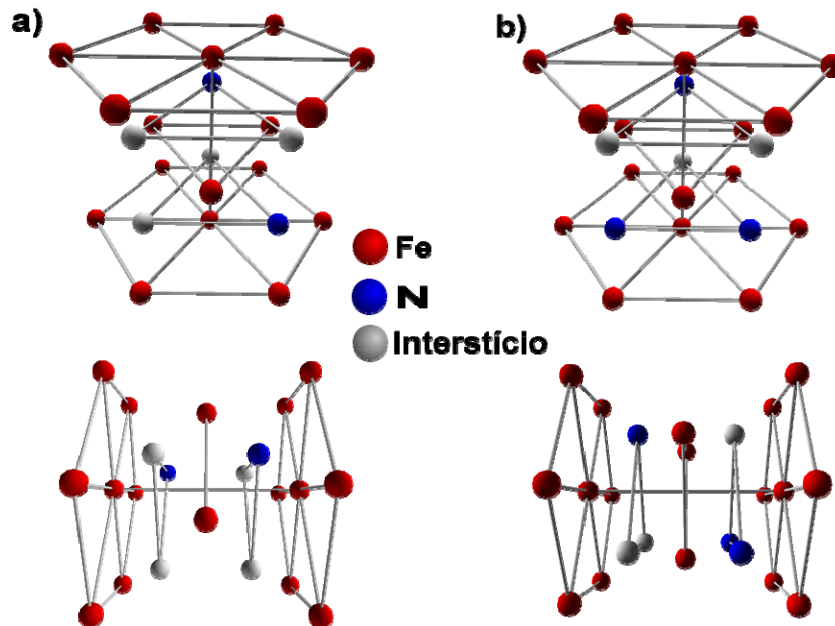


Figura 2.4: Estrutura cristalina da a) ϵ -Fe₃N e b) ϵ -Fe₂N.

A fase ϵ -Fe₃N tem 1/3 dos interstícios ocupados por nitrogênio (fig 2.4.a). A ocupação se dá de tal forma que os interstícios exatamente acima e abaixo da posição ocupada esteja livre. Na fase ϵ -Fe₂N um átomo de nitrogênio é adicionado a rede de forma que um dos planos possua 2/3 de ocupação e o plano seguinte apenas 1/3 (fig 2.4.b). O átomo do plano com ocupação 1/3 está sempre no interstício oposto aos ocupados no plano com 2/3 de ocupação. Assim como na fase ϵ -Fe₃N, onde os interstícios acima e abaixo de um interstício ocupado estão desocupados.

Os parâmetros de rede para a estequiometria ϵ -Fe₃N ([N] = 25% at) são $a \cong 2,695\text{Å}$ e $c \cong 4,362\text{Å}$ [10] e na estequiometria ϵ -Fe₂N ([N] = 33,33% at) $a \cong 2,764\text{Å}$ e $c \cong 4,420\text{Å}$ [11]. Os valores dos parâmetros de rede são aproximados pois há variações conforme o método de produção dos nitretos. Observa-se que os parâmetros de rede aumentam (2,5% para a e 1,3% para c) com o acréscimo do nitrogênio na rede. Quanto menor a relação Fe/N maior os parâmetros de rede.

Leineweber et al [12] faz um estudo da correlação “estequiometria x parâmetro de rede” da fase ϵ . Na figura 2.5 é apresentado o gráfico da correlação obtida por Leineweber. Através do ajuste linear foi estabelecido uma equação de correlação da estequiometria com o parâmetro de rede:

$$a = 4,4652 + 0,6851 \cdot y \text{ (Å)} \quad (2.4)$$

$$c = 4,2433 + 0,3903 \cdot y \text{ (Å)} \quad (2.5)$$

onde y é dado com relação a FeN_y.

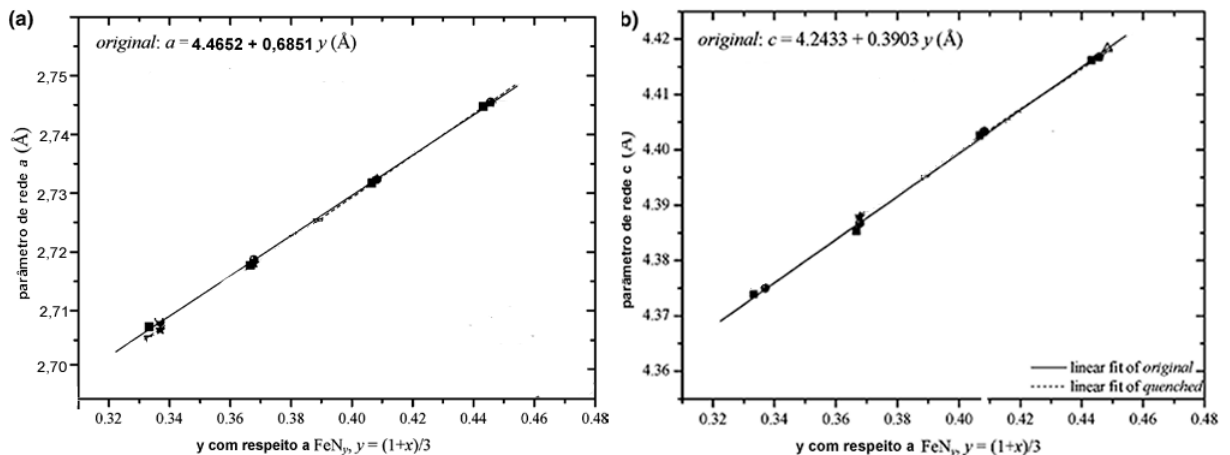


Figura 2.5: Correlação da estequiometria com os parâmetros de rede para a fase ϵ reproduzido de [12].

Pode-se também correlacionar a estequiometria com o campo hiperfino (Hi). Na figura 2.6 é apresentado o gráfico da correlação “Hi x estequiometria”. A partir de 28% de fração atômica a variação do campo hiperfino é muito acentuada o que dificulta avaliar a estequiometria neste entorno de concentração.

A partir de 30,1% at de nitrogênio a fase ϵ é paramagnética da mesma forma que a fase ξ - Fe_2N . Através de espectroscopia Mössbauer é difícil caracterizar estas duas fases pois ambas irão apresentar um dubleto paramagnético com os parâmetros desdobramento quadrupolar e deslocamento isomérico muito semelhantes. A distinção entre as fases pode ser feita de forma precisa por difração de raios-x.

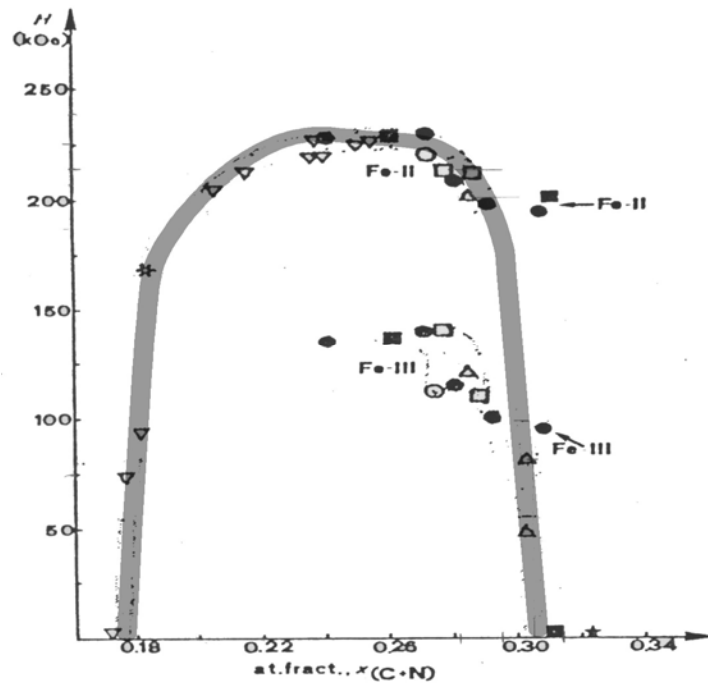


Figura 2.6: Correlação da estequiometria com o Campo Hiperfino da fase ϵ , reproduzido de [13].

2.3.3 ξ - Fe_2N

A fase ξ - Fe_2N tem estrutura cristalina tetragonal com interstícios octaédricos formando uma rede hexagonal de forma semelhante a fase ϵ (ver figura 2.7). A fase ξ - Fe_2N possui uma faixa estequiométrica bastante estreita, de 32,74% à 33,33% at de nitrogênio [14]. Para 33% at de nitrogênio, a fase possui uma célula unitária com dimensões $a=2,763\text{\AA}$, $b=4,827\text{\AA}$ e $c=4,424\text{\AA}$.

Metade dos interstícios em cada plano é ocupada, de maneira que cada nitrogênio tem os interstícios acima e abaixo desocupados. Cada átomo de nitrogênio é cercado por seis átomos de ferro, dois em distâncias de 1,953Å e quatro em 1,944Å, dando uma distância média de 1,947Å [15].

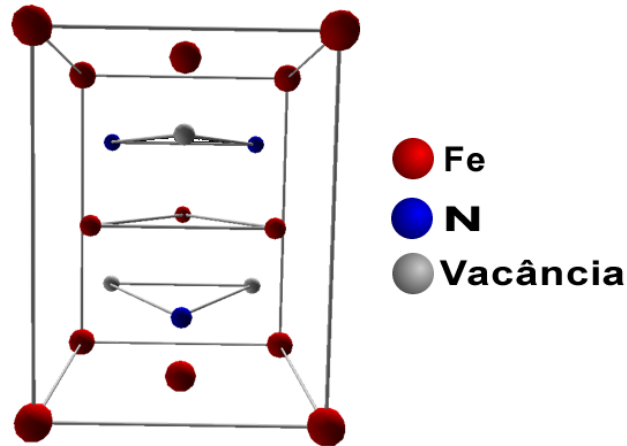


Figura 2.7: Estrutura cristalina da fase ξ -Fe₂N

Na temperatura ambiente a fase ξ é paramagnética. A ξ -Fe₂N permanece paramagnética até a temperatura de 4,2 K [16]. Nesta fase todos os átomos de ferro possuem 3 nitrogênios como primeiros vizinhos. O espectro Mössbauer apresenta apenas um sítio de ferro que apresenta um dublete paramagnético.

O espectro Mössbauer apresenta o maior deslocamento isomérico entre todas as fases nitretos, 0,445 mm/s, o que indica uma maior troca de carga entre o ferro e o nitrogênio. Além do desvio isomérico a fase apresenta o maior desdobramento quadrupolar, 0,29 mm/s, indicando uma menor simetria no gradiente do campo elétrico [11].

2.4 Reação Gás-Sólido

Para o equilíbrio na pressão atmosférica e em temperaturas acima de 600°C a dissociação do NH₃ e NH₃-H₂ é quase completa. A dissociação da amônia se dá pela remoção sucessiva do hidrogênio: a primeira dissociação é no radical •NH₂, seguida pela dissociação no radical •NH e só então ela se dissocia por completo, liberando o N atômico. A energia de ativação da primeira dissociação da amônia (NH₃ → •NH₂ + H⁺) é de ~1,5 eV [2]. Nas dissociações seguintes as energias de ativação e velocidades de reação são pequenas se comparadas com a primeira

dissociação. Portanto, normalmente costuma-se considerar a dissociação da amônia como sendo uma única reação.

A dissociação da amônia começa com a sua fixação na superfície do níquel. A seguir (figura 2.8) é mostrado esquematicamente os passos de como o nitrogênio é solubilizado na fase sólida:

- 1) A molécula de amônia fixa-se na superfície do níquel:



- 2) Após a sua fixação a molécula de amônia dissocia-se em nitrogênio adsorvido na superfície e hidrogênio:



- 3) O nitrogênio adsorvido na superfície difunde na fase sólida:

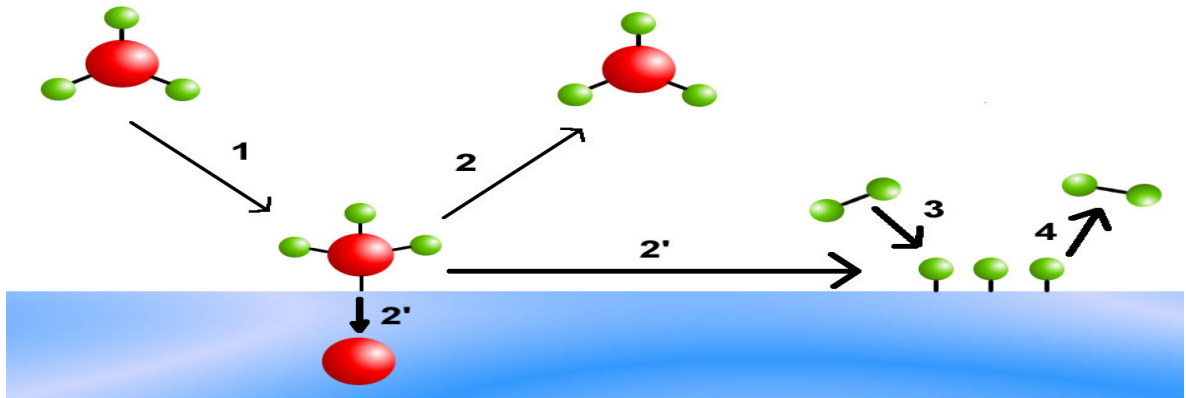


Figura 2.8: Esquemática da dissociação da amônia. 1) A amônia é capturada pelo Ni. 2) Ela pode ser novamente liberada ou 2') ela é dissociada, então o N difunde para dentro do níquel formando o nítroto de níquel e o hidrogênio fica retido na superfície. 3) H_2 da atmosfera pode ser dissociado e o H atômico é capturado pelo Ni e 4) depois é liberado na forma de H_2 [2].

O passo dois foi simplificado já que a amônia não se dissocia perdendo diretamente os 3 átomos de hidrogênio. Os átomos de hidrogênio são removidos da molécula um a um até restar apenas o átomo de nitrogênio adsorvido na superfície. Durante a dissociação o radical $\bullet\text{NH}_2$ pode se associar a outro H^+ e forma novamente o NH_3 que pode vir a desorver da superfície. Além disso, dois $\text{N}_{(\text{ads})}$ podem formar uma molécula N_2 a qual retorna a fase gasosa. Os átomos de hidrogênio adsorvidos na superfície formam H_2 e retornam a fase gasosa, de forma que teremos NH_3 , N_2 e H_2 como produtos da desorção.

Inia et al [2] mostram que o principal fator limitante na absorção de nitrogênio é a velocidade com que a amônia (NH₃) se decompõe nos radicais •NH₂ e •H. A reação de decomposição da amônia na superfície do níquel levará em conta vários fatores, entre eles podemos citar dois; a temperatura da reação e a sua reatividade da amônia com o níquel.

O estado estacionário é estabelecido quando a taxa de adsorção de nitrogênio iguala-se a taxa de N₂ e NH₃ que desorvem da superfície. Isso significa que a equação (2.8) alcançou o equilíbrio. A taxa de associação dos átomos de nitrogênio adsorvidos em N₂ torna-se maior com o aumento do número de N_{ads} na superfície e com o aumento da temperatura. O fluxo de NH₃ também é relevante [17,18] já que a adsorção e desorção são dependentes da quantidade de nitrogênio na atmosfera.

Após a solubilização do nitrogênio na rede do níquel, este forma o nitreto de níquel Ni₃N que é metaestável em temperaturas acima de 275 °C [19, 20] e por ser metaestável se forma e se decompõe rapidamente. Quando o Ni₃N se decompõe ele libera um átomo de nitrogênio que permanece solubilizado na rede do níquel.

A entalpia de formação e de solução do nitrogênio é menor para o Fe do que para o Ni [H_{form} = -0,013 eV (Fe₄N) x +0,008 eV (Ni₃N) e H_{sol} = 0,36 eV (Fe) x 0,5 eV (Ni)] [2], isto significa que o N possui mais afinidade com o Fe do que com o Ni. Essa diferença de afinidades faz com que haja uma força, devido a diferença de potencial químico, que direciona o N solubilizado no Ni para o “núcleo” de Fe. Esse nitrogênio que difunde da rede do níquel para a rede do ferro, difunde mais eficientemente do que se o nitrogênio viesse da atmosfera para a rede do ferro. O nitrogênio fornecido ao ferro é que dará início ao processo de formação dos nitretos de ferro observados, mesmo a temperatura de 300 °C.

2.5 DIAGRAMA DE LEHRER

Um diagrama bem conhecido é o diagrama de Lehrer (ver figura 2.9) que relaciona os “contornos” das fases nitretos com a temperatura e o potencial de nitretação (r_N). Para uma mistura de NH₃ e H₂ o potencial de nitretação é dado por:

$$r_N = -\frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}} \quad (2.9)$$

Onde P é a pressão dos gases. O diagrama de Lehrer não se restringe apenas a nitretações feitas com NH₃ mas por ser o gás utilizado neste trabalho nós nos restringiremos ao mesmo. Da

equação (2.9) pode-se concluir que o diagrama de Lehrer não depende da pressão total, mas sim da relação entre as pressões de NH_3 e H_2 .

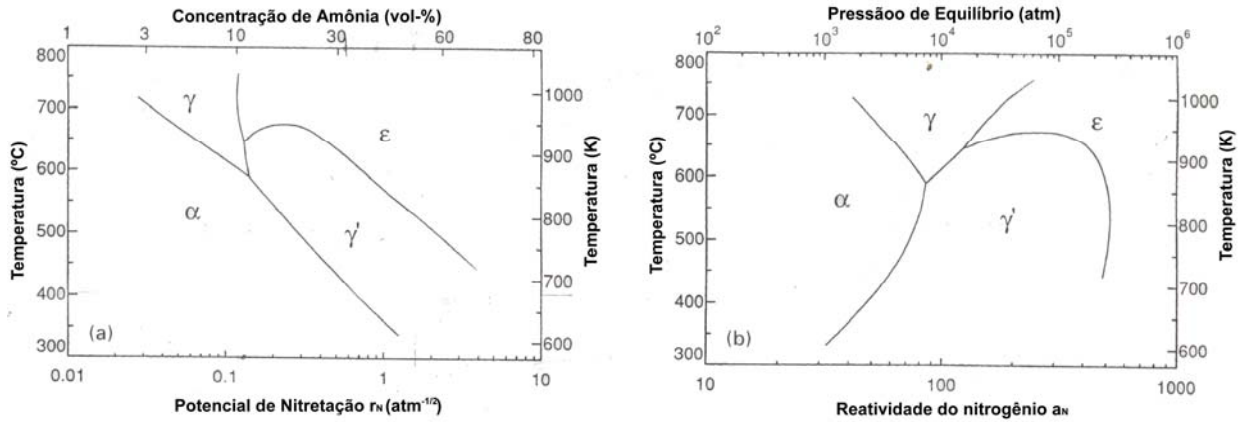


Figura 2.9: Diagrama de Lehrer reproduzido de [21].

O que o diagrama de Lehrer nos fornece são as regiões onde o potencial químico do nitrogênio na fase sólida (Metal) iguala-se ao potencial na fase gasosa ($\text{NH}_3 + \text{H}_2$). Nas fronteiras entre as fases a atividade química do nitrogênio é igual para as duas fases sólidas. Através deste diagrama é possível estabelecer a relação NH_3/H_2 necessária para obtermos uma determinada fase.

3. EXPERIMENTAL

3.1 OS PÓS DE FERRO

Os pós utilizados neste trabalho foram os pós CC, CL e OM, todos fornecidos pela empresa BASF. Estes pós foram produzidos pela decomposição do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ e são usualmente chamados de ferro carbonil (CIP – “*Carbonyl Iron Powder*”). A figura 3.1 apresenta a micrografia SEM do pó CC onde é possível observar a esfericidade das partículas produzidas através da decomposição do $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

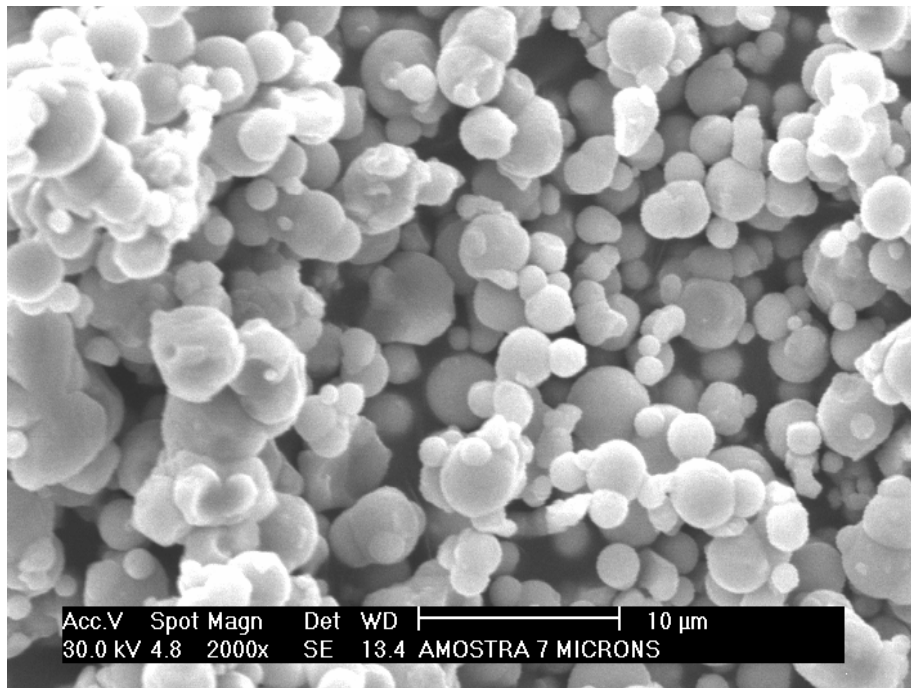


Figura 3.1: Micrografia SEM do pó CC com aumento de 2000 vezes

Devido ao processo de produção dos pós, a pureza do ferro, após a decomposição do $\text{Fe}(\text{CO})_5$, é baixa (< 98%). Para aumentar a pureza dos pós (> 99,5%) eles são submetidos a um tratamento com H_2 (a empresa não fornece detalhes sobre este tratamento). Além de aumentar a pureza do pó o tratamento com H_2 provoca um grande aumento do diâmetro de grão. A figura 3.2 apresenta um corte transversal de duas partículas de ferro carbonil CC, uma antes do tratamento com H_2 e outra após o tratamento. Como pode ser observado, o pó antes do tratamento apresenta uma estrutura do tipo “cebola” e com pequeno tamanho de cristalito, após o tratamento com H_2 ocorreu um nítido aumento do tamanho de cristalito e a estrutura de “cebola” foi perdida. O tratamento com H_2 não altera o diâmetro das partículas, apenas a sua microestrutura.

