HAL
open science

ÉTUDE PAR SPECTROMÉTRIE MÖSSBAUER DES PHASES INTERSTITIELLES ϵ

J. Foct, Jessica Dubois, Gérard Le Caër

To cite this version:

J. Foct, Jessica Dubois, Gérard Le Caër. ÉTUDE PAR SPECTROMÉTRIE MÖSSBAUER DES PHASES INTERSTITIELLES ϵ. Journal de Physique Colloques, 1974, 35 (C6), pp.C6-493-C6-496. 10.1051/jphyscol:19746102 . jpa-00215713

HAL Id: jpa-00215713

https://hal.science/jpa-00215713

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

JOURNAL DE PHYSIQUE *Colloque* C6, *supplément au n°* 12, *Tome* 35, *Décembre* 1974, *page* C6-493

ÉTUDE PAR SPECTROMÉTRIE MÖSSBAUER DES PHASES INTERSTITIELLES ε

J. FOCT, J. M. DUBOIS et G. LE CAER

Laboratoire de Métallurgie, E. N. S. M. I. M. Parc de Saurupt, 54000 Nancy, France

Résumé. — Les spectres Mössbauer de Fe-C ε révèlent des distributions d'interstitiels ordonnées. Deux environnements seulement sont généralement observés ce dont rend compte le modèle de distribution proposé. Les variations de H et δ avec le nombre d'interstitiels plus proches voisins indiquent des bandes spd dont l'hybridation est plus marquée avec C qu'avec N.

Abstract. — Mössbauer spectra of Fe-C ε and Fe-N ε reveal ordered interstitials distributions. Only two environments are normally observed ; they are consistent with the distribution proposed. The variations of H and δ with the number of nearest neighbor interstitials suggest spd bands whose hybridation is greater with C than with N.

1. **Introduction.** — Dans un réseau d'atomes de fer proche de l'hexagonal compact, certains sites octaédriques sont susceptibles d'être occupés par des interstitiels C ou N qui forment alors des phases baptisées ε. Pour ces phases, la diffraction des rayons X ne fournit que peu d'information sur les distributions d'interstitiels. Le but de cette étude par spectrométrie Mössbauer est premièrement de déterminer les distributions d'interstitiels sur les sites disponibles, deuxièmement de comparer les influences du carbone et de l'azote sur les paramètres hyperfins. Trois types d'échantillons sont utilisés :

— Solutions solides Fe-N ε.
— Carbure ε et « fer ε » obtenu par hypertrempe.

2. **Conditions expérimentales.** — Les méthodes d'élaboration des différents types d'échantillons sont très différentes. Les alliages fer-azote sont obtenus par mise en solution d'azote dans des feuilles de fer pur à partir d'atmosphère NH_3-H_2. La faible épaisseur (25 μm) des échantillons permet de conserver la structure hexagonale par une trempe à l'eau [1]. Nitrurés au-dessus de 700 °C, les alliages peuvent avoir des concentrations en interstitiels aussi faibles que 20 N pour 100 Fe. Les diffractogrammes de rayons X obtenus avec la radiation K_α du cobalt permettent de vérifier la structure des échantillons et par la mesure des paramètres de mesurer la concentration en azote. Vers les faibles teneurs en azote la variation des paramètres avec la concentration est extrapolée à partir des résultats de K. H. Jack [2]. Le carbure ε apparaît au cours du revenu à 250 °C de martensite à 1,74 % de carbone et 0,54 % de silicium. Des traitements bainitiques ont également été utilisés pour obtenir des précipités de carbure ε. Après traitement thermique, les particules de carbure ε sont extraites par voie chimique avec un réactif contenant 40 % d'acide nitrique et 60 % d'alcool éthylique. Le silicium n'intervient que pour stabiliser le carbure ε [3]. La diffraction des rayons X sur les carbures extraits est rendue difficile par la finesse des particules mais les clichés de microdiffraction électronique permettent d'identifier les phases sans ambiguïté et d'évaluer la largeur des plaquettes à 100 Å. Les échantillons de *fer* ε [4] ont été obtenus par hypertrempe (splat cooling) grâce à l'amabilité de Me Cadeville (Laboratoire de Structure Electronique des Solides, Strasbourg). Par diffraction des rayons X, nous avons vérifié le caractère monophasé des échantillons et nous avons pu constater une forte texture correspondant à des axes c perpendiculaires au plan de l'échantillon. Les spectres Mössbauer sont obtenus avec un appareil ELSCINT à accélération constante équipé d'une source de Co^{57} dilué dans du palladium. Les dépouillements numériques sont effectués grâce au programme de G. Le Caer [5]. L'origine des vitesses est choisie au centre du spectre du fer α.