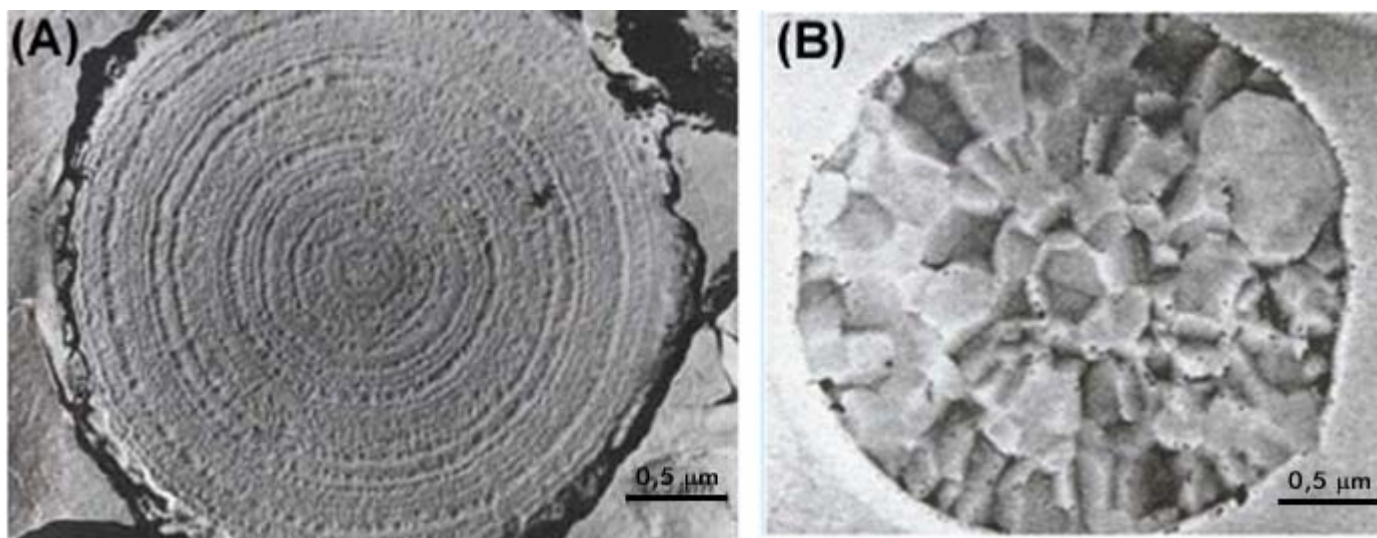


Figura 3.2: Micrografia SEM do corte transversal de duas partículas produzidas pela decomposição do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ a) antes do tratamento e b) depois do tratamento com H_2

3.1.1 OS PÓS BASF CC E CL

Ambos os pós (CC e CL) foram produzidos pela decomposição do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ e após a sua produção sofreram tratamento com H_2 . A tabela 3.1 apresenta os dados de distribuição de diâmetro de partícula e composição química dos dois pós. O termo d10 presente na tabela 3.1 representa o diâmetro no qual 10% das partículas estão abaixo dele, assim como o d50 representa o diâmetro no qual 50% das partículas estão abaixo dele e o d90, 90% das partículas estão abaixo dele. O pó CC apresenta d50 igual a $5 \mu\text{m}$ e o CL tem d50 igual a $9 \mu\text{m}$. A figura 3.3 apresenta o histograma e a distribuição de diâmetros de partícula para o pó CC, obtidos através da figura 3.1. O diâmetro médio calculado foi de $5,3 \mu\text{m}$, 5% maior que o d50. Contudo, a distribuição de diâmetro de partícula é a mesma que a fornecida pela BASF. A composição química dos dois pós é idêntica; a pureza do ferro é $> 99,5\%$, sendo os outros 0,5% correspondente a presença de carbono, nitrogênio e oxigênio.

PÓ CC		PÓ CL	
d10	$3 \mu\text{m}$	d10	$5 \mu\text{m}$
d50	$5 \mu\text{m}$	d50	$9 \mu\text{m}$
d90	$10 \mu\text{m}$	d90	$25 \mu\text{m}$
Composição Química		Composição Química	
Fe	$> 99,5\%$	Fe	$> 99,5\%$
C	$< 0,05\%$	C	$< 0,05\%$
O	$< 0,3\%$	O	$< 0,2\%$
N	$< 0,01\%$	N	$< 0,01\%$

Tabela 3.1: Dados de distribuição de diâmetro de partícula e composição química dos pós CC e CL, fornecidos pela empresa BASF.

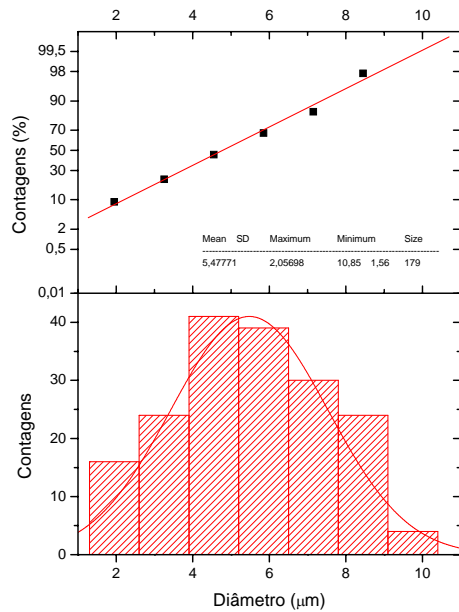


Figura 3.3: Histograma e a distribuição de diâmetros de partícula para o pó CC, obtidos através da figura 3.1

A figura 3.4 apresenta o difratograma de raio x dos pós CC e CL. Analisando as larguras de linha dos picos é possível inferir que o material é bem cristalino, tendo diâmetro de grão superior a 100 nm.

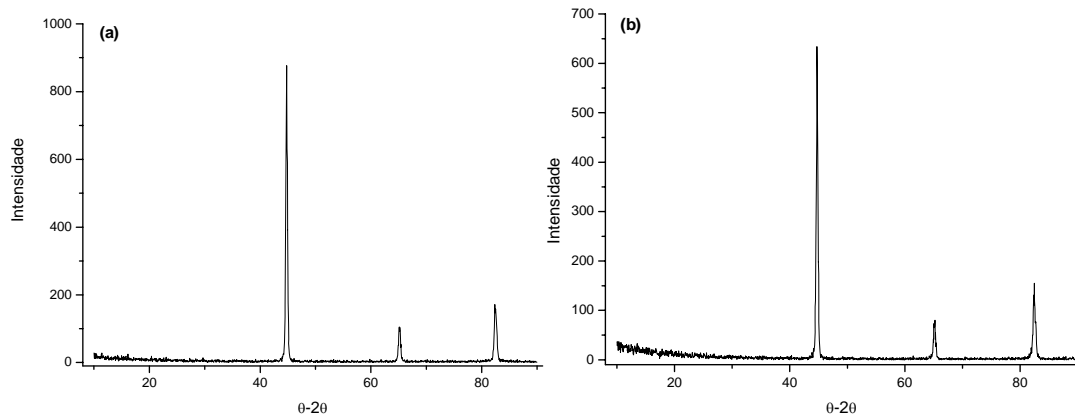


Figura 3.4: XRD dos pós a) CC e b) CL

3.1.2 O PÓ BASF OM

O pó OM foi produzido pela decomposição do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ e não foi submetido ao tratamento com H_2 . A tabela 3.2 apresenta os dados da distribuição do diâmetro de partícula e composição química deste pó. O termo d90 presente na tabela 3.2, significa que 90% das partículas tem diâmetro abaixo de 9 μm , para o d50 50% das partículas estão abaixo de 4 μm e para o d10 10% estão abaixo de 2 μm . Apesar do d50 não corresponder necessariamente ao diâmetro médio das partículas, em alguns momentos deste trabalho eles serão tratados como equivalentes. A

composição deste pó é > 97,8%, sendo que os outros 2,2% correspondem a presença de carbono, nitrogênio e oxigênio.

PÓ OM	
d10	2 μm
d50	4 μm
d90	9 μm
Composição Química	
Fe	> 97,8 %
C	0,7 – 0,9 %
O	0,2-0,4 %
N	0,6 – 0,9 %

Tabela 3.2: Dados de distribuição de diâmetro de partícula e composição química do pó OM, fornecidos pela empresa BASF.

A figura 3.5 apresenta o difratograma de raio x do pó OM. O alargamento das linhas sugere o caráter nanocristalino do material. O diâmetro de cristalito, calculado através da fórmula de Scherer (ver seção 3.5), foi estimado como sendo 12 nm, isto implica numa grande região interfacial.

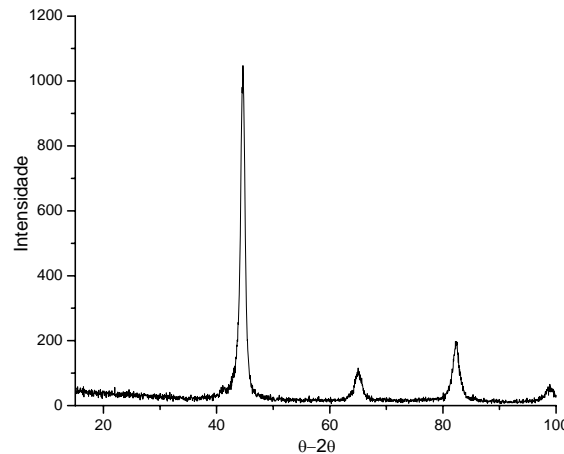


Figura 3.5: XRD do pó OM

3.2 Processo de Capeamento com Níquel

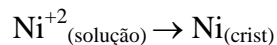
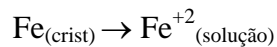
O capeamento com níquel é parte fundamental deste trabalho. A capa de níquel é responsável pela proteção contra oxidação e também age como catalisador do processo de nitretação do ferro [2, 22, 23]. A deposição do níquel na superfície das partículas é feita por um processo de deposição auto-catalítica (*electroless*). A deposição é feita conforme as descrições de [24], salvo algumas alterações.

Por se tratar de uma reação em meio aquoso as partículas de ferro oxidam com facilidade. Para evitar a presença de óxido na interface Fe/Ni o processo foi dividido em dois tratamentos, o

banho de pré-tratamento, onde é feito uma limpeza, em meio ácido, que corresponde a depassivação da superfície e ativação catalítica da superfície, através da troca catiônica de alguns átomos de Fe da rede pelo Ni em solução. O segundo banho é o banho de deposição e é responsável pela deposição efetiva da capa de níquel.

3.2.1 Banho de Pré-Tratamento

Nesta primeira etapa ocorre a depassivação da superfície, onde há a retirada dos óxidos e hidróxidos superficiais, através de um meio ácido. Além da depassivação, ocorre a ativação catalítica da superfície. O banho de pré-tratamento promove uma troca catiônica de alguns átomos de ferro da superfície, por átomos de níquel em solução:

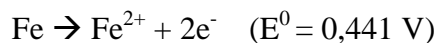


São estes átomos de Ni incorporados a rede do ferro que irão atuar como centro de nucleação para o crescimento da capa de níquel durante o banho de deposição. O banho de pré-tratamento era composto por:

REAGENTE	QUANTIDADE	FUNÇÃO
Pó de Ferro	1 g	Superfície de deposição
Glicina	115 mg	Complexante do Ni ²⁺
Cloreto de Níquel Hexa-Hidratado	144 mg	Fonte de Níquel
Água (Distilada)	10 ml	Solvente
Álcool Etilico	5 ml	Solvente

O pH desta solução é aproximadamente 4,5 e não houve necessidade de ser ajustado. É devido a este meio ácido que ocorrerá a limpeza dos óxidos de ferro da superfície. A presença de óxido na interface Fe/Ni altera a cinética de formação dos nitretos e a difusão do nitrogênio pela rede do ferro bcc[A18]. Por este motivo que este pré-tratamento é de extrema importância para o processo de capeamento. A solução é agitada e mantida a 70 °C por 32 minutos.

O álcool etílico tem como função reduzir a tensão superficial da solução, permitindo que as partículas mais finas não fiquem sobrenadante na solução. O cloreto de níquel hexa-hidratado além de diminuir o pH da solução (4,5) ele serve como fonte de Ni²⁺. Este Ni²⁺ que está em solução troca com alguns átomos de Fe da rede. Esta troca só ocorre porque a oxidação do Fe é energeticamente mais favorável que a redução Ni²⁺:



A glicina é um complexante que tem como finalidade reduzir a mobilidade do Ni^{2+} , fazendo com que o processo de troca ($\text{Fe} \leftrightarrow \text{Ni}$) seja mais controlado.

Após a reação ser completada o pó de ferro é decantado com o auxílio de um ímã e a solução filtrada é descartada.

3.2.2 Banho de Deposição

É neste banho que o níquel é efetivamente depositado sobre as partículas. Aqueles átomos de níquel incorporados previamente à rede do ferro, servirão como “*catalisadores*” para a nucleação de Ni. O banho é composto por:

REAGENTE	QUANTIDADE	FUNÇÃO
Pó de Fe depassivado	1 g	Superfície de deposição
Hidrazina Hidrato	2 ml	Redutor
Hidróxido de Sódio (20%)	2 ml	Controle de pH
Glicina	278 mg	Complexante do Ni^{+2}
Cloreto de Níquel Hexa-Hidratado	290 mg	Fonte de Níquel
Água (Distilada)	13 ml	Solvente
Álcool Etilico	7 ml	Solvente

Primeiramente é feita uma solução contendo água, álcool, glicina e cloreto de níquel. Esta solução é levemente aquecida para que a glicina e o cloreto de níquel dissolvam-se na solução. Em outro recipiente a hidrazina é adicionada ao hidróxido de sódio. Então esta segunda solução é adicionada a primeira, formando uma solução de cor azulada.

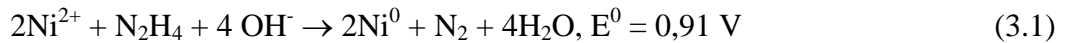
Só então a solução é vertida sobre o pó de ferro proveniente do primeiro tratamento e aquecida a 70 °C por 45 min, durante este tempo a solução é levemente agitada com um bastão de vidro para homogeneizar a solução. O pH da solução permaneceu em 12 durante toda a reação sem a necessidade de ajustes. A cor azul é um indicador da presença de níquel em solução e serve como parâmetro para avaliar o momento em que a reação consumiu todo o níquel disponível, assim o aquecimento é interrompido quando a solução não apresenta mais a cor azul, tornando-se incolor.

O pó foi decantado com o auxílio de um ímã e a solução descartada. Depois disto são feitos 3 ciclos de lavagem com álcool e mais 3 ciclos com acetona, durante a lavagem com acetona o material é submetido ao ultra-som para que todo resíduo decorrente da reação seja eliminado. Por último a amostra é seca a 37 °C.

Neste banho o álcool etílico também tem a função de diminuir a tensão superficial da solução. O cloreto de níquel hexa-hidratado é a fonte de níquel que será depositado na solução. O

hidróxido de sódio é um controlador de pH que como objetivo deixar o pH da solução em 12. A glicina complexa o Ni^{2+} e reduz a sua mobilidade na solução, com isso, o depósito do níquel é mais lento permitindo um recobrimento mais homogêneo e suave ao longo de toda a partícula.

A hidrazina hidratada é o agente redutor do Ni^{2+} . A escolha pela hidrazina como agente redutor se deve ao fato de que ela permite um depósito de níquel mais puro (> 99,8%) se comparada a outros redutores (hipofosfito de sódio, borohidreto de sódio etc). Um mecanismo proposto para a redução do níquel pela hidrazina em meio básico é [25]:



Existem outros mecanismos propostos para a redução do Ni, em todos eles os produtos da reação são: Ni^0 , H_2O , N_2 e em alguns casos há a formação de H_2 . Assim, o depósito de níquel feito pela hidrazina é muito puro, sendo que o 0,02% de impureza se deve a presença de oxigênio. No caso do hipofosfito de sódio e do borohidreto de sódio há a contaminação com fósforo e boro, respectivamente. É por isso que optou-se pela hidrazina como redutor, mesmo sendo um reagente mais tóxico e mais caro que os outros.

Apenas os pós CC ($d_{50} = 5 \mu\text{m}$) e CL ($d_{50} = 9 \mu\text{m}$) foram recobertos com níquel. Todos os capeamentos foram feitos utilizando as mesmas concentrações de reagentes, independentemente do diâmetro de grão. Em cada processo, resultava amostras com ~ 1 g de pó capeados (Fe/Ni) aos quais eram então divididos em porções de 50 mg que seriam utilizadas na nitretação.

3.3 Nitretação Gasosa

O equipamento para aquecimento que utilizamos nas nitretações gasosa, consistia de um forno tubular de alumina produzido no próprio laboratório com diâmetro de 6 cm e comprimento de 50 cm onde foi enrolado uma resistência de níquel-cromo AGW 19, sendo o isolamento feito com material refratário “Ciporex”. A temperatura era variada conforme modificávamos a tensão sobre a resistência e a estabilidade térmica era atingida por equilíbrio térmico e ficava em $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

As amostras eram então colocadas sobre um cadinho de aço inox e espalhadas numa região de 2 cm x 2 cm. O cadinho é colocado dentro de um reator de vidro por onde passa o fluxo de gás.

O gás utilizado para a nitretação é a amônia comercial (NH_3) fornecida pela empresa *White Martins* e possui pureza comercial (99,4%). Nesta amônia comercial a maior parte das impurezas consiste em vapor d’água. A oxidação pelo vapor d’água é bem mais competitiva que o processo

de nitreção do ferro pela amônia, interferindo na formação dos nitretos. Para retirar o vapor d'água foi utilizado uma “armadilha criogênica”. A armadilha criogênica consistia de uma serpentina de vidro imersa em etanol resfriado a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, o vapor d'água condensava-se nas paredes da serpentina sendo retirado do fluxo de gás. Na saída do reator existia um frasco tipo Erlenmeyer com óleo vegetal, a finalidade deste óleo era evitar a retrodifusão do ar ambiente para o reator, oxidando as amostras. Este sistema também serviu como um contador de bolhas, permitindo medir o fluxo de amônia, que foi mantido a $7,5\text{ sccm}$.

O forno era previamente aquecido até a temperatura de nitreção. Quando o forno chegava na temperatura desejada o reator era introduzido no forno com um termopar em contato com parte externa do reator. Depois de decorrido o tempo de nitreção, o reator era retirado do forno e resfriado naturalmente até a temperatura ambiente. Só então o reator era aberto e a amostra removida do reator.

3.4 Espectroscopia Mössbauer

Utilizamos um espectrômetro Mössbauer de aceleração constante (Wissel) na geometria de transmissão, o qual utiliza um cartão multicanal (EG&G Ortec – MCS), e um detetor proporcional a gás. Os espectros Mössbauer foram tomados em temperatura ambiente (295 K) e a 115 K. Empregamos uma fonte com intensidade inicial de 12 mCi de ^{57}Co difundido em Ródio (DuPont) que apresentou um deslocamento isomérico de $-0,06\text{ mm/s}$ e larguras de linha de $0,25\text{ mm/s}$ para os picos internos de um calibrador de ferro metálico. Todos os valores de deslocamento isomérico (IS) apresentados neste trabalho são dados em relação ao ferro metálico. Para os ajustes dos espectros, feitos apenas com sítios cristalinos, utilizamos o método do gradiente (através do programa de ajustes NORMOS), descrito na referência [26].

3.5 Difração de Raios-X (XRD)

Os difratogramas de raios-x foram obtidos em um difratômetro da marca PHILIPS modelos X'PERT, na geometria θ - 2θ , utilizando a radiação do cobre filtrada com níquel e monocromatizada com monocromador de grafite, de forma a obter apenas a radiação do $K_{\alpha 1}$ do Cu com $\lambda = 1,54060\text{ \AA}$.

A caracterização dos picos de difração foi feita através do programa PC – Identify (Philips). O tamanho médio de cristalino foi avaliado a partir da largura a meia altura (FWHM – “*full width half maximum*”) do pico mais intenso do perfil XRD de cada amostra utilizando a fórmula de Scherrer (3.2) [27].

$$L = \frac{0,9.\lambda}{\beta.\cos\theta} \quad (3.2)$$

Onde L é o diâmetro do grão em Å, λ é o comprimento de onda em Å, β é a largura em radianos do pico a meia altura e θ é o ângulo onde está localizado o pico.

Os parâmetros de rede são calculados utilizando a seguinte equação:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.3)$$

Onde h, k, l são os índices de Muller e d é dado por $\lambda = 2d.\sin\theta$, onde θ é a posição do pico[27].

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CAPEAMENTO DOS GRÃOS DE FERRO

Os pós recobertos com níquel foram o pó BASF CL, com diâmetro de partícula médio de 9 μm , que será denominado apenas de CL, e o pó BASF CC, com diâmetro de partícula médio de 5 μm , denominado de CC. A primeira parte deste capítulo se destina a avaliar a qualidade do capeamento com níquel. O processo de capeamento foi baseado na patente requerida por Drago et al (2002) [23].

A avaliação do processo de recobrimento leva em conta a possibilidade de existência de óxido de ferro e observar a morfologia da camada de níquel depositada. Para avaliar o resultado, o recobrimento é analisado por espectroscopia Mössbauer (MS), difração de raio-x (XRD), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

4.1.1 ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

A primeira análise feita logo após o capeamento, foi a MS. A espectroscopia Mössbauer é feita para avaliar se houve a formação de óxido de ferro na interface Fe/Ni. A figura 4.1 apresenta o espectro de MS da amostra CL antes (a) e após (b) o processo de recobrimento. Ambos os espectros possuem alta estatística ($> 10^6$ contagens). Não há nenhuma alteração nos parâmetros hiperfinos do α -Fe, os campos hiperfino permanecem em 33,0 T, o deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar permanecem em 0,00 mm/s. A largura de linha sofre um pequeno aumento, passando de 0,30 mm/s no pó antes do capeamento, para 0,32 mm/s no pó após o capeamento.

A figura 4.2 apresenta o espectro de MS da amostra CC antes (a) e após (b) o processo de recobrimento. Aqui também não houve nenhuma variação nos parâmetros hiperfino do α -Fe. A largura de linha também sofre um pequeno aumento, passando de 0,28 mm/s no pó sem capeamento, para 0,29 mm/s no pó após o capeamento. Devido a troca catiônica ocorrida durante o recobrimento, átomos de Fe são substituídos por átomos de Ni.

Apesar de não ser uma técnica muito sensível, a MS pode detectar a presença de frações acima de 1% de óxidos de ferro, em espectros de boa estatística. O óxido mais freqüente durante o processo no qual o pó de ferro foi submetido é a magnetita (Fe_3O_4) que possui dois sítios

magnéticos, um com 46,2 T e outro de 49,5 T, assim é de fácil identificação já que apresentará dois picos a esquerda (em $\sim -7,8$ mm/s) do sexteto do α -Fe e dois picos, sobrepostos, a direita (em $\sim 8,2$ mm/s) do sexteto do α -Fe. Analisando as figuras 4.1 e 4.2 não observamos a presença de óxidos de ferro que poderiam surgir na interface Fe/Ni. Isto nos indica que o processo de passivação e de troca catiônica introduzido no banho de pré-tratamento e a inserção do álcool etílico produziram o resultado esperado.

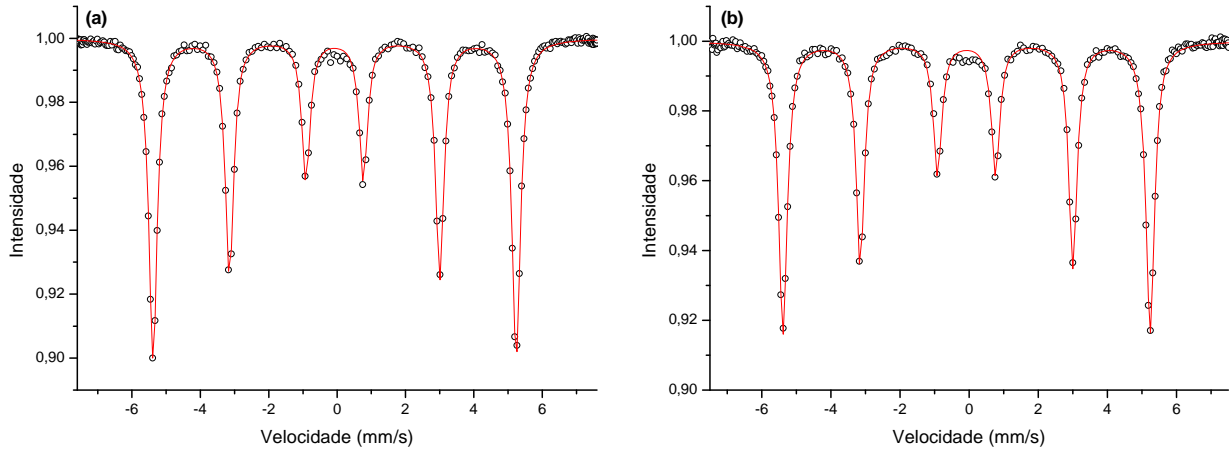


Figura 4.1: MS do pó BASF CL a) antes e b) depois do capeamento com níquel

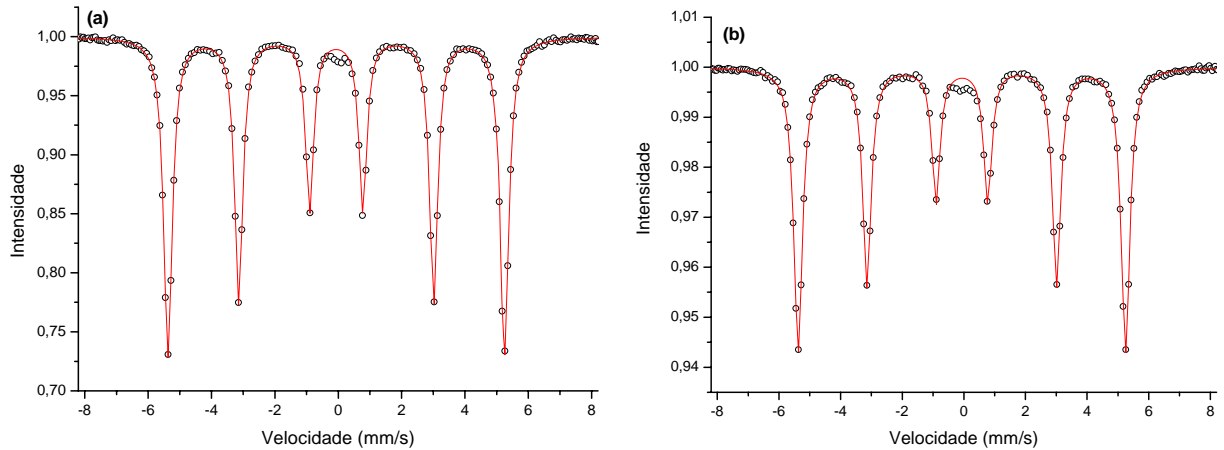


Figura 4.2: MS do pó BASF CC a) antes e b) depois do capeamento com níquel

Para avaliar a absorção do espectro Mössbauer antes e após o recobrimento eram tomadas frações de 20 mg dos pós e distribuídos homogeneamente sobre o porta amostra. Este procedimento foi feito para garantir que nos dois casos nós tivéssemos as mesmas condições para as amostras. Nas duas amostras (CC e CL) a absorção do espectro Mössbauer diminuiu de um fator da ordem de 20% nos grãos capeados, quando comparado com a mesma quantidade de

amostra do grão não capeado. Este resultado nos diz que houve um recobrimento dos grãos pelo níquel, mas não nos informa a homogeneidade do processo.

4.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As figuras 4.3 e 4.4 apresentam o XRD das amostras CL e CC, antes e depois do capeamento, respectivamente. O α -Fe possui os picos mais intensos em $2\theta = 44,6^\circ$ (110) 100%, $65,0^\circ$ (200) 20%, $82,3^\circ$ (211) 30% e $98,9^\circ$ (220) 10%. Não há nenhum alargamento nas linhas do ferro o que significa que o material é bem cristalino.

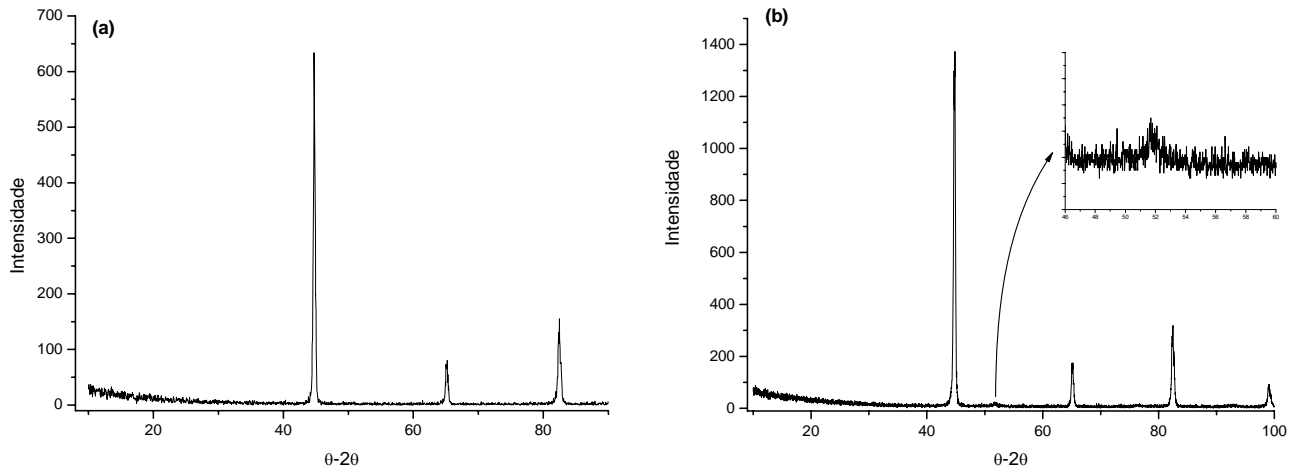


Figura 4.3: XRD da amostra CL a) antes e b) depois do capeamento com níquel

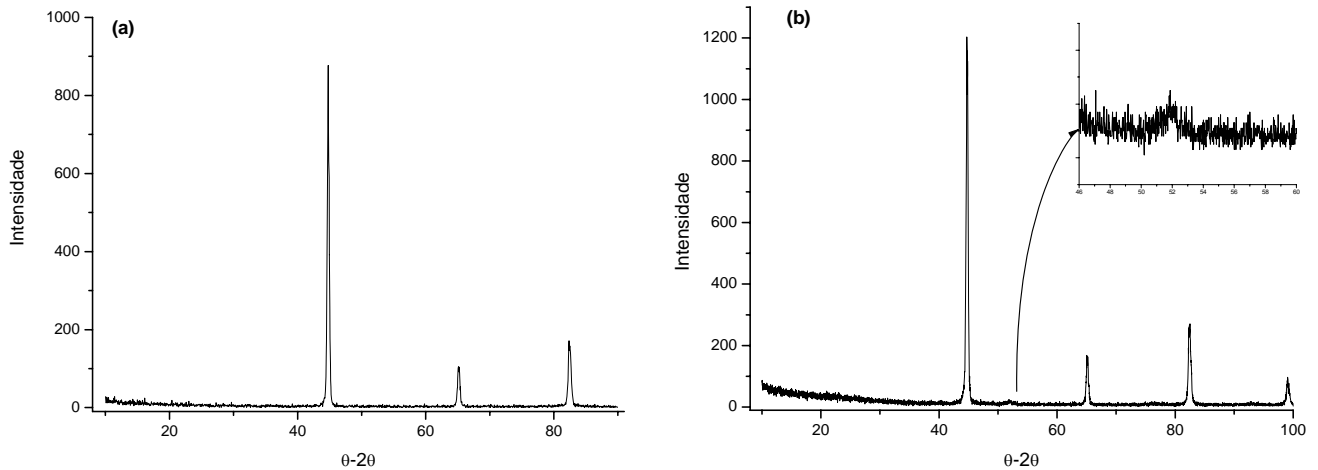


Figura 4.4: XRD da amostra CC a) antes e b) depois do capeamento com níquel

A figura 4.3.b apresenta o XRD do pó CL após o capeamento com níquel. Observa-se os picos de α -Fe (bcc), cristalino. Pode-se observar também (ver detalhe) em $\sim 51,8^\circ$ um pico muito alargado correspondente a reflexão do plano (200) do níquel. O níquel possui os picos principais em $2\theta = 44,5^\circ$ (111) 100%, $51,8^\circ$ (200) 42%, $76,4^\circ$ (220) 21% e $92,9^\circ$ (311) 20%. Para medir o

diâmetro de grão do níquel, através da fórmula de Scherer, utiliza-se, usualmente o pico mais intenso. Contudo, o pico mais intenso do níquel fica sobreposto ao pico (110) do α -Fe, a próxima opção seria utilizar o segundo pico mais intenso, contudo a baixa qualidade do espectro não permite calcular a largura a meia altura deste pico. Porém, observando o detalhe da figura 4.3.b, pico (200) do níquel, é possível inferir que trata-se de um material com diâmetro de grão nanométrico, devido ao grande alargamento do pico.

A figura 4.4.b apresenta o XRD da amostra CC após o capeamento com níquel. O difratograma apresenta o mesmo pico em $51,8^\circ$ muito alargado. Aqui também pode-se concluir que o níquel apresenta-se nanométrico, porém não foi possível estimar o seu diâmetro de grão. Através de difração de raio-x foi possível identificar a presença de níquel e inferir o seu caráter nanométrico.

4.1.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA

A figura 4.5 apresenta as micrografias eletrônicas das amostras CL e CC após o processo de recobrimento com níquel. Também é apresentado a análise química obtida por energia dispersiva (EDS) da região marcada com um “x”. A análise EDS comprova a existência de níquel nas partículas. Para a amostra CC foi obtido 93% em peso (wt%) de Fe e 7% em peso de Ni. A amostra CL apresentou as mesmas concentrações (93 wt% de Fe e 7 wt% de Ni). Foi observado que o recobrimento apresenta-se bem homogêneo e suave comprovando a qualidade da técnica de recobrimento.

A figura 4.6 apresenta a micrografia SEM de uma partícula do pó CL onde é possível ver com mais detalhes a qualidade do recobrimento. Nesta partícula a análise química (EDS) foi feita numa área, ao contrário das análises anteriores onde a sonda foi aplicada apenas em um ponto. A análise feita na região demarcada na figura 4.6 forneceu 86 wt% de Fe e 14 wt% de Ni. A diferença na razão Fe/Ni da fig 4.6 e das figuras 4.5 se deve a fatores geométricos da análise. Quando a sonda do EDS é aplicada num ponto localizado no centro da esfera esta pode ser aproximada como uma superfície plana. Entretanto, para pontos mais afastados do centro, a curvatura da esfera implica em outra área efetiva, tanto de feixe de elétrons incidentes quanto dos

raios-x espalhados. Na figura 4.7 vemos um esquema do comportamento da sonda EDS em dois pontos diferentes de uma esfera.

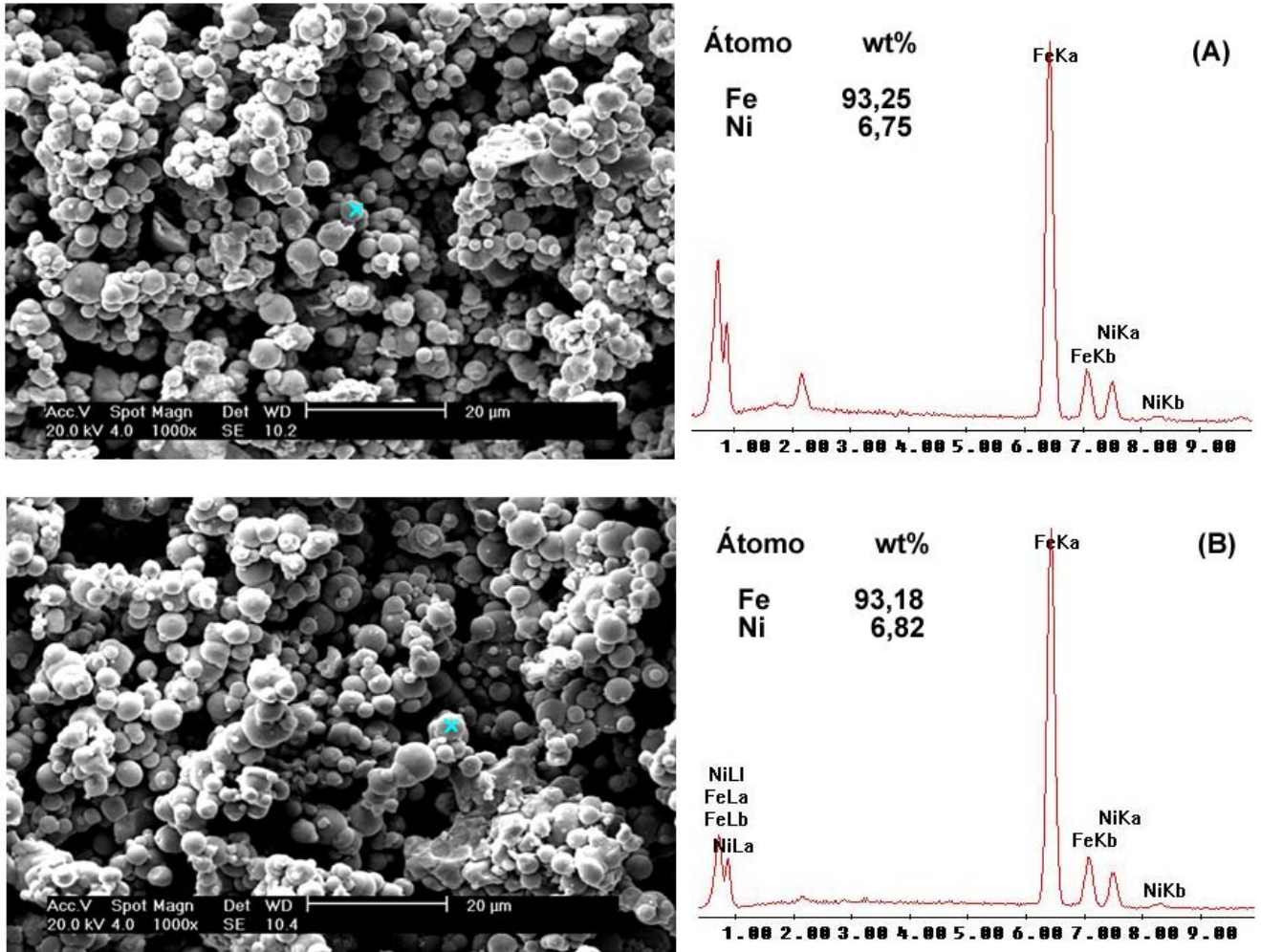


Figura 4.5: Micrografia SEM das amostras a) CL e b) CC. O “x” indica o ponto onde foi focado o feixe de elétrons e as concentrações dos metais é fornecida pelo próprio equipamento.

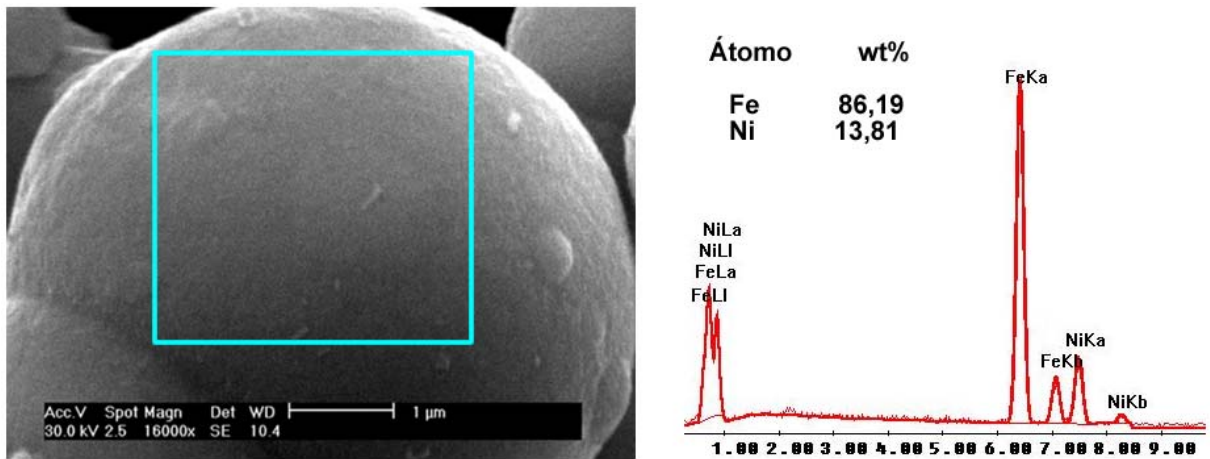


Figura 4.6: Micrografia SEM detalhando a forma de uma partícula da amostra CL após o recobrimento com níquel

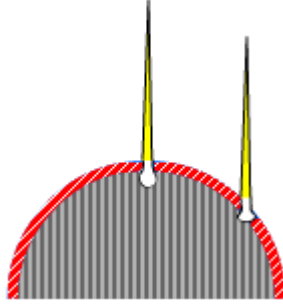


Figura 4.7: Esquema do efeito da sonda EDS em duas regiões de uma esfera.

Com os dados do EDS é possível estimar a espessura média da camada de níquel depositada sobre partícula de ferro. Assumindo que todas as partículas são esféricas, como podemos observar na figura C6, portanto o volume da esfera de ferro é dado por:

$$V_{Fe} = \frac{4}{3} \pi r_{Fe}^3 \quad (4.1)$$

Assim, a massa da esfera é

$$w_{Fe} (\%) = V_{Fe} \rho_{Fe} \quad (4.2)$$

E a cama de níquel é dada por:

$$w_{Ni} (\%) = V_{Ni} \rho_{Ni} \quad (4.3)$$

Fazendo a razão entre (ii) e (iii) encontramos que o volume da casca de níquel é dado por:

$$V_{Ni} = \frac{V_{Fe} \cdot \rho_{Fe} \cdot w_{Ni}}{\rho_{Ni} \cdot w_{Fe}} \quad (4.4)$$

O volume da casca de níquel também pode ser dado por:

$$V_{Ni} = \frac{4}{3} \pi r_{Ni}^3 - \frac{4}{3} \pi r_{Fe}^3 \quad (4.5)$$

Substituindo (i) em (iv) e (iv) em (v) chegamos a:

$$r_{Ni} = r_{Fe} \left[\frac{\rho_{Fe} w_{Ni}}{\rho_{Ni} w_{Fe}} + 1 \right]^{1/3} \quad (4.6)$$

Com isto chegamos a equação 1 que nos fornece a espessura da camada de níquel:

$$d = r_{Fe} \left(\left[\frac{\rho_{Fe} w_{Ni}}{\rho_{Ni} w_{Fe}} + 1 \right]^{1/3} - 1 \right) \quad (4.7)$$

onde **d** é a espessura da camada de níquel depositada sobre a esfera de ferro, **ρ** é a densidade do elemento considerado, **w** é o peso percentual de cada elemento e **r_{Fe}** é o raio da partícula ferro e **r_{Ni}** é o raio da partícula após o capeamento com níquel. O raio da partícula é dado pelo d50, ou

seja, o raio no qual 50% das partículas estão abaixo dele. Optamos por usar o d50 em nossos cálculos por conveniência já que este valor é fornecido pelo fabricante.