3. **Résultats.** — 3.1 SPECTRES DE Fe-N ε. — Les solutions solides Fe-N ε existent dans un domaine de composition étendu, de 20 à 50 N environ pour 100 Fe. Par diffraction des rayons X, K. H. Jack [2] a montré qu'au voisinage de 33 N pour 100 Fe les interstitiels occupent de manière ordonnée les sites octaédriques d'un réseau d'atomes de fer voisin de l'hexagonal compact. Les sites interstitiels forment trois sous-réseaux hexagonaux simples de paramètres $a_\varepsilon \sqrt{3}$ et $c_\varepsilon/2$. Cette structure se caractérise par l'impossibilité d'occuper deux sites adjacents suivant l'axe c à cause de la valeur faible de $c_\varepsilon/2$ voisine de 2,2 Å. Cette propriété est tout à fait conforme au fait que seules quatre

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphyscol:19746102

familles d'environnements 0, I, II et III caractérisées par le nombre d'interstitiels plus proches voisins (0, 1, 2 et 3) n'aient été révélées par les spectres Mössbauer [6]. Les spectres d'un échantillon contenant 22,5 N pour 100 Fe attirent plus particulièrement notre attention (Fig. 1). Ces spectres sont formés de deux ensembles de

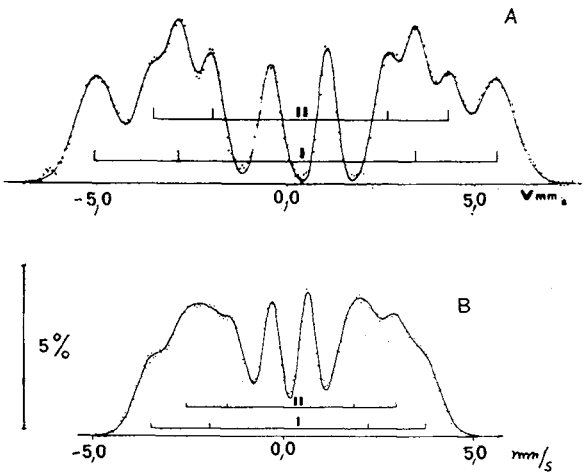

FIG. 1. — Spectres de Fe_4N ε à 77 K (A) et 300 K (B).

six pics très larges correspondant aux deux types d'environnement I et II. L'obtention de spectres à l'azote liquide permet une meilleure séparation des pics. Le dépouillement numérique effectué avec des profils de Gauss de largeur comprise entre 0,88 et 1,35 mm/s conduit aux paramètres suivants à 77 K :

$$H_{\mathrm{I}} = 298 \pm 1{,}5 \text{ kOe} \quad \delta_{\mathrm{I}} = 0{,}29 \pm 0{,}03 \text{ mm/s}$$
$$H_{\mathrm{II}} = 221{,}8 \pm 0{,}8 \text{ kOe} \quad \delta_{\mathrm{II}} = 0{,}34 \pm 0{,}01 \text{ mm/s}$$
$$\varepsilon_{\mathrm{I}} = 0{,}00 \pm 0{,}03 \text{ mm/s}$$
$$\varepsilon_{\mathrm{II}} = 0{,}02 \pm 0{,}01 \text{ mm/s}.$$

Ces valeurs sont comparables aux estimations de Eickel et Pitsch dans $Fe_{3,2}N$ ε [7]. A température ambiante les champs internes H_{I} et H_{II} tombent à 225 et 168 kOe et par suite de l'effet Doppler du second ordre les déplacements isomériques diminuent de 0,12 mm/s environ. Au-dessus du point de Curie que nous estimons à 130 °C nous n'avons, par suite de la décomposition du composé, pu déterminer que des valeurs moyennes de δ et Δ :

$$\delta_{\mathrm{I,II}} = 0{,}10 \text{ mm/s} \quad \text{et} \quad \Delta_{\mathrm{I,II}} = 0{,}36 \text{ mm/s}.$$

Pour des concentrations en azote supérieures, 40 N pour 100 Fe, nous avons obtenu un spectre qui fournit les paramètres hyperfins relatifs aux environnements II et III à 77 K :

$$H_{\mathrm{II}} = 243 \pm 3 \text{ kOe} \quad \delta_{\mathrm{II}} = 0{,}45 \pm 0{,}05 \text{ mm/s}$$
$$H_{\mathrm{III}} = 85 \pm 5 \text{ kOe} \quad \delta_{\mathrm{III}} = 0{,}45 \pm 0{,}06 \text{ mm/s}$$
$$\varepsilon_{\mathrm{II}} = -0{,}03 \pm 0{,}05 \text{ mm/s}$$
$$\varepsilon_{\mathrm{III}} = 0 \text{ mm/s}.$$

La valeur de H_{II} est comparable à l'estimation de Mekata et coll. [8]. Pour des concentrations en azote voisines de 45 N pour 100 Fe, les champs H_{II} et H_{III} sont réduits et les déplacements isomériques augmentent. Dans l'état paramagnétique le doublet dissymétrique conduit à $\delta_{\mathrm{II}} = 0{,}32 \pm 0{,}05$ mm/s et $\delta_{\mathrm{III}} = 0{,}44 \pm 0{,}02$ mm/s.

A la concentration Fe_2N le nitrure perd la symétrie hexagonale et constitue la phase ξ dont les paramètres sont les suivants :

$$\delta_{\xi} = 0{,}435 \pm 0{,}01 \text{ mm/s} \quad \text{et} \quad \Delta_{\xi} = 0{,}28 \pm 0{,}01 \text{ mm/s}$$

valeurs comparables à celles qui ont déjà été publiées [9 et 10].

Pour les concentrations en azote voisines de 20 N pour 100 Fe le spectre présente trois environnements, I et II déjà obtenus et l'environnement 0 dont les paramètres sont à 77 K :

$$H_0 = 365 \pm 5 \text{ kOe} \quad \delta_0 = 0{,}14 \pm 0{,}08 \text{ mm/s}$$
$$\varepsilon_0 = 0{,}07 \pm 0{,}08 \text{ mm/s}.$$

Cet environnement correspondrait au fer hexagonal ferromagnétique.

3.2 SPECTRES DE Fe-C ε. — Le spectre de carbure ε de revenu de la martensite Fe-C-Si est caractérisé, à la température ambiante, par l'existence d'un doublet présentant un effet quadrupolaire $\Delta = (0{,}76 \pm 0{,}02)$ mm/s et un déplacement isomérique $\delta = (0{,}36 \pm 0{,}02)$ mm/s. La profondeur du doublet est plus importante que celle que l'on obtiendrait pour des raies de Lorentz. Ce spectre, analogue à celui d'un composé paramagnétique, est en contradiction apparente avec les résultats d'autres auteurs [11] qui ont montré que le carbure ε de synthèse a un comportement ferromagnétique en analyse thermomagnétique jusqu'à sa décomposition. De plus, comme nous le verrons plus loin, le fer hexagonal ε obtenu par trempe ultra-rapide est ferromagnétique au contraire du fer hexagonal, dépourvu de carbone, obtenu sous haute pression. Ces résultats appuient l'idée que le carbure ε est bien ferromagnétique. La seule manière d'accorder ces faits est de supposer que le carbure ε que nous avons obtenu est superparamagnétique du fait de la faible taille des particules qui le constituent. Pour tester cette hypothèse nous avons utilisé [12] la transformation bainitique qui conduit à des particules dont les plus grosses sont environ 10 fois plus grandes que celles du carbure ε de revenu de la martensite. Le spectre présente alors, à côté du doublet superparamagnétique [13], une levée de dégénérescence magnétique dans laquelle on peut distinguer deux ensembles I et II de six raies élargies, caractérisées par les paramètres suivants, à la température ambiante (Fig. 2) :