Através do método gravimétrico era esperado que houvesse 94% de Fe e 6% de Ni, para ambas as amostras, pois as massas de Ni e Fe utilizada no banho de deposição eram as mesmas para as duas amostras. Para a amostra CL (d50 = 9 μm), utilizando a equação 4.7, a análise gravimétrica nos fornece uma camada de espessura igual a 186 nm. A espessura determinada através do EDS foi de 190 nm, 2,1% maior do que o medido pela análise gravimétrica. Para a amostra CC (d50 = 5 μm) a análise gravimétrica fornece uma espessura de 103 nm e o obtido através do EDS foi 107 nm, uma diferença de 3,9%, também a maior. Os valores menores obtidos pela análise gravimétrica podem ser entendidos pelo fato de que no preparo dos banhos de capeamento uma pequena fração de partículas muito finas ficava sem se incorporar à solução, mesmo com agitação, e com o tempo se oxidavam. Para não haver contaminação, as partículas que não participavam do processo de capeamento eram separadas e descartadas. Com o descarte de uma fração de grãos muito finos de ferro, a relação Fe/Ni, feita através do método gravimétrico, ficou maior que o medido pelo EDS.

Portanto, o processo de recobrimento utilizado mostrou-se muito eficaz. Não foi detectado nenhum óxido de ferro na interface Fe/Ni, seja por MS ou por XRD. A MS mostrou que há um leve aumento na largura de linha decorrente da substituição de alguns átomos de Fe por átomos de Ni. A XRD confirmou a presença de Ni nanométrico no pó; pode-se inferir o caráter nanométrico, do níquel depositado, devido ao alargamento das linhas de raio-x. A microscopia SEM forneceu a morfologia externa da capa de níquel depositado, mostrando que o recobrimento foi homogêneo e bastante suave.

4.2 NITRETAÇÃO

O pó BASF CC com d50 = 5 μm , capeado com uma camada de níquel de espessura igual a 107 nm foi submetido ao tratamento térmico em fluxo de amônia (7,5 cm^3/min) a 300 °C com diferentes tempos de nitretação (15, 20, 30, 40, 80, 120 e 180 min). O pó BASF CL com d50 = 9 μm , capeado com uma camada de níquel de espessura igual a 190 nm foi submetido ao tratamento térmico em fluxo de amônia (7,5 cm^3/min) a 300 °C com diferentes tempos de nitretação (15, 20, 60, 90, 120, 180 e 240 min). O pó BASF OM com d50 = 4 μm , sem capa, foi

submetido ao tratamento térmico em fluxo de amônia ($7,5 \text{ cm}^3/\text{min}$) a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ com diferentes tempos de nitretação (0, 2,5, 5, 10, 30, 40, 60, 120 e 180 min).

O processo de nitretação é acompanhado por espectroscopia Mössbauer (MS) e difração de raio x (XRD).

4.2.1 NITRETAÇÃO DA AMOSTRA CC (pó BASF CC) CAPEADO COM NÍQUEL

O pó BASF CC capeado com uma camada de $\sim 107 \text{ nm}$ de níquel nanométrico foi submetido a nitretação gasosa em fluxo de amônia sempre a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, variando apenas o tempo de nitretação. A amostra capeada com níquel foi dividida em 7 (sete) frações de 50 mg cada e a duração das nitretações foram de 15, 20, 30, 40, 80, 120 e 180 min (CC1, CC2, CC3, CC4, CC5, CC6 e CC7). O procedimento de nitretação foi tal como o que está descrito na parte experimental.

O espectro Mössbauer da amostra CC1 (15 min / $300 \text{ }^\circ\text{C}$) medido a temperatura ambiente (ver figura 4.8.a) apresenta 89% de $\alpha\text{-Fe}$, 5% de $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ e 6% de $\varepsilon\text{-Fe}_x\text{N}$ ($2 < x < 3$). Esta amostra foi preparada após as amostras de 80 e 120 min, com isso nós já prevíamos a existência das fases $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ e $\varepsilon\text{-Fe}_x\text{N}$, portanto, na hora de ajustar o espectro foi imposto um ajuste com as duas fases. Caso uma das fases não existisse a sua concentração seria menor que 1%, o que não foi observado. Os parâmetros utilizados para ajustar estas fases são apresentados na tabela 4.1 (na tabela o DEP é apresentado conforme o informado pelo programa). As larguras de linha das fases γ' e ε são muito grandes ($\text{wid} = 0,45$ e $0,40 \text{ mm/s}$ respectivamente) se comparadas a largura de linha do $\alpha\text{-Fe}$ ($0,26 \text{ mm/s}$). Esta diferença na largura de linha se deve a formação incipiente da rede cristalina e no caso da fase ε pequenas variações estequiométricas podem contribuir para o alargamento da linha. A fase ε foi ajustada com um sítio magnético com campo hiperfino (Hi) $21,7 \text{ T}$, deslocamento isomérico de $0,31 \text{ mm/s}$ e desdobramento quadrupolar de $-0,02 \text{ mm/s}$, correspondendo a 4% do espectro total. O espectro também apresenta um sítio paramagnético que corresponde a 2% do espectro total com deslocamento isomérico de $0,40 \text{ mm/s}$ e desdobramento quadrupolar de (QS) $0,27 \text{ mm/s}$. Esta fase paramagnética que irá aparecer ao longo de toda a cinética de nitretação será atribuída a uma fase $\varepsilon\text{-Fe}_x\text{N}$ ($2,33 < x < 2$)

paramagnética. Esta atribuição ficará mais convincente a partir dos resultados de XRD da amostra CC7, onde não é possível distinguir a fase magnética e fase paramagnética.

O espectro de MS da amostra CC2 (20 min / 300 °C) (fig 4.8.b) é semelhante ao da amostra CC1, contendo as mesmas fases com diferenças nas concentrações: α -Fe = 83% , γ' -Fe₄N = 11% e ε -Fe_xN = 6% (4% do sítio magnético e 2% de sítio paramagnético). A fase ε , magnética, apresenta um campo hiperfino de 20,6T. A diferença entre os campos hiperfinos das amostras CC1 e CC2 não representa muita relevância, já que o grande alargamento das linhas influencia na medição do campo hiperfino.

O espectro de MS da amostra CC3 (30 min / 300 °C) (fig 4.8.c) apresenta 87% de α -Fe, portanto 4% a mais α -Fe do que na amostra CC2, este é um resultado inesperado já que esperava-se que para tempos de nitretação maiores, menor é a concentração de α -Fe. Esta diferença poderia ser atribuída a algum descontrole na armadilha para o vapor de água na linha de purificação da amônia, ao descontrole do fluxo de amônia e a “lavagem” do reator, pois mesmo pequenos níveis de impurezas podem influenciar fortemente a concentração de radicais de nitrogênio resultantes da termólise da amônia com consequência no rendimento da nitretação.

O espectro de MS da amostra CC4 (40 min / 300 °C) (fig 4.8.d) apresenta as mesmas fases com diferenças nas concentrações de nitretos: α -Fe = 75% , γ' -Fe₄N = 10% e ε -Fe_xN = 15% (7% do sítio magnético e 8% de sítio paramagnético). A largura de linha da fase γ' reduziu consideravelmente o seu valor (wid = 0,30 mm/s), se comparada com a largura (0,45 mm/s) da amostra CC1. Esta redução da largura da linha é atribuída ao fato de que os cristais desta fase γ' -Fe₄N estão melhor formados.

A amostra CC5 (80 min / 300 °C) apresenta um espectro de MS (fig 4.8.e) com as concentrações: α -Fe = 56% , γ' -Fe₄N = 27% e ε -Fe_xN = 17% (4% do sítio magnético e 13% de sítio paramagnético). Os parâmetros como largura de linha (wid), campo hiperfino (Hi), deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar (QS) da fase ε magnética e paramagnética seguem, basicamente, os mesmos valores das amostras anteriores.

A amostra CC6 (120 min / 300 °C) apresenta um espectro de MS (fig 4.8.f) com as concentrações: α -Fe = 59% , γ' -Fe₄N = 21% e ε -Fe_xN = 20% (7% do sítio magnético e 13% de sítio paramagnético). Apesar de ter uma duração 50% maior do que a amostra CC5 o rendimento na formação das três fases nitretos desta nitretação foi 2% inferior, com relação a redução do α -

Fe. Entretanto, analisando a fração γ'/ε , através das áreas de absorção do espectro Mössbauer (ver tabela 4.1), na amostra CC5 ($27,2/16,4 \cong 1,66$) e na amostra CC6 ($21,6/19,7 \cong 1,1$) vemos que na amostra CC6 houve um aumento da fase ε à custa da fase γ' .

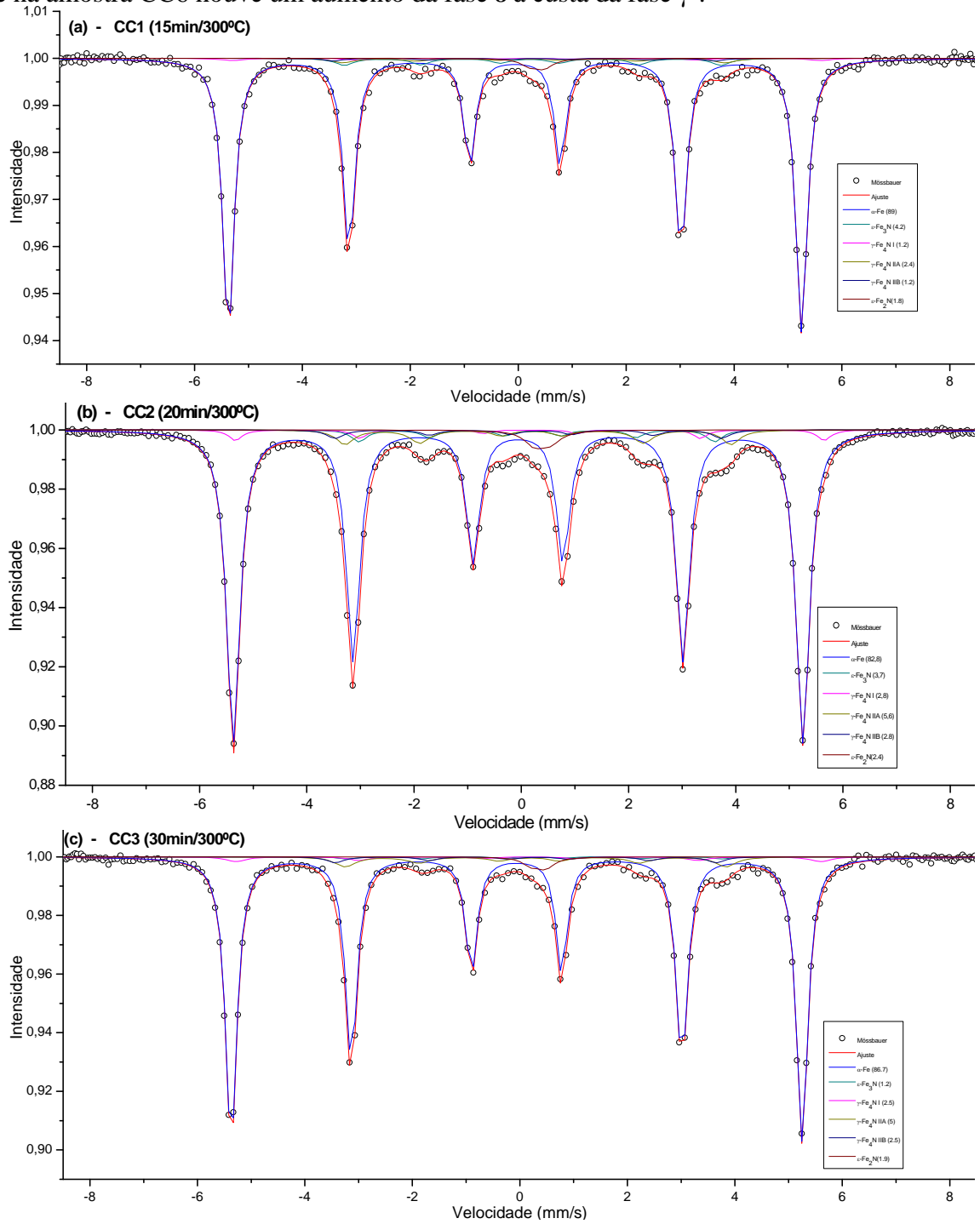


Figura 4.8: Espectros de MS das amostras a) CC1 (15 min / 300 °C), b) CC2 (20 min / 300 °C), c) CC3 (30 min / 300 °C), continua na página seguinte;

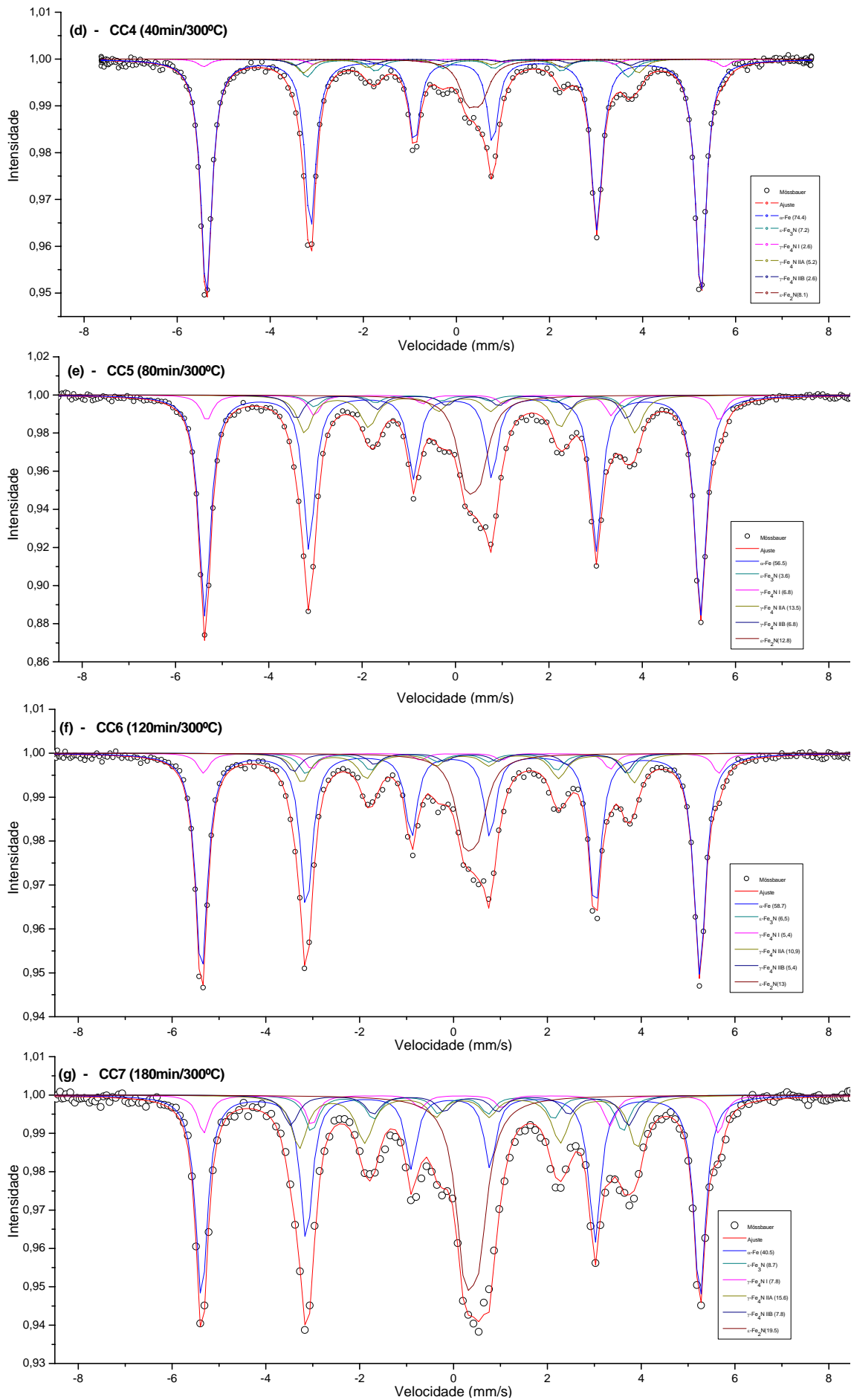


Figura 4.8: Continuação da figura 4.8, d) CC4 (40 min / 300 °C), e) CC5 (80 min / 300 °C), f) CC6 (120 min / 300 °C) e g) CC7 (180 min / 300 °C)

	FASE	ISO (mm/s)	QS (mm/s)	HI (T)	WID (mm/s)	W13	W23	DEP (%)	D13	D23
CC1 15 min	α -Fe	0,00	0,00	33,00	0,26	1	1,02	89	2,55	1,84
	γ' -Fe ₄ N-I	0,22	0,00	33,80	0,45	1	1	1,2	2,59	1,98
	γ' -Fe ₄ N-IIA	0,29	0,12	22,00	0,38	1,03	1,11	2,4	2,6	1,7
	γ' -Fe ₄ N-IIIB	0,29	-0,24	22,00	0,38	1	1	1,2	2,6	1,7
	ϵ -mag	0,30	0,05	21,69	0,40	1	1	4,2	1,5	1,35
	ϵ -paramag	0,40	0,27		0,37	1,1		1,8	1,59	
	ϵ -mag Hi<10									
CC2 20min	α -Fe	0,00	0,00	33,00	0,30	1,01	1,02	82,8	2,84	2,06
	γ' -Fe ₄ N-I	0,22	0,00	34,11	0,30	1	1	2,8	2,88	2,33
	γ' -Fe ₄ N-IIA	0,31	0,12	22,36	0,40	1	1,09	5,6	2,56	2,49
	γ' -Fe ₄ N-IIIB	0,31	-0,24	22,36	0,38	1	1	2,8	1,87	1,16
	ϵ -mag	0,31	0,08	20,60	0,35	1	1	3,7	2	1,3
	ϵ -paramag	0,44	0,29		0,44	1,11		2,4	1,07	
	ϵ -mag Hi<10									
CC3 30min	α -Fe	0,00	0,00	33,00	0,26	1	1,02	86,7	2,46	1,8
	γ' -Fe ₄ N-I	0,22	0,00	33,80	0,45	1	1	2,5	2,59	1,98
	γ' -Fe ₄ N-IIA	0,29	0,12	22,00	0,44	1,02	1,11	5	2,6	1,7
	γ' -Fe ₄ N-IIIB	0,29	-0,24	22,00	0,38	1	1	2,5	2,6	1,7
	ϵ -mag	0,31	0,05	21,69	0,40	1	1	1,2	1,5	1,35
	ϵ -paramag	0,43	0,27		0,37	1,1		1,9	1,59	
	ϵ -mag Hi<10									
CC4 40min	α -Fe	0,00	0,00	33,00	0,28	1,01	1,02	74,4	2,84	2,06
	γ' -Fe ₄ N-I	0,22	0,00	34,72	0,30	1	1	2,6	2,5	1,7
	γ' -Fe ₄ N-IIA	0,31	0,12	22,36	0,33	1,03	1,11	5,2	2,6	1,7
	γ' -Fe ₄ N-IIIB	0,31	-0,24	22,36	0,38	1	1	2,6	2,6	1,7
	ϵ -mag	0,31	-0,02	21,43	0,35	1	1	7,2	2	1,3
	ϵ -paramag	0,44	0,29		0,42	1,06		8,1	1,07	
	ϵ -mag Hi<10									
CC5 80min	α -Fe	0,00	0,00	33,00	0,30	1,01	1,02	56,5	2,69	1,91
	γ' -Fe ₄ N-I	0,22	0,00	34,11	0,30	1	1	6,8	2,88	2,33
	γ' -Fe ₄ N-IIA	0,31	0,12	21,99	0,38	1	1,09	13,5	2,45	2,26
	γ' -Fe ₄ N-IIIB	0,31	-0,24	21,99	0,34	1	1	6,8	2,3	1,38
	ϵ -mag	0,31	0,08	20,60	0,35	1	1	3,6	2	1,3
	ϵ -paramag	0,43	0,29		0,44	1,11		12,8	1,07	
	ϵ -mag Hi<10									
CC6 120min	α -Fe	0,00	0,00	33,00	0,30	1,01	1,02	58,7	2,67	1,92
	γ' -Fe ₄ N-I	0,22	0,00	34,11	0,30	1	1	5,4	2,88	2,33
	γ' -Fe ₄ N-IIA	0,31	0,12	21,99	0,38	1	1,09	10,8	2,45	2,26
	γ' -Fe ₄ N-IIIB	0,31	-0,24	22,36	0,34	1	1	5,4	2,3	1,38
	ϵ -mag	0,31	0,07	21,28	0,35	1	1	6,7	2,48	2,05
	ϵ -paramag	0,44	0,29		0,44	1,11		13	1,07	
	ϵ -mag Hi<10									
CC7 180min	α -Fe	0,00	0,00	33,00	0,30	1,01	1,02	40,5	2,84	2,06
	γ' -Fe ₄ N-I	0,22	0,00	34,11	0,30	1	1	7,8	2,88	2,33
	γ' -Fe ₄ N-IIA	0,31	0,12	22,36	0,40	1	1,09	15,6	2,56	2,49
	γ' -Fe ₄ N-IIIB	0,31	-0,24	22,36	0,38	1	1	7,8	1,87	1,16
	ϵ -mag	0,31	0,08	20,60	0,35	1	1	8,7	2	1,3
	ϵ -paramag	0,44	0,29		0,44	1,11		19,5	1,07	
	ϵ -mag Hi<10									

Tabela 4.1: Parâmetros utilizados para o ajuste dos espectros Mössbauer das amostras da série CC

A amostra CC7 (180 min / 300 °C) é a amostra que teve a maior duração e maior rendimento na formação de nitretos. Conforme o espectro de MS (fig 4.8.g) as concentrações obtidas foram: α -Fe = 40% , γ' -Fe₄N = 31% e ε -Fe_xN = 29% (9% do sítio magnético e 20% de sítio paramagnético).

A figura 4.9 apresenta o difratograma de raio-x da amostra CC7 onde é identificado 3 fases. As fases identificadas foram o α -Fe (bcc) com picos em $2\theta = 44,6^\circ$ (110), $65,0^\circ$ (200) e $82,3^\circ$ (211), a γ' -Fe₄N (fcc) com picos em $2\theta = 41,2^\circ$ (111), $48,1^\circ$ (200), $70,2^\circ$ (220) e $85,0^\circ$ (311) e ε -Fe_xN (hcp) com picos em $2\theta = 37,8^\circ$ (100), $41,2^\circ$ (002), $43,2^\circ$ (101), $57,2^\circ$ (102), $68,4^\circ$ (110), $76,8^\circ$ (103), $83,2^\circ$ (200) e $85,0^\circ$ (112). O XRD não distingue entre as duas fases ε (magnética e paramagnética) vistas pela MS, pois ambas são hexagonais.

A fase ε -Fe_xN (hcp) apresenta os primeiros picos muito próximos aos picos da fase ζ -Fe₂N (tetragonal), que possui picos em $2\theta = 37,5^\circ$ (110), $40,8^\circ$ (002), $42,8^\circ$ (111), $56,5^\circ$ (112), $75,7^\circ$ (023) e $82,7^\circ$ (232). Contudo, uma análise entre a posição dos picos e as relações de intensidade do difratograma da figura 4.9 nos permite descartar a presença da fase ζ -Fe₂N (tetragonal). Portanto com o auxílio destes resultados de XRD podemos afirmar que a espécie paramagnética com deslocamento isomérico igual a 0,43 mm/s e desdobramento quadrupolar igual a 0,29 mm/s, que está presente ao longo e todo o processo de nitretação da amostra CC, como sendo uma fase hexagonal ε -Fe_xN, cuja estequiometria será determinada na seção 4.2.3, como sendo ε -Fe_{2,28}N.

A figura 4.10 apresenta o gráfico da concentração das fases em função do tempo, onde é possível observar a evolução dos nitretos. Conforme há o aumento do tempo de nitretação a fase α -Fe diminui a sua concentração. A diminuição do α -Fe é decorrente da formação do nitreto γ' -Fe₄N.

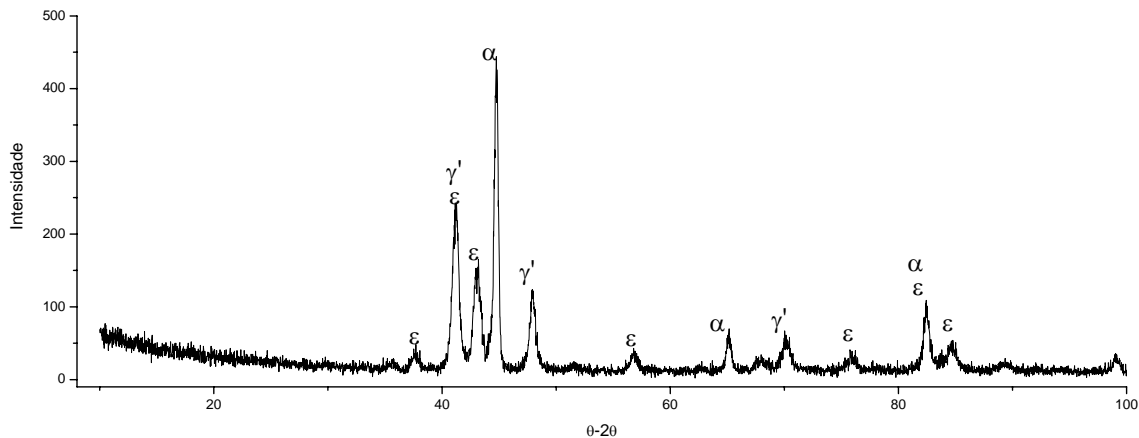


Figura 4.9: Difratograma de raio x da amostra CC7 (180 min / 300 °C). As letras gregas correspondem aos picos de difração das fases correspondentes.

É notável de observar que ao longo do tratamento CC1 – CC7 se obteve a fase γ' -Fe₄N com parâmetros hiperfinos Mössbauer bem definidos (como esperado em vista da sua estreita faixa estequiométrica), mas surpreendentemente apenas duas fases hexagonais ϵ : uma magnética, com campo hiperfino variando muito pouco (ao redor de 21 T); a outra fase hexagonal ϵ é paramagnética. Portanto, apesar das fases ϵ -hexagonal constituírem uma solução sólida ϵ -Fe_xN onde x pode variar de 4 a 2, o processo de nitretação em fluxo de amônia utilizado privilegiou fortemente apenas a formação das duas fases ϵ citadas acima.

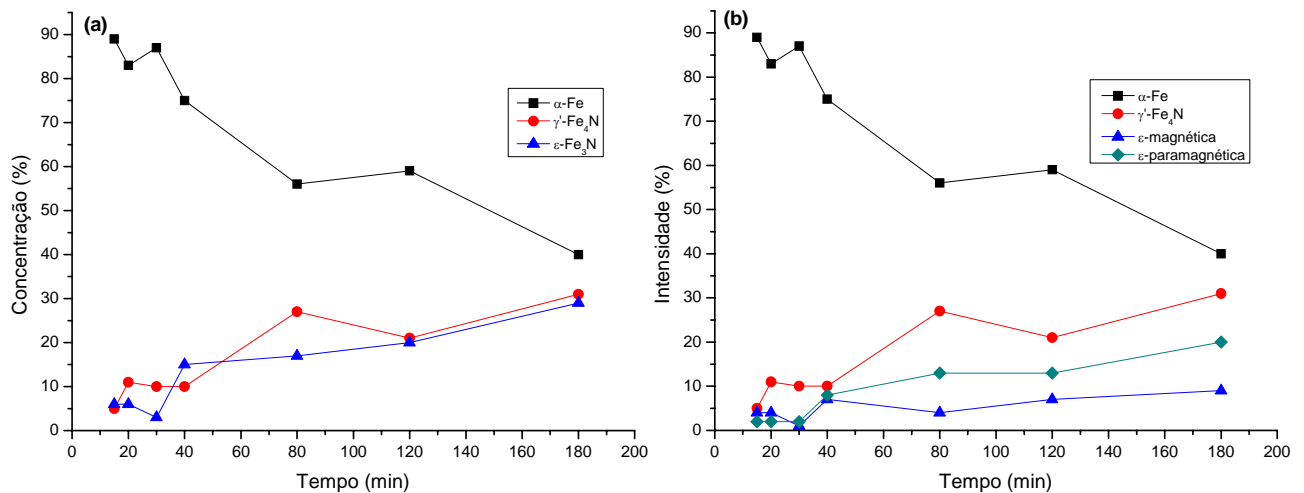


Figura 4.10: Gráfico da concentração das fases nitretos em função do tempo da série CC. Na figura a) não é feita distinção entre a fase ϵ magnética da fase ϵ paramagnética e na figura b) as duas fases ϵ estão separadas.

4.2.2 NITRETAÇÃO DA AMOSTRA CL (pó BASF CL) CAPEADO COM NÍQUEL

O pó BASF CL capeado com uma camada de ~190 nm de níquel nanométrico foi submetido a nitretação gasosa em fluxo de amônia sempre a 300 °C, variando apenas o tempo de nitretação. A amostra capeada com níquel foi dividida em 7 (sete) frações de 50 mg cada e a duração das nitretações foram de 15, 20, 60, 90, 120, 180 e 240 min (CL1, CL2, CL3, CL4, CL5, CL6 e CL7). O procedimento de nitretação foi tal como o que está descrito na parte experimental.

O espectro de MS da amostra CL1 (15 min / 300 °C) (ver figura 4.12.a) apresenta 4 fases, α -Fe, γ' -Fe₄N, ϵ -Fe_xN e um sítio paramagnético que conforme foi visto anteriormente será tratado como uma fase ϵ -Fe_xN rica em nitrogênio. As concentrações das fases obtidas são: α -Fe

= 93% , γ' -Fe₄N = 5% e ϵ -Fe_xN = 3% (1% do sítio magnético e 2% de sítio paramagnético). Os parâmetros hiperfinos utilizados para ajustar os espectros estão dispostos na tabela T1. O campo hiperfino da fase ϵ -Fe_xN, magnética, ($H_i = 21,6$ T) muito próximo ao valor obtido para a fase ϵ -Fe_xN magnética da série CC.

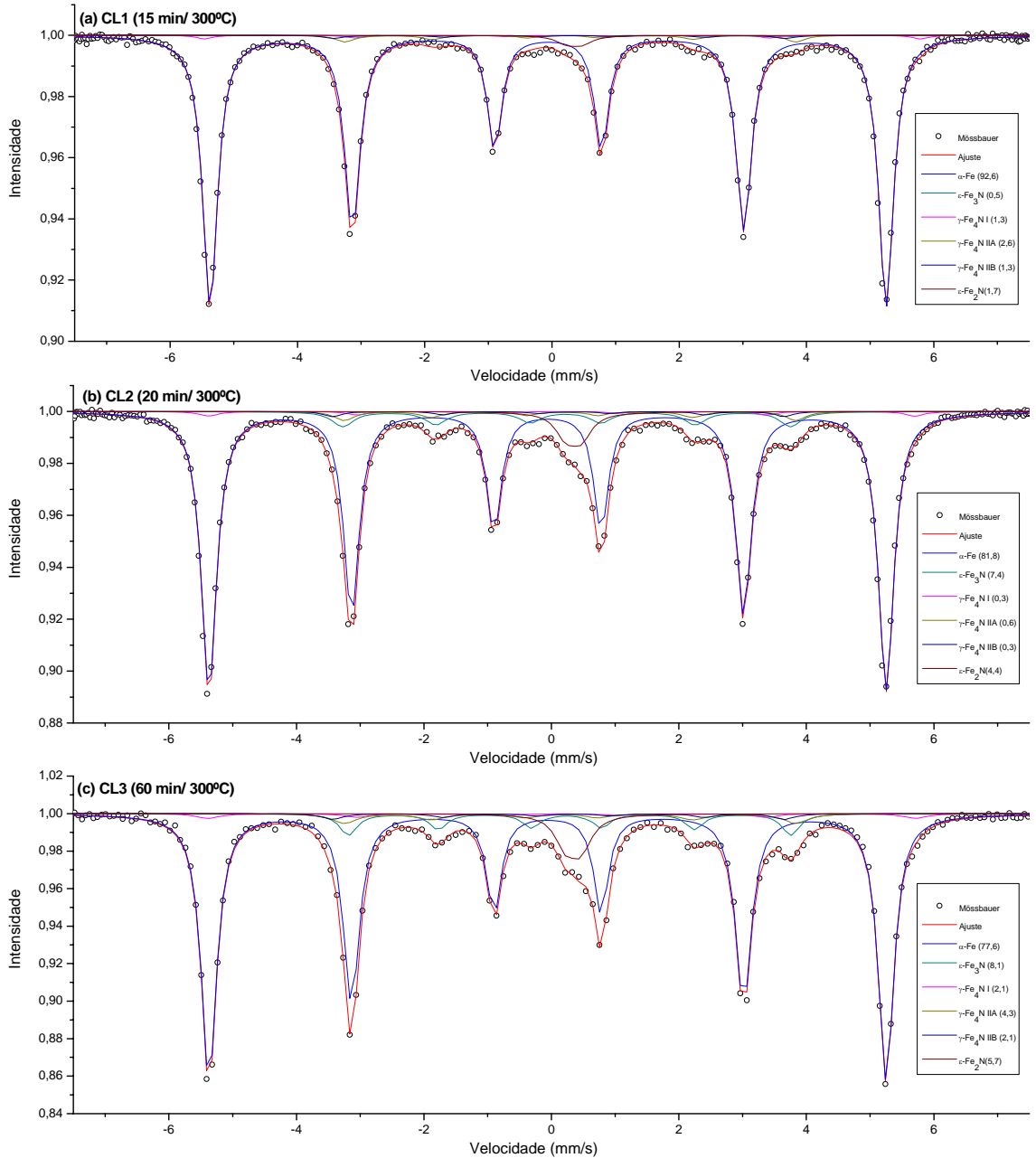


Figura 4.12: Espectros de MS das amostras a) CL1 (15 min / 300 °C), b) CL2 (20 min / 300 °C), c) CL3 (60 min / 300 °C), continua na página seguinte;

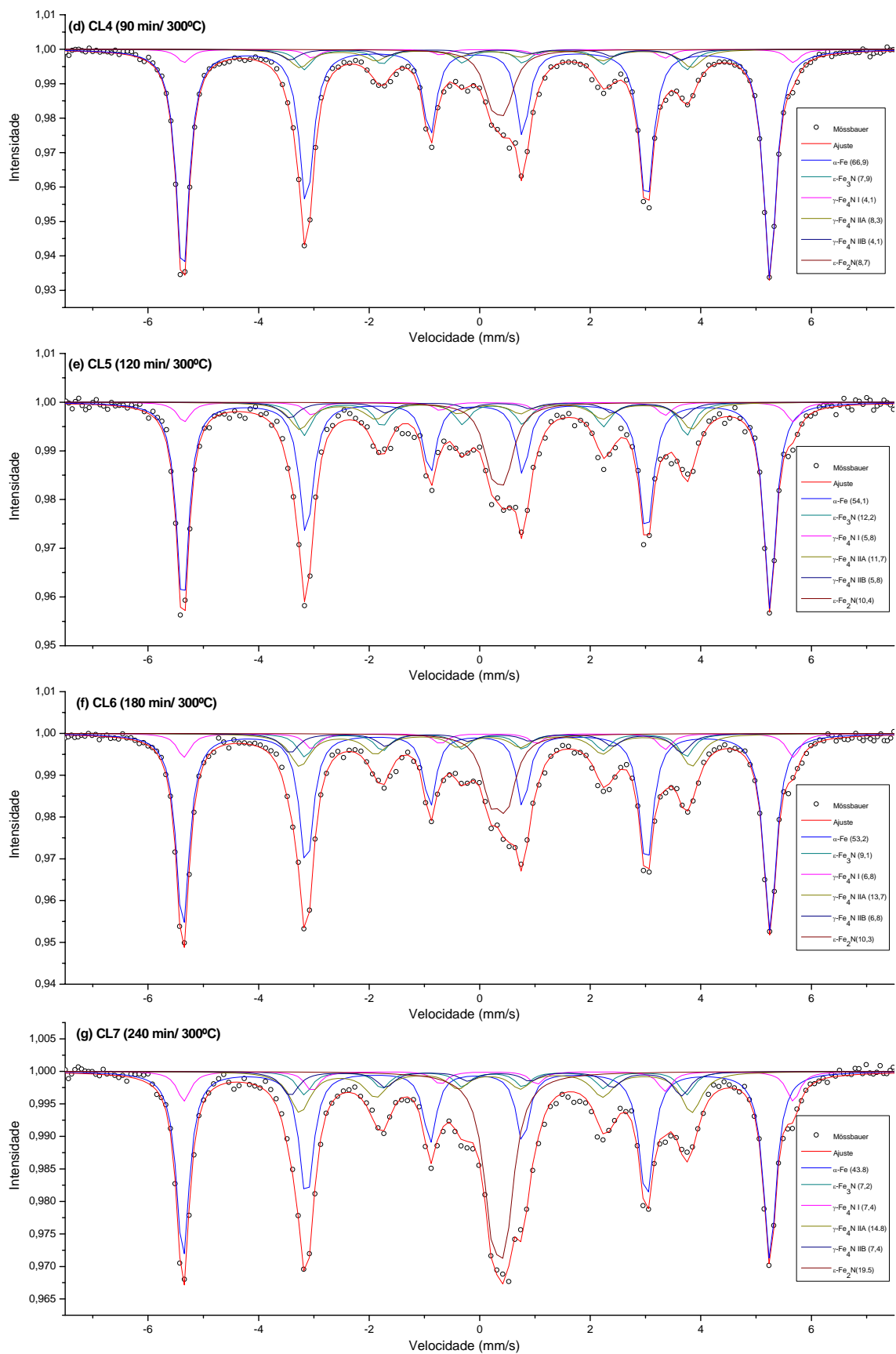


Figura 4.12: Continuação da figura 4.12, d) CL4 (90 min / 300 °C), e) CL5 (120 min / 300 °C), f) CL6 (180 min / 300 °C) e g) CL7 (240 min / 300 °C)

	FASE	ISO (mm/s)	QS (mm/s)	HI (T)	WID (mm/s)	W13	W23	DEP (%)	D13	D23
CL1 15min	α -Fe	0,0	0,00	33,00	0,27	1,05	1,08	92,6	2,48	1,83
	γ' -Fe ₄ N-I	0,22	0,00	34,94	0,30	1	1	1,3	2,59	1,98
	γ' -Fe ₄ N-IIA	0,29	0,12	22,00	0,33	1,03	1,11	2,6	2,6	1,7
	γ' -Fe ₄ N-IIB	0,29	-0,24	22,00	0,38	1	1	1,3	2,6	1,7
	ϵ -mag	0,32	0,05	21,56	0,33	1	1	0,5	1,53	1,11
	ϵ -paramag	0,40	0,29		0,37	1,1		1,7	1,32	
	ϵ -mag Hi<10									
CL2 20min	α -Fe	0,00	0,00	33,00	0,28	1,05	1,09	83	2,52	1,88
	γ' -Fe ₄ N-I	0,22	0,00	33,80	0,45	1	1	0,3	2,59	1,98
	γ' -Fe ₄ N-IIA	0,29	0,12	22,00	0,44	1,03	1,11	0,6	2,6	1,7
	γ' -Fe ₄ N-IIB	0,29	-0,24	22,00	0,38	1	1	0,3	2,6	1,7
	ϵ -mag	0,30	0,02	21,78	0,4	1	1	11,4	1,5	1,35
	ϵ -paramag	0,40	0,29		0,37	1,1		1,8	1,32	
	ϵ -mag Hi<10									
CL3 60min	α -Fe	0,00	0,00	33,00	0,28	1,05	1,08	77,6	2,83	2,07
	γ' -Fe ₄ N-I	0,22	0,00	34,46	0,45	1	1	2,1	2,59	1,98
	γ' -Fe ₄ N-IIA	0,29	0,12	22,00	0,44	1,03	1,11	4,3	2,6	1,7
	γ' -Fe ₄ N-IIB	0,29	-0,24	22,00	0,38	1	1	2,1	2,6	1,7
	ϵ -mag	0,32	0,05	21,56	0,33	1	1	8,1	1,53	1,11
	ϵ -paramag	0,40	0,29		0,37	1,1		5,7	1,32	
	ϵ -mag Hi<10									
CL4 90 min	α -Fe	0,00	0,00	33,00	0,28	1	1,08	66,9	2,65	1,95
	γ' -Fe ₄ N-I	0,22	0,00	34,24	0,30	1	1	4,1	2,31	1,55
	γ' -Fe ₄ N-IIA	0,29	0,12	22,00	0,44	1,03	1,11	8,3	2,6	1,7
	γ' -Fe ₄ N-IIB	0,29	-0,24	22,00	0,38	1	1	4,1	2,6	1,7
	ϵ -mag	0,32	0,05	21,49	0,33	1	1	7,9	1,53	1,11
	ϵ -paramag	0,40	0,29		0,37	1,1		8,7	1,32	
	ϵ -mag Hi<10									
CL5 120 min	α -Fe	0,00	0,00	33,00	0,28	0,95	1,08	54,1	2,74	2,01
	γ' -Fe ₄ N-I	0,22	0,00	34,24	0,30	1	1	5,8	2,31	1,55
	γ' -Fe ₄ N-IIA	0,29	0,12	22,00	0,44	1,03	1,11	11,7	2,6	1,7
	γ' -Fe ₄ N-IIB	0,29	-0,24	22,00	0,38	1	1	5,8	2,6	1,7
	ϵ -mag	0,32	0,05	21,49	0,33	1	1	12,2	1,53	1,11
	ϵ -paramag	0,40	0,29		0,37	1,1		10,4	1,32	
	ϵ -mag Hi<10									
CL6 180 min	α -Fe	0,00	0,00	33,00	0,27	1,05	1,08	53,2	2,82	1,98
	γ' -Fe ₄ N-I	0,22	0,00	34,25	0,30	1	1	6,8	2,31	1,55
	γ' -Fe ₄ N-IIA	0,29	0,12	22,00	0,44	1,03	1,11	13,7	2,6	1,7
	γ' -Fe ₄ N-IIB	0,29	-0,24	22,00	0,38	1	1	6,8	2,6	1,7
	ϵ -mag	0,32	0,05	21,41	0,33	1	1	9,1	1,53	1,11
	ϵ -paramag	0,40	0,29		0,37	1,1		10,3	1,32	
	ϵ -mag Hi<10									
CL7 240 min	α -Fe	0,00	0,00	33,00	0,28	1	1,08	43,8	2,65	1,95
	γ' -Fe ₄ N-I	0,22	0,00	34,24	0,30	1	1	7,4	2,31	1,55
	γ' -Fe ₄ N-IIA	0,29	0,12	22,00	0,44	1,03	1,11	14,8	2,6	1,7
	γ' -Fe ₄ N-IIB	0,29	-0,24	22,00	0,38	1	1	7,4	2,6	1,7
	ϵ -mag	0,32	0,05	21,49	0,33	1	1	7,2	1,53	1,11
	ϵ -paramag	0,40	0,29		0,37	1,1		19,5	1,32	
	ϵ -mag Hi<10									

Tabela 4.2: Parâmetros utilizados para o ajuste dos espectros Mössbauer das amostras da série CL

O espectro de MS da amostra CL2 (20 min / 300 °C) (fig 4.12.b) apresenta as mesmas fases com diferenças nas concentrações de nitretos: α -Fe = 83% , γ' -Fe₄N = 6% e ϵ -Fe_xN = 12% (7% do sítio magnético e 4% de sítio paramagnético). A fase ϵ -Fe_xN magnética apresenta campo hiperfino de 21,8 T e largura de linha igual a 0,40 mm/s. A fase ϵ -Fe_xN paramagnética tem deslocamento isomérico de 0,40 mm/s e desdobramento quadrupolar de 0,29 mm/s.

O espectro de MS da amostra CL3 (60 min / 300 °C) (fig 4.12.c) apresenta as mesmas fases com diferenças nas concentrações de nitretos: α -Fe = 78% , γ' -Fe₄N = 8% e ϵ -Fe_xN = 14% (8% do sítio magnético e 6% de sítio paramagnético). A fase ϵ -Fe_xN magnética apresenta campo hiperfino de 21,6 T e largura de linha igual a 0,33 mm/s. Observa-se uma redução de 0,40 mm/s para 0,33 mm/s na largura de linha da fase ϵ -Fe_xN magnética, essa mudança na largura de linha pode ser atribuída a melhor formação (cristalização) da fase e a diminuição na sua variação estequiométrica. A fase ϵ -Fe_xN paramagnética não alterou o seu deslocamento isomérico (0,40 mm/s) nem o desdobramento quadrupolar (0,29 mm/s).