$$H_{\mathrm{I}} = (230 \pm 2) \text{ kOe} \quad \delta_{\mathrm{I}} = (0{,}24 \pm 0{,}02) \text{ mm/s}$$
$$H_{\mathrm{II}} = (175 \pm 3) \text{ kOe} \quad \delta_{\mathrm{II}} = (0{,}22 \pm 0{,}02) \text{ mm/s}$$
$$\Delta_{\mathrm{I}} = 0 \text{ mm/s}$$
$$\Delta_{\mathrm{II}} = 0{,}1 \text{ mm/s}.$$

Le carbure ε [5] se décompose par revenu à des températures comprises entre 260 et 400 °C en un carbure

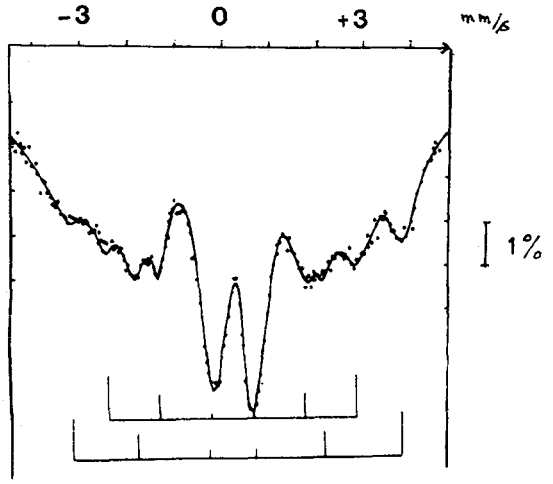

FIG. 2. — Spectre du carbure ε précipité au cours de la transformation bainitique à 380 °C (Fe 1,11 % C-1,50 % Si).

complexe, qui contient une densité de défauts plans parallèles au plan (001) de la cémentite qui est d'autant plus faible que l'on s'approche de la cémentite de revenu finale. Des résultats préliminaires ont été obtenus sur un alliage de composition $(Fe_{93,4}Si_{6,6})C_{19,5}$ hypertrempé. Le spectre est représenté à la figure 3.

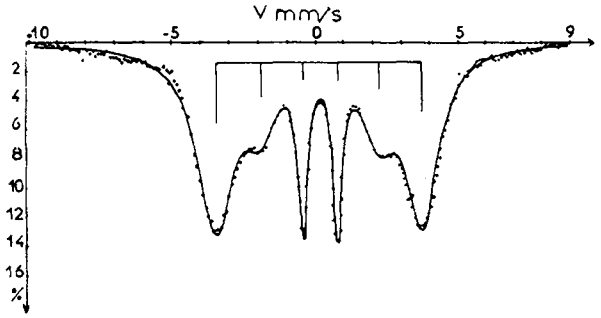

FIG. 3. — Spectre à température ambiante de fer hexagonal ε $(Fe_{93,4}Si_{6,6})C_{19,5}$ obtenu par trempe ultra-rapide.

La faible intensité des raies correspondant aux transitions $\Delta I_z = 0$ nous incite à penser que ce fer ε est ferromagnétique avec des spins dirigés selon l'axe C comme dans Fe_4N ε [1]. Les paramètres hyperfins *moyens* que nous obtenons sont :

$$H = (228 \pm 2)\ \text{kOe} \quad \delta = (-0{,}17 \pm 0{,}02)\ \text{mm/s}$$
$$\Delta = (-0{,}02 \pm 0{,}02)\ \text{mm/s}\,.$$

Ce spectre sera recalculé à l'aide d'un programme de distributions de champs internes. Au cours de traitements thermiques, ce fer ε se décompose pour donner une solution solide Fe-Si et de la cémentite. La spectrométrie Mössbauer permet de suivre l'enrichissement progressif en carbone, ainsi que l'apparition du silicium dans le fer puisque la cémentite ne dissout pas le Si.

4. **Discussion.** — 4.1 CARACTÈRE ORDONNÉ DES DISTRIBUTIONS D'INTERSTITIELS. — Deux caractéristiques sont retenues ici :

1. Quel que soit l'interstitiel C ou N les pics Mössbauer sont larges.
2. Parmi les quatre environnements possibles seuls deux sont généralement observés.