O espectro de MS da amostra CL4 (90 min / 300 °C) (fig 4.12.d) apresenta as mesmas fases com diferenças nas concentrações de nitretos: α -Fe = 67% , γ' -Fe₄N = 16% e ϵ -Fe_xN = 17% (8% do sítio magnético e 9% de sítio paramagnético). A fase ϵ -Fe_xN magnética apresenta campo hiperfino de 21,5 T e largura de linha igual a 0,33 mm/s. A fase ϵ -Fe_xN paramagnética tem deslocamento isomérico de 0,40 mm/s e desdobramento quadrupolar de 0,29 mm/s.

O espectro de MS da amostra CL5 (120 min / 300 °C) (fig 4.12.e) apresenta as mesmas fases com diferenças nas concentrações de nitretos: α -Fe = 54% , γ' -Fe₄N = 24% e ϵ -Fe_xN = 22% (12% do sítio magnético e 10% de sítio paramagnético). Nesta amostra não houve nenhuma mudança significativa nos parâmetros hiperfinos.

O espectro de MS da amostra CL6 (180 min / 300 °C) (fig 4.12.f) apresentou as mesmas fases, contudo o rendimento da nitretação foi abaixo do esperado. As concentrações obtidas foram: α -Fe = 53% , γ' -Fe₄N = 27% e ϵ -Fe_xN = 19% (9% do sítio magnético e 10% de sítio paramagnético). Apesar de ter ~2% menos α -Fe que a amostra CL5 (54%) essa diferença é muito pequena se observamos que o tempo de nitretação é de 180 min para a amostra CL6 enquanto a amostra CL5 foi tratada por 120 min. Aqui também atribuímos esta diferença à purificação da amônia através da armadilha para água, ao controle do fluxo da amônia e a lavagem do reator antes de começar o tratamento.

O espectro de MS da amostra CL7 (240 min / 300 °C) (fig 4.12.g) apresentou as mesmas fases, com as concentrações: α -Fe = 44% , γ' -Fe₄N = 29% e ε -Fe_xN = 27% (7% do sítio magnético e 20% de sítio paramagnético). Não houve nenhuma variação com relação aos parâmetros hiperfinos. Na figura 4.13 é apresentado o difratograma da amostra CL7 onde é possível identificar 3 fases, o α -Fe (bcc), a γ' -Fe₄N (fcc) e a fase ε -Fe_xN (hcp). Aqui também o raio-x não distingue a fase ε -Fe_xN magnética da fase paramagnética. Fazendo a mesma análise feita na seção anterior podemos concluir que a espécie paramagnética de deslocamento isomérico 0,40 mm/s e desdobramento quadrupolar 0,29 mm/s, identificada através da espectroscopia Mössbauer, trata-se da fase ε -Fe_xN paramagnética

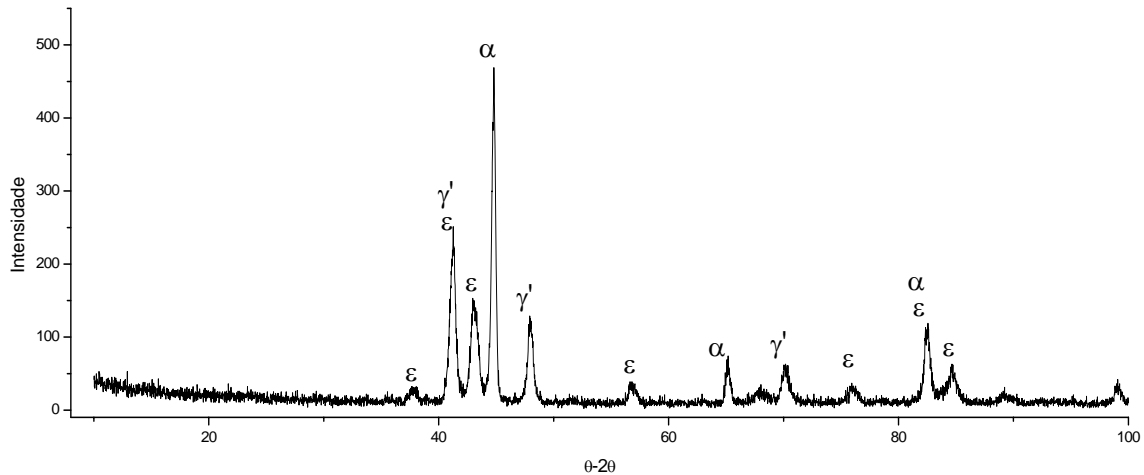


Figura 4.13: Difratograma de raio x da amostra CL7 (240 min / 300 °C). As letras gregas correspondem aos picos de difração das fases correspondentes.

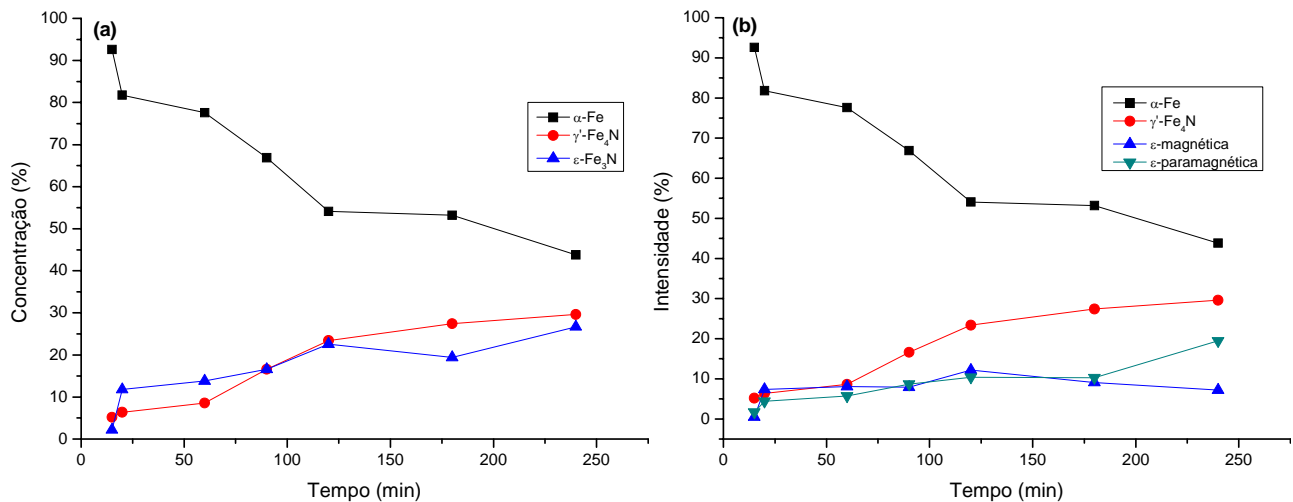


Figura 4.14: Gráfico da concentração das fases nitretos em função do tempo da série CL. Na figura a) não é feita distinção entre a fase ε magnética da fase ε paramagnética e na figura b) as duas fases ε estão separadas.

A figura 4.14 apresenta o gráfico da concentração das fases em função do tempo de nitretação para as amostras do pó CL. O pó BASF CL capeado com níquel nanométrico apresentou uma cinética de formação muito similar ao pó BASF CC, também capeado com níquel. Ambos começaram com a formação da fase γ' -Fe₄N, que ao enriquecer em nitrogênio se transforma em nitretos hexagonais tipo ϵ -Fe_xN. Aqui também o processo de nitretação usado privilegiou fortemente apenas duas fases hexagonais: uma magnética com campo hiperfino de ~21,5 T e deslocamento isomérico de 0,32 mm/s e outra paramagnética, com deslocamento isomérico de 0,40 mm/s e desdobramento quadrupolar de 0,29 mm/s. Estes parâmetros hiperfinos estão muito próximos aos obtidos na nitretação do grão CC, visto na seção anterior.

4.2.3 NITRETAÇÃO DA AMOSTRA OM (pó BASF OM) NÃO CAPEADO

O pó BASF OM de diâmetro médio de 4 μ m foi submetido a nitretação gasosa em fluxo de amônia sempre a 400 °C, variando apenas o tempo de nitretação. Foram feitas 9 frações de 50 mg cada e os tempos de nitretação foram de 0, 2½, 5, 10, 30, 40, 60, 120 e 180 min (O1, O2, O3, O4, O5, O6, O7, O8 e O9). O procedimento experimental é o mesmo utilizado para as amostras anteriores e esta descrito na parte experimental (seção 3.3).

Como foi descrito na parte experimental o forno era previamente aquecido até atingir a temperatura de 400 °C, contudo, durante o procedimento de abertura do forno e a inserção do reator havia um tempo para que o conjunto forno/reator termaliza-se. A termalização levava de 5 a 6 min para ocorrer. Para não desprezarmos a nitretação ocorrida durante a termalização do reator fizemos uma nitretação cuja duração era apenas o tempo em que o reator alcançava a temperatura do forno (400 °C). Esta nitretação foi atribuída como tendo o tempo de nitretação igual a 0 min (também chamado de tempo de subida) e serve como uma referência para as nitretações posteriores.

A figura 4.15.a apresenta o espectro de MS da amostra OM1 (0 min / 400 °C), as concentrações obtidas foram: α -Fe = 68% , γ' -Fe₄N = 16% e ϵ -Fe_xN = 17%. Os parâmetros hiperfinos usados para ajustar o espectro são apresentados na tabela 4.3. Neste espectro foi observado que além das fases α -Fe, γ' -Fe₄N e ϵ -Fe_xN foi detectado uma outra espécie magnética com campo hiperfino de 11,0 T, deslocamento isomérico de 0,30 mm/s, desdobramento quadrupolar 0,02 mm/s, largura de linha de 0,50 mm/s e corresponde a 2 % do espectro total. Esta espécie é interpretada como pertencendo a família de fases ϵ -Fe_xN. Portanto, dos 17%

correspondente a fase ϵ -Fe_xN, 15% correspondem a fase magnética de $H_i = 21,6$ T e 2% corresponde a esta fase de $H_i = 11,0$ T.

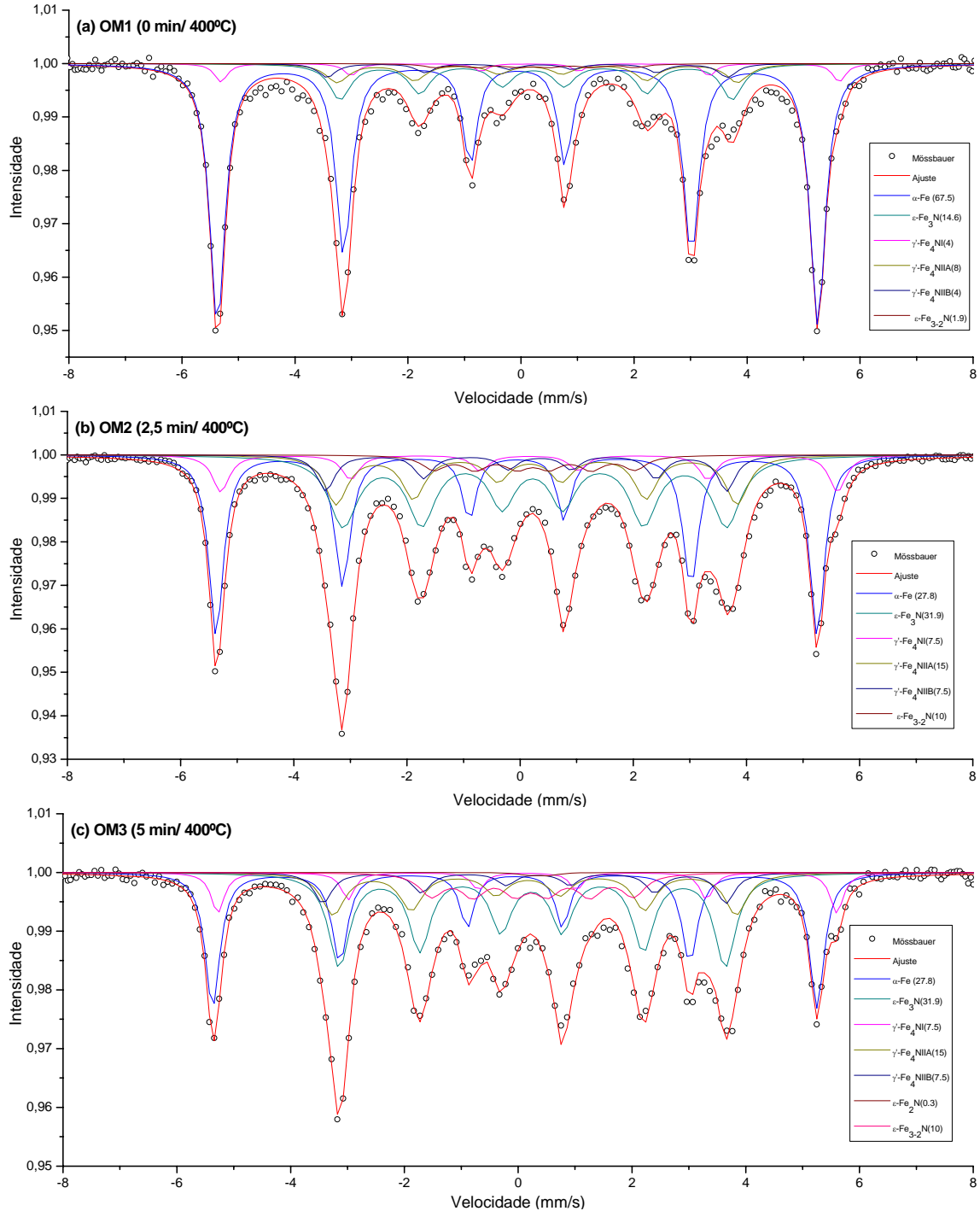


Figura 4.15: Espectros de MS das amostras a) OM1 (0 min / 400 °C), b) OM2 (2½ min / 400 °C) e c) OM3 (5 min / 400 °C), continua na próxima página

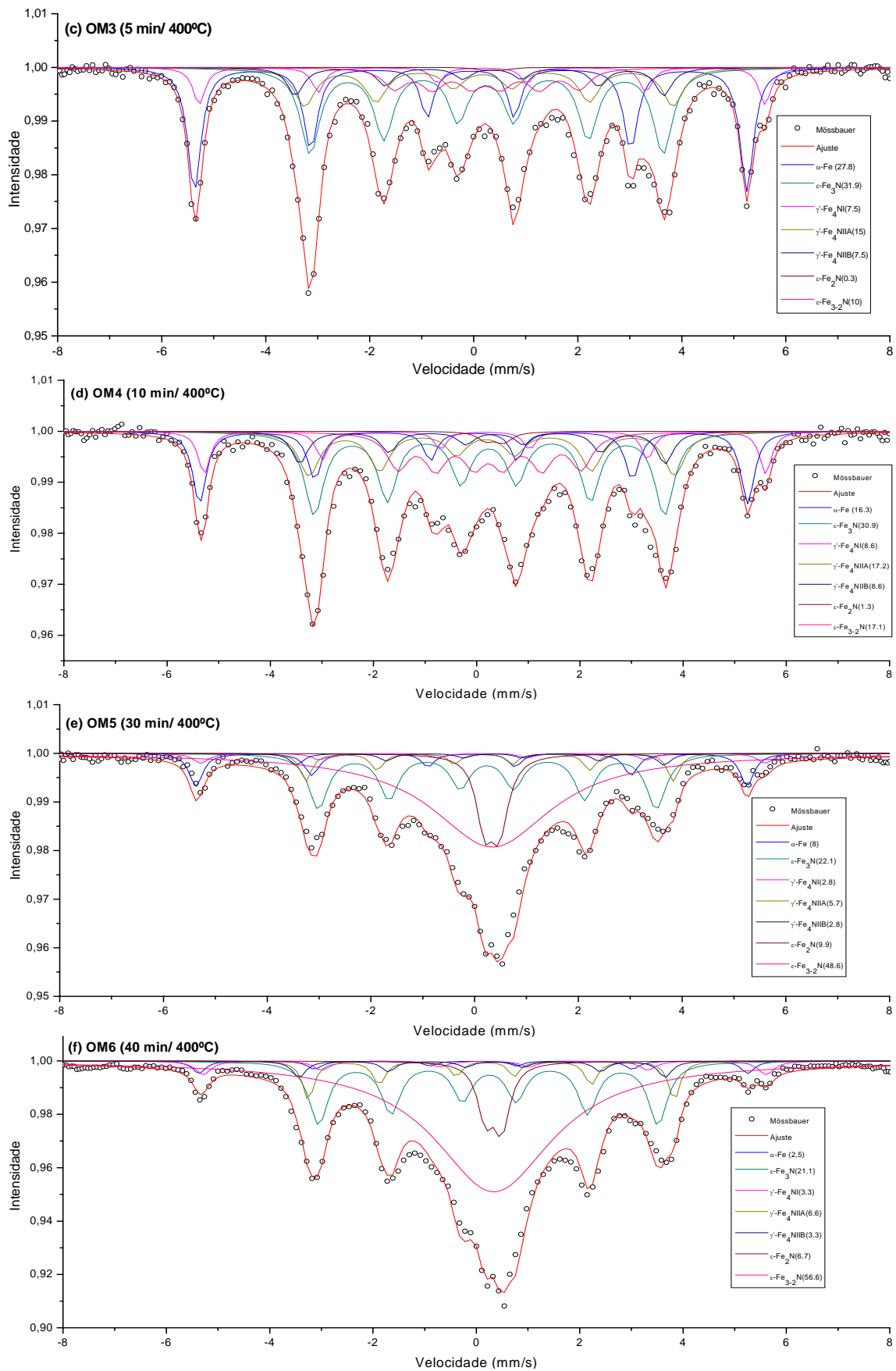


Figura 4.15: Continuação da figura 4.15, d) OM4 (10 min / 400 °C), e) OM5 (30 min / 400 °C), f) OM6 (40 min / 400 °C), continua na próxima página;

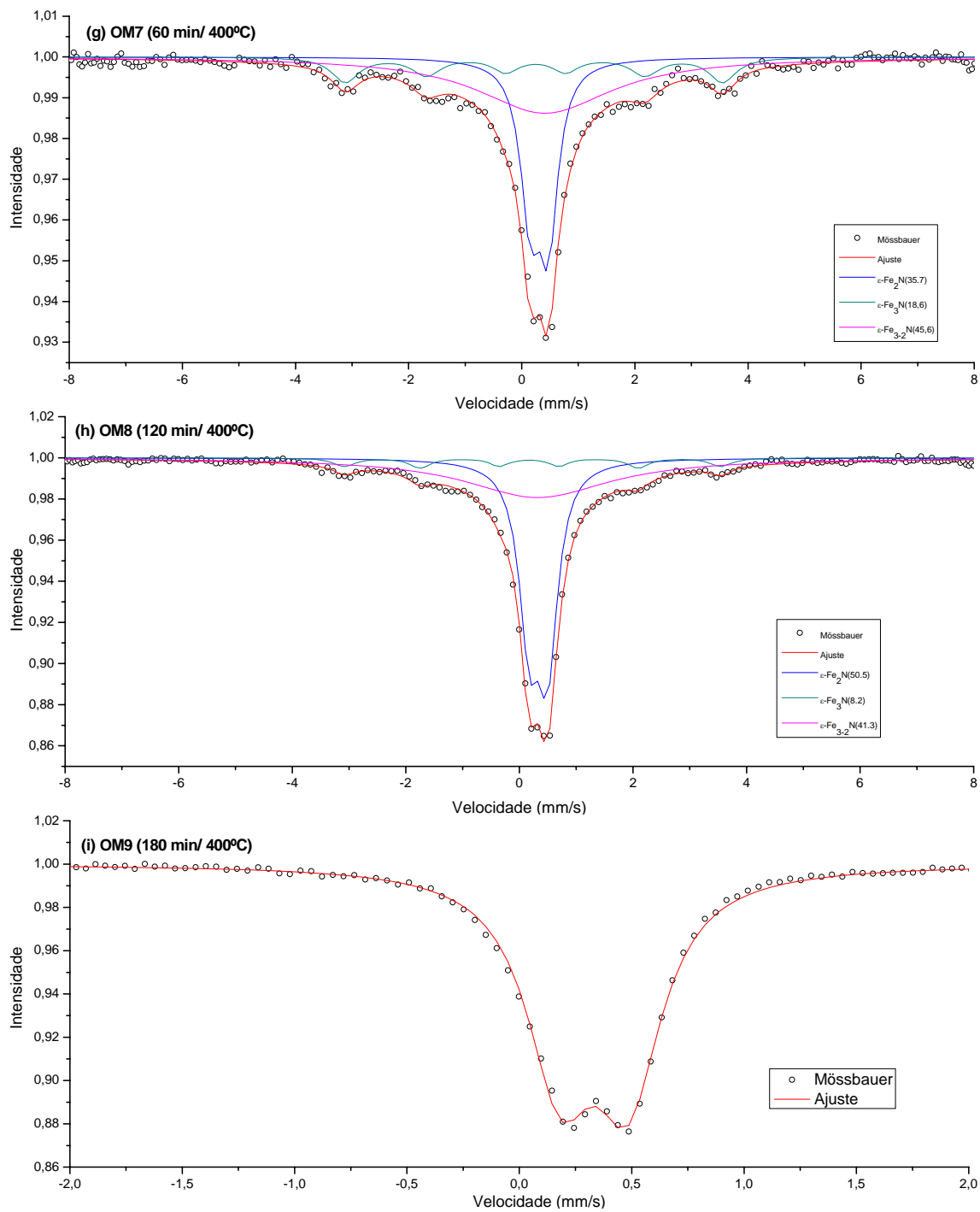


Figura 4.15: Continuação da figura 4.15 g) OM7 (60 min / 400 °C), h) OM8 (120 min / 400 °C) e i) OM9 (180 min / 400 °C) tirado a baixa velocidade