La première remarque indique des distributions de paramètres hyperfins, de champs internes surtout qui sont sensibles aux interstitiels seconds voisins. Cette dispersion dans l'arrangement des seconds voisins correspond à un ordre à longue distance imparfait conforme avec le domaine de solubilité étendu de C et N dans le fer ε. Lorsque dans les composés $Fe_{100}X_x$ ε (X = C ou N) le nombre d'environnements est limité à deux pour une concentration x donnée les densités d'environnements 0, I, II et III, d_0, d_1, d_2 et d_3 varient linéairement avec x :

si $16{,}6 \leqslant x \leqslant 33{,}3$:

$$d_1 = 200 - 6\,x \quad \text{et} \quad d_2 = 6\,x - 100$$

si $33{,}3 \leqslant x \leqslant 50$:

$$d_2 = 300 - 6\,x \quad \text{et} \quad d_3 = 6\,x - 200\,.$$

Ces variations sont bien vérifiées dans Fe-N ε pour $23 < x < 47$ c'est-à-dire pour des températures de mise en solution inférieures à 750 °C. L'accord entre les valeurs de x déduites des dépouillements des spectres Mössbauer et des mesures des paramètres par rayons X est satisfaisant [1]. Les caractéristiques précédentes s'expliquent bien par une distribution ordonnée des interstitiels qui favorise certains sous-réseaux aux dépens des autres. Ainsi, pour Fe_4N ε l'occupation des sites de deux sous-réseaux seulement, l'un étant saturé, conduit à une solution solide dans laquelle tous les atomes de fer ont au moins un interstitiel voisin et jamais plus de deux. Puisque la moitié des sites octaédriques seulement est susceptible d'accepter un atome d'azote, la cote des interstitiels peut prendre de façon aléatoire deux valeurs différentes. En autorisant à la différence de la structure proposée pour Fe_3N ε [2] la possibilité d'une dispersion des configurations de seconds voisins, ce mode de remplissage est compatible avec la largeur importante des pics Mössbauer. La discussion précédente nous amène à supposer l'existence d'une phase Fe_6N ε dans laquelle tout atome de fer a un seul interstitiel premier voisin [1]. Les tentatives d'obtenir expérimentalement cette phase n'ont pas complètement réussi, il est nécessaire en effet de préparer de tels échantillons à des températures (900 °C) trop importantes pour que l'ordre précédemment décrit puisse être conservé, trois environnements 0, I et II apparaissent ainsi dans Fe_5N ε. Dans la phase ε au carbone il semble que la description précédente puisse s'appliquer ce qui permet de penser que le carbure ε obtenu par revenu a pour composition $Fe_{100}C_{42}$. Il est cependant probable que les distributions d'atomes de carbone dépendent comme celle

d'azote de la température d'obtention des échantillons ce qui entraînerait des différences entre les distributions d'interstitiels dans le carbure ε obtenu par revenu et la phase ε hypertrempée.

4.2 COMPARAISON DE L'INFLUENCE DE C ET N SUR LES PARAMÈTRES HYPERFINS. — Les paramètres hyperfins des phases hexagonales ε au carbone et à l'azote présentent des caractéristiques communes :

1. Une diminution des champs internes d'autant plus forte qu'il y a plus d'atomes interstitiels proches voisins.

2. Une dispersion faible des déplacements isomériques qui contraste avec les fortes diminutions de champs hyperfins avec le nombre d'interstitiels plus proches voisins.