	FASE	ISO (mm/s)	QS (mm/s)	HI (T)	WID (mm/s)	W13	W23	DEP (%)	D13	D23
OM1 0min	α -Fe	0,00	0,00	33,00	0,30	1,05	1,1	67,5	2,85	2,13
	γ' -Fe ₄ N-I	0,22	0,00	33,98	0,28	1	1	4	2,31	1,55
	γ' -Fe ₄ N-IIA	0,29	0,12	22,00	0,48	1	1	8	1,94	1,71
	γ' -Fe ₄ N-IIB	0,29	-0,24	22,00	0,38	1	1	4	2,49	1,62
	ϵ -mag	0,40	0,04	21,55	0,45	1	1	14,6	1,64	1,34
	ϵ -paramag									
OM2 2,5min	α -Fe	0,00	0,00	33,00	0,30	1,05	1,1	33,3	2,93	2,23
	γ' -Fe ₄ N-I	0,22	0,00	33,86	0,36	1	1	7,8	2,31	1,55
	γ' -Fe ₄ N-IIA	0,29	0,12	22,00	0,48	1	1	15,6	1,94	1,71
	γ' -Fe ₄ N-IIB	0,29	-0,24	22,00	0,38	1	1	7,8	2,49	1,62
	ϵ -mag	0,30	0,04	21,05	0,54	1,13	1,08	30	1,59	1,46
	ϵ -paramag									
OM3 5min	α -Fe	0,00	0,00	33,00	0,30	1,05	1,1	27,8	2,58	1,8
	γ' -Fe ₄ N-I	0,22	0,00	33,80	0,28	1	1	7,5	2,31	1,55
	γ' -Fe ₄ N-IIA	0,29	0,12	22,00	0,48	1	1	15	1,94	1,71
	γ' -Fe ₄ N-IIB	0,29	-0,24	22,00	0,38	1	1	7,5	2,49	1,62
	ϵ -mag	0,29	0,01	21,08	0,45	1	1	31,9	1,64	1,34
	ϵ -paramag	0,40	0,35		0,35	1,19		0,3	1,54	
OM4 10min	α -Fe	0,00	0,00	33,00	0,30	1,05	1,1	16,3	2,58	1,8
	γ' -Fe ₄ N-I	0,22	0,00	33,80	0,28	1	1	8,6	2,31	1,55
	γ' -Fe ₄ N-IIA	0,29	0,12	22,00	0,48	1	1	17,2	1,94	1,71
	γ' -Fe ₄ N-IIB	0,29	-0,24	22,00	0,38	1	1	8,6	2,49	1,62
	ϵ -mag	0,30	0,01	21,08	0,45	1	1	30,9	1,64	1,34
	ϵ -paramag	0,40	0,35		0,35	1,19		1,3	1,54	
OM5 30min	α -Fe	0,00	0,00	33,00	0,30	1,05	1,1	8	2,58	1,8
	γ' -Fe ₄ N-I	0,22	0,00	33,98	0,37	1	1	2,8	2,31	1,55
	γ' -Fe ₄ N-IIA	0,29	0,12	22,00	0,26	1	1	5,7	2,6	1,7
	γ' -Fe ₄ N-IIB	0,29	-0,24	22,00	0,32	1	1	2,8	2,6	1,7
	ϵ -mag	0,30	0,01	20,23	0,45	1	1	22,1	1,64	1,34
	ϵ -paramag	0,39	0,29		0,35	1,19		9,9	1,38	
OM6 40min	α -Fe	0,00	0,00	33,00	0,30	1,05	1,1	2,5	2,58	1,8
	γ' -Fe ₄ N-I	0,22	0,00	33,85	0,37	1	1	3,3	2,31	1,55
	γ' -Fe ₄ N-IIA	0,29	0,12	22,00	0,26	1	1	6,6	2,6	1,7
	γ' -Fe ₄ N-IIB	0,29	-0,24	22,00	0,32	1	1	3,3	2,6	1,7
	ϵ -mag	0,30	0,01	20,40	0,45	1	1	21,1	1,64	1,34
	ϵ -paramag	0,39	0,29		0,35	1,1		6,7	1,38	
OM7 60min	α -Fe									
	γ' -Fe ₄ N-I									
	γ' -Fe ₄ N-IIA									
	γ' -Fe ₄ N-IIB									
	ϵ -mag	0,30	0,01	20,72	0,45	1	1	18,6	1,64	1,34
	ϵ -paramag	0,37	0,32		0,40	1,1		35,7	1,16	
OM8 120min	α -Fe									
	γ' -Fe ₄ N-I									
	γ' -Fe ₄ N-IIA									
	γ' -Fe ₄ N-IIB									
	ϵ -mag	0,26	0,06	20,60	0,40	1,15	1,1	8,2	1,2	1,36
	ϵ -paramag	0,37	0,32		0,42	1		50,5	1,16	
OM9 180min	ϵ -mag Hi<10	0,38			3,12			41,3		
	ϵ -paramag	0,39	0,30		0,36	1		100	1,04	

Tabela 4.3: Parâmetros utilizados para o ajuste dos espectros Mössbauer das amostras da série OM

A figura 4.15.b apresenta o espectro de MS da amostra OM2 (2½ min / 400 °C), as concentrações obtidas foram: α -Fe = 33% , γ' -Fe₄N = 31% e ε -Fe_xN = 36% (sendo 30% correspondendo a fase de $H_i \cong 21T$ e 6% a fase de $H_i \cong 11T$). A componente de maior campo hiperfino da fase ε -Fe_xN foi ajustada com um campo de 21,1 T e a de menor campo foi ajustada com um campo de 11,0 T.

A figura 4.15.c apresenta o espectro de MS da amostra OM3 (5 min / 400 °C), as concentrações obtidas foram: α -Fe = 28% , γ' -Fe₄N = 30% e ε -Fe_xN = 42% (sendo 32% correspondendo a fase de $H_i \cong 21T$ e 10% a fase de $H_i \cong 11T$).

A figura 4.15.d apresenta o espectro de MS da amostra OM4 (10 min / 400 °C), onde foi identificado as mesmas fases encontrada nas amostras anteriores e mais um sítio paramagnético. As concentrações medidas são: α -Fe = 16% , γ' -Fe₄N = 34% e ε -Fe_xN = 49% (sendo 31% correspondendo a fase de $H_i \cong 21T$, 17% a fase de $H_i \cong 11T$ e 1% a fase paramagnética). A figura 4.16 apresenta o XRD da amostra OM4, onde são identificadas 3 fases, α -Fe, γ' -Fe₄N e ε -Fe_xN, as mesmas fases identificadas pela difratometria de raio x apresentada nas seções anteriores. A ausência de qualquer outra fase corrobora a hipótese de que a espécie magnética com campo hiperfino ao redor de 11 T e da espécie paramagnética tratam-se da fase ε -Fe_xN. Através da fórmula de Scherer foi calculado o diâmetro de grão do α -Fe, nesta amostra. O tamanho de grão do α -Fe é de aproximadamente 70 nm, 5 vezes maior que o diâmetro de grão (12 nm) do pó sem tratamento. Portanto, durante o processo de nitretação também ocorre o crescimento de grão da fase α -Fe.

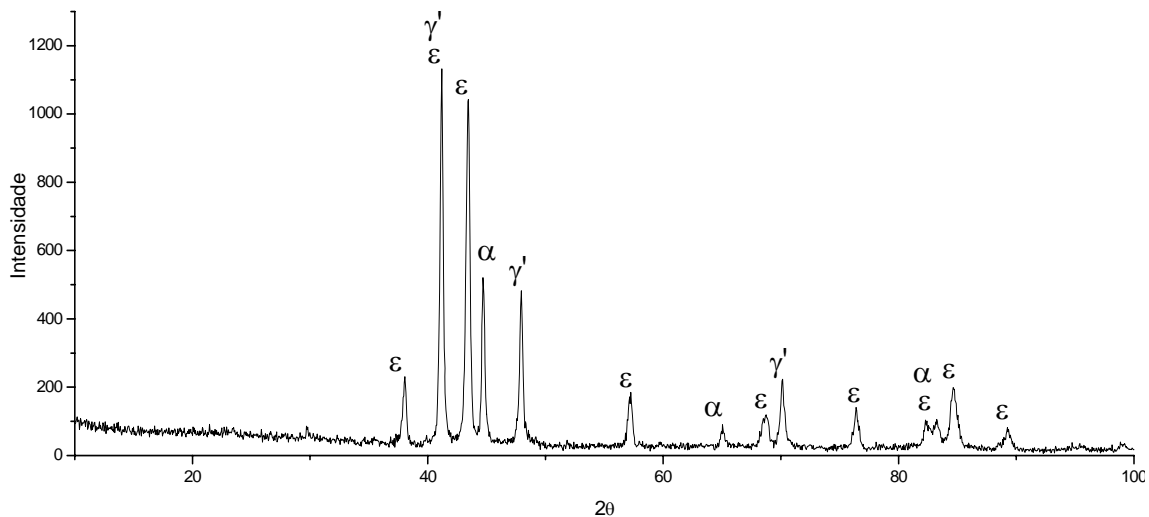


Figura 4.16: Difratoograma de raio x da amostra OM4 (10 min / 400 °C). As letras gregas correspondem aos picos de difração das fases correspondentes.

A figura 4.15.e apresenta o espectro de MS da amostra OM5 (30 min / 400 °C). O ajuste da figura 4.15.e só foi possível introduzindo uma linha única, muito larga ($wid = 2,28$ mm/s) e deslocamento isomérico 0,40 mm/s. Com isto o ajuste do espectro forneceu: α -Fe = 8% , γ' -Fe₄N = 11% e ε -Fe_xN = 81% (sendo 22% correspondendo a fase de $H_i \cong 21T$, 49% a fase que corresponde a $H_i < 11 T$ e 10% a fase paramagnética). A linha única muito larga, e com absorção ~49% pode ser interpretada como um sexteto de campo hiperfino muito baixo ($H_i < 11 T$), insuficiente para resolver o explatamento Zeeman, e foi atribuída a uma fase ε hexagonal magnética intermediária, que ao continuar a incorporação de nitrogênio tenderá à fase hexagonal paramagnética.

A figura 4.15.f apresenta o espectro de MS da amostra OM6 (40 min / 400 °C), cujas fases encontradas foram: α -Fe = 3% , γ' -Fe₄N = 13% e ε -Fe_xN = 85% (sendo 21% correspondendo a fase de $H_i \cong 21T$, 57% a fase que corresponde a $H_i < 11 T$ e 7% a fase paramagnética). Neste ajuste também foi introduzida uma linha única muito larga para ajustar a fase ε -Fe_xN de campo hiperfino baixo ($< 11 T$). A figura 4.17 apresenta o XRD da amostra OM6, onde são identificadas 3 fases, α -Fe, γ' -Fe₄N e ε -Fe_xN. No detalhe da figura é possível observar, com aumento, o pico em 37,8° (100) da fase ε -Fe_xN, bastante ampliado. Podemos ver que este pico é a sobreposição de diferentes picos. Esta sobreposição de picos é devido a existência de 3 fases hexagonais ε -Fe_xN com estequiometrias e parâmetros de rede diferentes.

A figura 4.15.g apresenta o espectro de MS da amostra OM7 (60 min / 400 °C), neste espectro é observado apenas a fase ε -Fe_xN. As concentrações medidas foram 19% correspondendo a fase de $H_i \cong 21T$, 46% a fase que corresponde a $H_i < 11 T$ e 36% a fase paramagnética. A figura 4.18 apresenta o XRD da amostra OM7 onde podemos observar a presença apenas da fase ε -Fe_xN e no detalhe podemos observar o pico (100) e o pico (002). Como temos associado ao parâmetro de rede uma estequiometria, podemos determinar as estequiometrias das fases ε -Fe_xN.

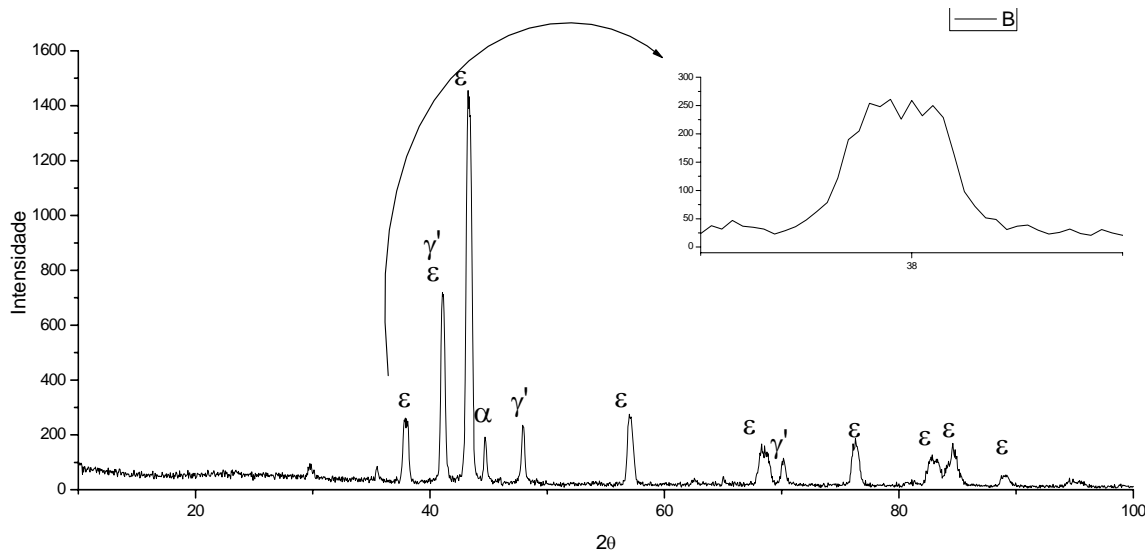


Figura 4.17: Difratoograma de raio x da amostra OM6 (40 min / 400 °C). As letras gregas correspondem aos picos de difração das fases correspondentes.

Para calcular os parâmetros de rede é utilizada a equação 2.4 apresentada na seção 2.3.2. A estequiometria é obtida pela correlação parâmetro de rede x estequiometria apresentada por Leineweber [12] (ver figura 2.5). A tabela 4.4 apresenta os parâmetros de rede e as estequiometrias das fases ϵ . A fase ϵ -Fe_xN com campo hiperfino ao redor de 21 T tem estequiometria 2,79, a fase de magnética com $H_i \leq 11$ T possui estequiometria 2,45 e a fase paramagnética possui estequiometria 2,28. A fase de campo magnético mais alto ($H_i \cong 21$ T) possui menor concentração de nitrogênio e conforme houve o aumento da concentração de nitrogênio (2,70 \rightarrow 2,45) também houve a redução no campo hiperfino (~ 21 T \rightarrow ~ 11 T) e com estequiometria 2,28 a fase ϵ -Fe_xN apresentou-se paramagnética.

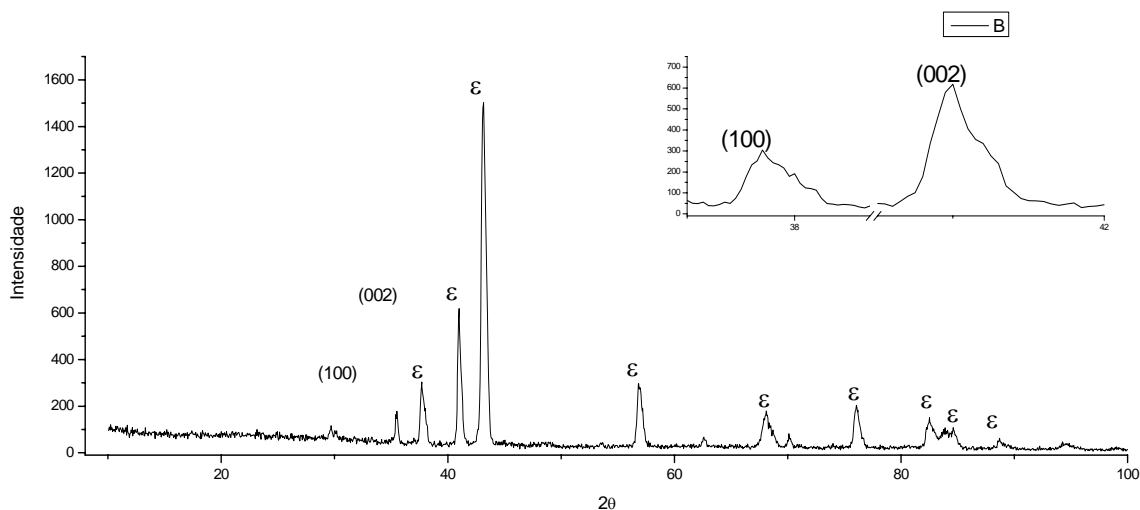


Figura 4.18: Difratoograma de raio x da amostra OM7 (60 min / 400 °C). As letras gregas correspondem aos picos de difração das fases correspondentes.

Fase	a (Å)	c (Å)	X
Hi \cong 21 T	2,732	4,378	2,79
Campo Baixo (< 11 T)	2,753	4,399	2,45
Paramagnética	2,760	4,415	2,28

Tabela 4.4: Relação dos parâmetros de rede e de estequiometrias obtidas do XRD da figura 4.19 onde “x” corresponde a estequiometria na fórmula ϵ -Fe_xN. A estequiometria é determinada pela correlação parâmetro de rede e estequiometria, levando em conta os dois parâmetros de rede (a e c).

A figura 4.15.h apresenta o espectro de MS da amostra OM8 (120 min / 400 °C). Da mesma forma que na amostra anterior é observado apenas a fase ϵ -Fe_xN com as concentrações: 8% correspondendo a fase de Hi = 21,6T, 41% a fase que corresponde ao Hi < 11 T e 51% a fase paramagnética.

A figura 4.15.i apresenta o espectro de MS, obtido em baixa velocidade, da amostra OM9 (120 min / 400 °C), composto de uma única fase paramagnética com deslocamento isomérico de 0,39 mm/s, desdobramento quadrupolar de 0,30 mm/s e largura de linha de 0,36 mm/s. A figura 4.19 apresenta o XRD da amostra, onde é identificada apenas uma fase. A fase identificada é a fase ϵ -Fe_xN cujos parâmetros de rede são: a = 2,767 Å e c = 4,412 Å. Novamente, utilizando a correlação parâmetro de rede e estequiometria é obtida a estequiometria da fase paramagnética. A estequiometria obtida através dos parâmetros de rede é x = 2,28. Usando a fórmula de Scherer estimamos o diâmetro de grão da fase como sendo de 60 nm, o que mostra um considerável crescimento no tamanho de cristalito, se comparado com os 12 nm do pó original. Nitretações com tempos maiores que 180 min não apresentaram nenhuma alteração no espectro Mössbauer, o que sugere que houve uma saturação na absorção de nitrogênio.

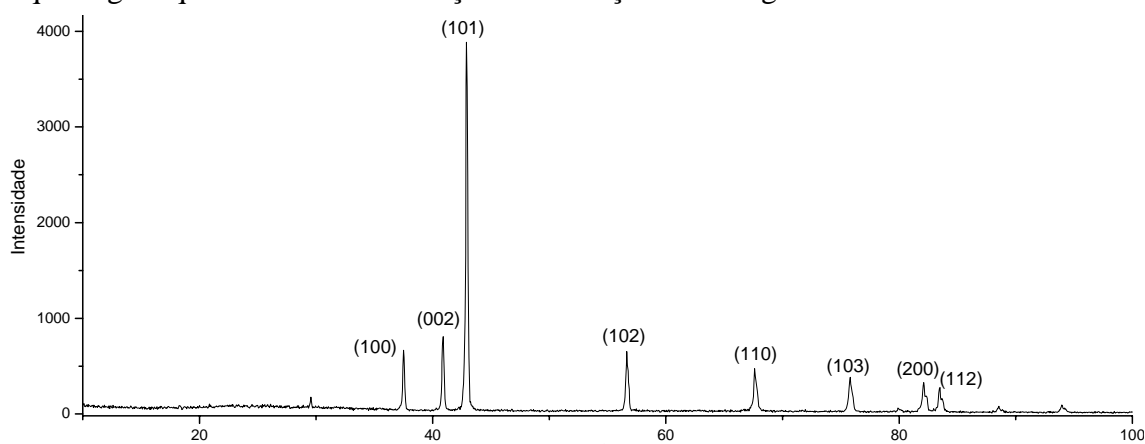


Figura 4.19: Difratograma de raio x da amostra OM9 (120 min / 400 °C). Na figura é apresentado o plano de reflexão dos picos.

A figura 4.20 apresenta o gráfico da concentração das fases nitretos em função do tempo de nitretação. Diferentemente da cinética de formação, das amostras CC e CL, o pó OM apresentou estabilidade na fase ϵ -Fe_xN magnética de campo hiperfino ~21 T. A fase ϵ -Fe_xN apresentou uma nova estabilidade, que não foi observado nas séries CC e CL, evoluindo para uma outra fase magnética de campo hiperfino ≤ 11 T. Com o aumento na concentração de nitrogênio esta fase evoluiu para a fase paramagnética que é mais rica em nitrogênio.

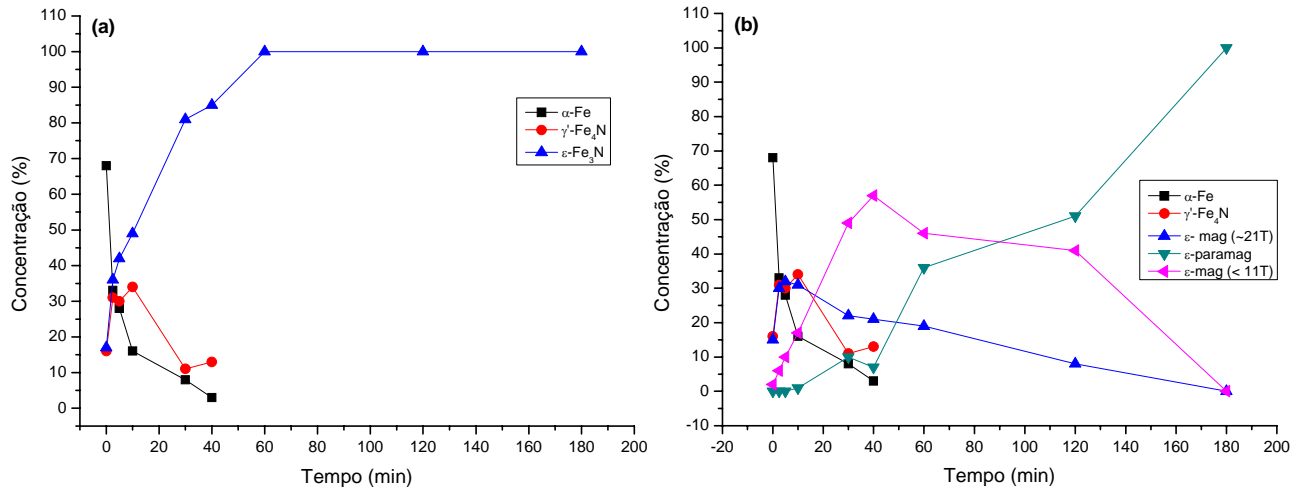


Figura 4.20: Gráfico da concentração das fases nitretos em função do tempo da série OM. Na figura a) não é feita distinção entre as duas fases ϵ magnética da fase ϵ paramagnética e na figura b) as três fases ϵ estão separadas.

4.3 CINÉTICA DE FORMAÇÃO DOS NITRETOS

Com a difusão do nitrogênio para a rede do ferro, o α -Fe precipita-se na fase γ' -Fe₄N (fcc). A fase γ' -Fe₄N é uma fase mais compacta (fcc – fator de empacotamento = 0,74) que o α -Fe (bcc - fator de empacotamento = 0,68). Portanto, o coeficiente de difusão do nitrogênio na fase fcc (γ' -Fe₄N) deve ser menor que na fase bcc (α -Fe). Com a diminuição do coeficiente de difusão do nitrogênio há um acúmulo de nitrogênio na fase γ' -Fe₄N. A fase γ' -Fe₄N quando enriquecida em nitrogênio transforma-se na fase hexagonal ϵ -Fe_xN magnética (BHF ~ 21 T). Conforme há o continuado aumento na concentração do nitrogênio na fase ϵ -Fe_xN magnética esta transforma-se em paramagnética. As fases γ' -Fe₄N e ϵ -Fe_xN sempre apareceram juntas, mesmo nas nitretações de menor duração. Porém, a fase γ' -Fe₄N nas nitretações iniciais é majoritária, o que nos leva a crer que ela se forma primeiro e logo se transforma na fase ϵ -Fe_xN.

A fase ε -Fe_xN, nas séries CL e CC, se apresentou com duas fases bem distintas, numa fase ela está magnética e tem campo hiperfino ~21 T e na outra fase ela se apresenta paramagnética. A estequiometria da fase ε -Fe_xN não foi medida diretamente. Contudo, considerando a correlação campo hiperfino x estequiometria (ver figura 2.6) podemos dizer que a estequiometria da fase ε -Fe_xN magnética de campo hiperfino ~21 T é aproximadamente a mesma que estequiometria obtida para a fase ε -Fe_xN de campo hiperfino igual a 20,7 T da amostra OM7 (x = 2,79). Seguindo o mesmo procedimento para a fase paramagnética, concluímos que a estequiometria da fase ε paramagnética é 2,28.

Observando as figuras 4.10.b e 4.14.b vemos que a concentração da fase ε -Fe_xN apresenta um limiar em 10%, enquanto a fase ε -Fe_xN paramagnética e a fase γ' -Fe₄N não apresentam nenhum limite para a concentração. Devido a presença de vacâncias na fase ε -Fe_xN a difusão do nitrogênio nesta fase deve ser mais fácil que na fase γ' -Fe₄N, assim, há um aumento na concentração de nitrogênio na fase ε -Fe_xN magnética mudando a sua estequiometria e transformando-a em paramagnética.

Já a nitretação da série OM foi feita a 400 °C e o pó não estava recoberto com níquel. A cinética de formação segue a seguinte ordem, solução sólida de nitrogênio atômico na rede do ferro (nitroferrita), seguida da precipitação da fase fcc, γ' -Fe₄N e continuando o processo de nitretação a fase γ' -Fe₄N transforma-se na fase hexagonal, ε -Fe_xN.

A fase ε -Fe_xN primeiramente apresenta-se magnética com campo hiperfino ao redor de 21 T, deslocamento isomérico de 0,30 mm/s e estequiometria 2,79. Com o enriquecimento em nitrogênio ocorre a formação de uma fase ε -Fe_xN magnética com campo hiperfino \leq 11 T e estequiometria 2,45. Continuando o enriquecimento em nitrogênio a fase magnética torna-se paramagnética, com deslocamento isomérico de ~0,40 mm/s, desdobramento quadrupolar de ~0,29 mm/s e estequiometria 2,28.

É importante observar que nesta série (OM) todo o α -Fe foi transformado em nitreto de ferro. Para tempos maiores que 60 min não é detectado a presença de nenhuma fase α -Fe, apenas a fase ε -Fe_xN. Quando não existe mais α -Fe e γ' -Fe₄N (t \geq 60 min) os dois sítios magnéticos da fase ε -Fe_xN começam a reduzir as suas concentrações e a fase paramagnética aumenta a sua concentração, até o limite onde a amostra apresenta apenas o sítio magnético (t = 180 min).

A diferença na cinética de formação da fase ε -Fe_xN pode ser atribuída a temperatura em que as amostras foram tratadas e a morfologia nanométrica do grão OM. Nas duas primeiras séries (CL e CC) as amostras foram tratadas a 300 °C, onde a absorção e difusão do nitrogênio são mais baixas que a 400 °C (série OM). Os resultados a 300 °C mostram que a fase hexagonal ε com $H_i \sim 21$ T deve ter uma entropia de formação menor e portanto ser mais estável dentro da faixa estequiométrica da ε .

4.4 DIFUSÃO DO NITROGÊNIO NOS PÓS

Nesta seção será apresentado um estudo sobre a difusão do nitrogênio nos 3 pós estudados. Através dos dados de MS e XRD apresentados na seção 4.2 foi possível calcular a quantidade total de nitrogênio absorvida por cada amostra e assim podemos fazer um gráfico da quantidade de nitrogênio absorvida em função do tempo de nitretação para cada série. Através deste gráfico podemos obter informações sobre o mecanismo de difusão do nitrogênio e a taxa em que o nitrogênio é absorvido pelos pós.

Amostra	Tempo (min)	α -Fe (%)	γ' -Fe ₄ N (%)	ε ($H_i \cong 21$ T) (%)	ε -paramag (%)	ε ($H_i < 11$ T) (%)	Nitrogênio (átomos/mol)
CC1	15	89	5	4	2		2,10E+22
CC2	20	83	11	4	2		3,12E+22
CC3	30	87	10	1	2		2,27E+22
CC4	40	74	10	7	8		5,26E+22
CC5	80	57	27	4	13		8,22E+22
CC6	120	59	22	7	13		8,13E+22
CC7	180	41	31	9	20		1,17E+23
CL1	15	93	5	1	2		1,34E+22
CL2	20	82	6	7	4		3,72E+22
CL3	60	78	9	8	6		4,55E+22
CL4	90	67	17	8	9		6,50E+22
CL5	120	54	23	12	10		8,90E+22
CL6	180	53	27	9	10		8,81E+22
CL7	240	44	30	7	20		1,12E+23
OM1	0	68	16	15		2	6,03E+22
OM2	2,5	33	31	30		6	1,25E+23
OM3	5	28	30	32	0	10	1,39E+23
OM4	10	16	34	31	1	17	1,64E+23
OM5	30	8	11	22	10	49	2,10E+23
OM6	40	3	13	21	7	57	2,22E+23
OM7	60			19	36	46	2,46E+23
OM8	120			8	51	41	2,53E+23
OM9	180				100		2,64E+23

Tabela 4.5: Concentrações das fases nitretos de todas as amostras e a concentração de nitrogênio absorvida por 1 mol de cada amostra.

O espectro Mössbauer nos fornece as concentrações das fases nitretos. Assim, se a amostra contém apenas a fase γ' -Fe₄N, então 20% da amostra é composta de nitrogênio. Dessa forma, é possível determinar o número de átomos de nitrogênio na amostra. A fase γ' -Fe₄N não apresenta nenhum problema para aplicar este método devido a sua estreita faixa estequiométrica que pode ser considerada como sendo exatamente Fe₄N. Porém, a fase ϵ -Fe_xN possui uma larga faixa estequiométrica, podendo variar de 4 a 2. Na seção 4.2.3 foi estabelecida, através de XRD, as estequiometrias das diferentes fases ϵ . É através destes valores que será estabelecido a quantia de nitrogênio das fases ϵ . Na tabela 4.5 é apresentado a quantia de nitrogênio absorvida por 1 mol ferro para cada amostra produzida.

4.4.1 DIFUSÃO NOS PÓS CC E CL

A figura 4.21 apresenta o gráfico da quantidade de nitrogênio absorvida em função da raiz do tempo de nitretação (\sqrt{t}) para a série CC. A taxa de absorção de nitrogênio é calculado através do ajuste linear dos pontos. Para a série CC, a taxa de absorção de nitrogênio calculada é $12,8 \times 10^{20}$ átomos/s^{1/2}. Na figura 4.22 é apresentado o gráfico da quantidade de nitrogênio absorvida em função da raiz do tempo de nitretação (\sqrt{t}) para a série CL, cujo τ é de $9,9 \times 10^{20}$ átomos/s^{1/2}.

Como é observada nas figuras 4.21 (pó CC) e 4.22 (pó CL) a absorção do nitrogênio segue o comportamento \sqrt{t} . Este comportamento é característico da difusão intersticial [28], ou seja, o nitrogênio está se difundindo através dos interstícios da rede do ferro.

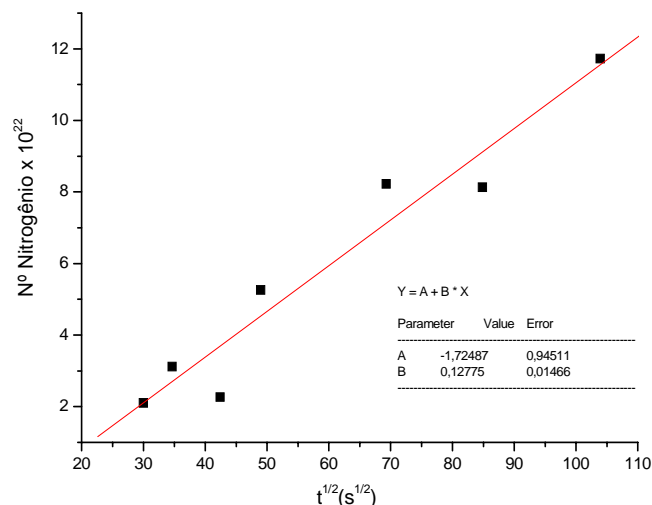


Figura 4.21: Gráfico da quantidade de nitrogênio absorvida em função da raiz do tempo da série CC.

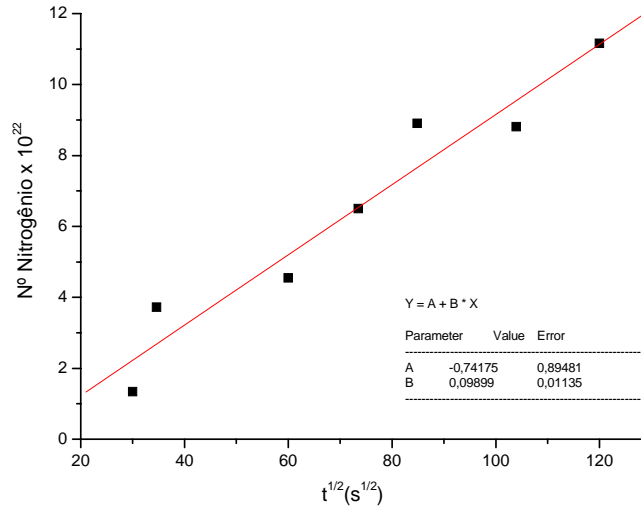


Figura 4.22: Gráfico da quantidade de nitrogênio absorvida em função da raiz do tempo da série CL.

4.4.2 DIFUSÃO NO PÓ OM

A figura 4.23 apresenta o gráfico da quantidade de nitrogênio absorvida em função da raiz tempo de nitretação (\sqrt{t}) para a série OM. O ajuste observado na figura 4.23 corresponde apenas aos pontos onde ainda era observada a fase α -Fe (nitretações inferiores a 60 min) e a taxa de absorção de nitrogênio, medida para estes pontos foi de $32,0 \times 10^{20}$ átomos/s^{1/2}.

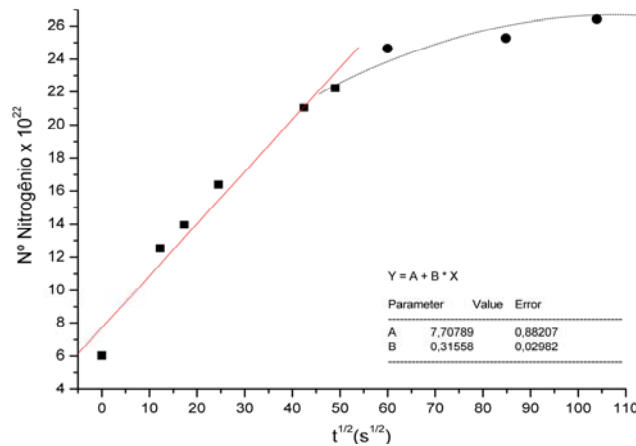


Figura 4.23: Gráfico da quantidade de nitrogênio absorvida em função da raiz do tempo da série OM.

Assim como nas outras séries (CC e CL) a série OM apresentou resultados acima do esperado. Já que as temperaturas típicas de nitretação para o α -Fe puro, em atmosfera de amônia são acima dos 500 °C. Este alto rendimento do processo nitretação é atribuído ao caráter nanoestruturado do pó, já que os materiais nanométricos por possuírem uma região interfacial

com muitos defeitos apresentam difusividade muito maior que as apresentadas pelos materiais micrométricos. A difusividade do nitrogênio através das regiões interfaciais a 300 °C é estimado como sendo $3,3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ [29]. Este coeficiente de difusão é 3 ordens de grandeza maior do que a difusividade através da estrutura cristalina e ainda é maior que a difusividade pela rede cristalina que a 500 °C.

Como é observada na figura 4.23 a absorção do nitrogênio no pó OM segue o comportamento \sqrt{t} até próximo os 60 minutos de nitretação, exatamente onde há a extinção do α -Fe. A partir de 60 min a difusão do nitrogênio ocorre apenas através do nitreto de ferro ε -Fe_xN. A difusão do nitrogênio na fase hexagonal ε -Fe_xN é completamente diferente da difusão na fase bcc α -Fe e por isso observamos uma mudança no comportamento da curva de absorção de nitrogênio da figura 4.23.

5. CONCLUSÕES

- Partículas de ferro, com diâmetros de 5 μm e 9 μm , foram recobertas com níquel nanométrico;
- Na primeira etapa do processo de recobrimento ocorre a retirada dos óxidos superficiais (depassivação) e a ativação catalítica da superfície por um processo de troca catiônica;
- Na segunda etapa ocorre a deposição de uma capa de níquel nanoestruturada de alta pureza, formando uma estrutura do tipo “*core shell*”;
- Através da MS foi observado um leve aumento nas larguras de linha (+0,02mm/s para o pó CC e +0,01 para o pó CL) decorrente da substituição de átomos de ferro por átomos de níquel na interface Fe/Ni. Através de XRD foi detectada a presença de níquel e atribuído o caráter nanométrico do níquel;
- O processo se mostrou bastante eficiente quanto a depassivação da superfície, eliminando a camada de óxido na interface Fe/Ni;
- As espessuras das capas de níquel foram quantificadas utilizando os dados obtidos através da análise química EDS, obtivemos espessuras de 107 nm para as partículas do pó CC ($d_{50} = 5 \mu\text{m}$) e 190 nm para as partículas do pó CL ($d_{50} = 9 \mu\text{m}$);
- A morfologia do recobrimento foi avaliada por micrografia SEM onde se apresentou bastante homogênea e suave;
- Os pós recobertos com níquel foram nitretados em fluxo de amônia (7,5 sccm) a 300 °C e foi observado que com a incorporação de nitrogênio o α -Fe precipita-se na fase γ' -Fe₄N a qual evolui preferencialmente para duas fases hexagonais ϵ -Fe_xN: uma magnética com estequiometria ϵ -Fe_{2.79}N com campo hiperfino ao redor de 21 T e deslocamento isomérico de 0,30 mm/s e outra paramagnética com estequiometria ϵ -Fe_{2.28}N, deslocamento isomérico ao redor de 0,43 mm/s e desdobramento quadrupolar de 0,29 mm/s;
- A fase magnética ϵ -Fe_{2.79}N se comporta como uma fase intermediária, mas sempre consorciada com a fase paramagnética ϵ -Fe_{2.28}N, o que indica que a diferença na energia de formação entre elas deve ser muito pequena;
- A absorção do nitrogênio segue o comportamento proporcional a raiz quadrada do tempo, este comportamento sugere que o mecanismo de difusão do nitrogênio através da rede do ferro é intersticial;

- O pó nanoestruturado BASF OM não capeado, foi submetido ao mesmo tratamento sob fluxo de amônia (7,5 cc/min), porém a temperatura de 400 °C, já que na temperatura de 300 °C ocorria a oxidação das amostras, possivelmente por vapor de H₂O oclusos nas partículas;
- Foi observado que com a incorporação de nitrogênio o α -Fe precipita-se na fase γ' -Fe₄N a qual evolui preferencialmente para três fases hexagonais ϵ -Fe_xN: a fase magnética ϵ -Fe_{2,79}N com campo hiperfino ao redor de 21 T (a mesma fase observada nas séries CC e CL) e deslocamento isomérico de 0,30 mm/s, a fase magnética ϵ -Fe_{2,45}N com campo hiperfino ~11 T e com deslocamento isomérico de 0,40 mm/s e a fase paramagnética ϵ -Fe_{2,28}N com deslocamento isomérico ao redor de 0,43 mm/s e desdobramento quadrupolar de 0,29 mm/s;
- A difusão do nitrogênio no pó OM segue o mesmo comportamento (\sqrt{t}) apresentado pelos pós CC e CL só enquanto existir ferro bcc na amostra. A difusão do nitrogênio nas fases nitretos é bem mais lenta e complexa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - Jack, K.H, Proc. Roy. Soc. A, 208, pg-216 (1951)
- [2] - Inia, D.K, Vredenberg, A.M, Habraken, F.H.P.M, Boerma, D.O, J. Appl. Phys., 86(2), pg-810 (1999)
- [3] - du Marchie can Woorthuysen, E.H, Chechemin, N.G, Boerma, D.O, Metallurgical and Materials Transactions A 33, pg-2593 (2002)
- [4] – Borsa, D.M, “Nitride-Based insulating and magnetic thin films and multilayers” Ph.D Thesis, University of Groningen – Holanda (2004)
- [5] - Kuhnen, L.A, De Figueiredo, R.S, Drago,V, da Silva, E.Z, J. Magn. Materials, 111 pg – 95 (1992)
- [6] - Jack, K.H, Acta Cryst., 5, pg-404 (1952)
- [7] - Nagakura, S, Tanehashi, K, Journal of Physical Society of Japan, 25(3), pg-840 (1968)
- [8] - Somers, M.A.J, Kooi, B.J, Maldzinski, L, Mittemeijer, E.J, Van der Horst, A.A, Van der Kraan, A.M, Van der Pers, N.M, Acta Mater, 45(5), pg-2013 (1997)
- [9] - Chen, G.M, Jaggi, H.K, Butt, J.B, Yeri, E.B, Schwartz, L.H, Journal of Physical Chemistry, 87(26), pg-5326 (1983)
- [10] - Gao, M, Liu, T, Sun, G, Wu, X, He, X, Hu, C, Solid State Chemistry, 178, pg-2390 (2005)
- [11] - Figueiredo, R.S, Dissertação de Mestrado, UFSC (1991)
- [12] - Liapina, T, Leineweber, A, Mittemeijer, E.J, Kockelman, W, Acta Materialia, 52, pg-173 (2004)
- [13] - Firrao, D, Rosso, M, Principi, G, Frantini, R, Journal of Mat. Sci., 17, pg-1773 (1982)
- [14] - Ron, M, Iron-Carbon and Iron Nitrogen System in Applied Mössbauer Spectroscopy; Edited by R.L. Coheny, N.Y.; Academic Press, Vol 2, Cap. 7, (1976)
- [15] - Jack, K. H, Proc. Roy. Soc. A, 105, pg-34 (1948)
- [16] - Sobrinho, A.S.S, Dissertação de Mestrado, UFSC (1994)
- [17] - Bradley Easton, E, Buhrmester, Th, Dahn, J.R, Thin Solid Films, 493, pg-60 (2005)
- [18] - Tong, W.P, Tao, N.R, Wang, Z.B, Zhang, H.W, Lu, J, Lu, K, Scripta Materialia, 50, pg-647 (2004)

- [19] - Gajbhiye, N.S, Ningthoujam, R.S, Indian J. Phys., 78A(2), pg-265 (2004)
- [20] - Baike, A, Maciejewski, M, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 80, pg-2331 (1984)
- [21] - Mittemeijer, E.J, Somers, M.A.J, Surface Engineering, 3(6), pg-483 (1997)
- [22] - Inia, D.K, Pröpper, M.H, Arnoldbik, W.M, Vredenberg, A.M, Boerma, D.O, Appl. Phys. Lett. 70(10) (1997)
- [23] - Inia, D.K, Thchelaar, F.D, Arnoldbik, W.M, Vredenberg, A.M, Boerma, D.O, J. Mater. Res., 13(2) (1998)
- [24] - Drago, V.; Lima Jr., E.; Cunha, R.A.M. - Patente de Invenção “Processo de Recobrimento de Grãos Metálicos com Níquel Depositado por Electroless e os Produtos Obtidos” , registro no INPI: PI 0203320-8 de 15 de agosto de 2002.
- [25] – Lima Jr, E., Tese de Doutorado, UFSC (2003)
- [26] - Brand, R.A, Caer, G.Le, Nucl. Instrum. Meth. B, 34, pg-272 (1988)
- [27] - Cullity, D., “Elements of X-Ray Diffraction”, Addison – Wesley Publishing Company, cap 9 (1956)
- [28] - Haasen, P., Physical Metallurgy, Cambridge University Press (1978)
- [29] – Wang, J., Zhang, G., Sun, J., Bao, Y., Zhuang, L., Wen, H., Vacuum 80 pg-855 (2006)