3. Des effets quadrupolaires apparents pratiquement nuls. En outre, toutes ces phases présentent des raies élargies qui traduisent la présence de distribution de champs hyperfins et qui indiquent que si l'action des interstitiels est prédominante au niveau des premiers voisins elle se fait sentir aussi à plus longue distance. Le déplacement isomérique décroît quand le champ décroît dans le cas des phases ε au carbone et croît au contraire dans le cas des phases ε à l'azote. Dans un modèle de donneurs simple, le transfert d'électrons du carbone ou de l'azote vers les couches d du fer serait d'autant plus fort qu'un atome de fer a plus d'atomes interstitiels proches voisins. Le déplacement isomérique devrait croître de façon importante, selon les diagrammes déplacement isomérique-configuration électronique qui sont habituellement utilisés, le champ hyperfin est alors décroissant. De ce fait, il nous semble que l'on ne peut retenir un tel modèle pour le cas du carbone et de l'azote. En outre, les diagrammes de déplacement isomérique habituels ne peuvent pas être utilisés. Fatseas [14] a proposé un tel diagramme, fondé sur les calculs de bandes de Wakoh et Yamashiia, applicable à ce type de composés et qui montre une sensibilité moins forte du déplacement isomérique aux électrons 3d et une sensibilité plus forte aux électrons 4s que le diagramme de Walker. Ce diagramme doit être qualitativement applicable aux composés que nous étudions dans la mesure où la modification qu'il apporte explique la faible dispersion des déplacements isomériques. Nous sommes alors conduit à supposer l'existence d'une bande hybride formée à partir des électrons 3d du fer et des électrons s et p de l'interstitiel. Cette hybridation est d'autant plus forte qu'un atome de fer a plus d'interstitiels proches voisins. Elle conduit à une distribution du champ magnétique interne. Cependant, elle doit être moins forte dans le cas de l'azote que dans celui du carbone pour lequel il nous faut supposer que le nombre d'électrons de bande à caractère s a augmenté du fait de l'hybridation. En terme d'un modèle plus naïf, l'azote a un rôle donneur moins marqué que le carbone. Ce fait se retrouve également dans les perovskites au carbone et à l'azote [15].

5. **Conclusions.** — Les variations inverses du déplacement isomérique et du champ hyperfin dans le cas du carbone et de l'azote nous conduisent à supposer que l'hybridation spd est moins forte dans le cas de l'azote que dans celui du carbone. La comparaison des intensités des pics Mössbauer avec la texture des échantillons a montré que l'axe *c* est axe d'aimantation facile. En général, ces atomes de carbone aussi bien que ceux d'azote se distribuent sur les sites interstitiels de façon à minimiser le nombre d'environnements qui diffèrent par le nombre d'interstitiels premiers voisins. Les variations linéaires des densités qui en résultent traduisent bien l'écart à une distribution au hasard et permettent le dosage des interstitiels. Le modèle de distribution des interstitiels proposé favorise certains sous-réseaux et rend compte de la distribution de paramètres hyperfins par une dispersion dans les environnements des deuxièmes voisins.

Bibliographie

[1] FOCT, J., *C. R. Hebd. Sean. Acad. Sci.* **276** (1973) 21.

[2] JACK, K. H., *Acta Cryst.* **5** (1952) 404.

[3] SIMON, A., Thèse Nancy (1972).

[4] RUHL, R. C. et COHEN, M., *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.* **245** (1969) 241.

[5] LE CAER, G., Thèse Nancy (1974).

[6] FOCT, J., Thèse Nancy (1973).

[7] EICHEKL, K. H. et PITSCH, W., *Phys. Stat. Sol.* **39** (1970) 121.

[8] MEKATA, M., YOSHIMURA, H. et TAKAKI, H., *J. Phys. Soc. Japan* **33** (1972) 62.

[9] CHABANEL, M., JANOT, C. et MOTTE, J. P., *C. R. Hebd. Sean. Acad. Sci.* **226** (1968) 419.

[10] BAINBRIDGE, J., CHANNING, D. A., WHITLOW, W. H. et PENDLEBURY, R. E., *J. Phys. Chem. Solids* **34** (1973) 1579.

[11] LESAGE, Me, Thèse Lille (1961).

[12] LORENZO, A., D. E. A. Nancy (1971).

[13] LE CAER, G., SIMON, A., LORENZO, A. et GENIN, J. M., *Phys. Stat. Sol.* (a) **6** (1971) K 97.

[14] FATSEAS, G. A., *Phys. Rev.* **B 8** (1973) 43.

[15] SENATEUR, J. P., BOURSIER, D., L'HERITIER, P., LORTHIOIR, G., FRUCHART, Me E. et LE CAER, G., *Mat. Res. Bull.* **9** (1974) 603.