

Synthese van stikstofarm,
monofasig $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ - folie ($z > 0,5$)
en het ontlaatgedrag van
 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ ($x \geq 0$)

Camiel Kiers

Begeleiding: dr ir M.A.J. Somers
dr A.J. Böttger
prof. dr ir E.J. Mittemeijer

Delft,
februari 1996

sectie: Fysische Chemie van de Vaste Stof
vakgroep: Fysische en Chemische Materiaalkunde
Laboratorium voor Materiaalkunde
Faculteit der Scheikundige Technologie en der Materiaalkunde
Technische Universiteit Delft

ABSTRACT

The iron-nitrogen phase diagram is unknown for temperatures below 573 K. Observations reported in the literature would indicate that for temperatures below 440 K γ -Fe₄N_{1-x} is not stable and transforms into ϵ -Fe₂N_{1-z} ($z \approx 0.5$). Furthermore, for temperatures below about 445 K α'' -Fe₁₆N₂ appears. Starting from homogeneous iron-nitrogen specimens prepared at a relatively high temperature, annealing experiments at temperatures below 573 K may provide information about the stable phases and their composition at the annealing temperature.

Procedures were developed for the manufacturing of homogeneous γ -Fe₄N_{1-x} foils and monophase ϵ -Fe₂N_{1-z} foils with a nitrogen content below 20 at.%. Preparation of the homogeneous γ -Fe₄N_{1-x} foils in ammonia/hydrogen gas mixtures required a porous iron foil as a starting material. Such porous iron foils were inappropriate for the manufacturing of homogeneous ϵ -Fe₂N_{1-z} foils with a low nitrogen content (< 20 at.%). The preparation of ϵ -phase yielded foils composed of two ϵ -phases with nitrogen contents of 17.6 at.% and 20.7 at.%. The ϵ -phase containing more than about 18 at.% N exhibits long-range order of the nitrogen atoms. This effect has recently been modelled in the literature.

Homogeneous γ -Fe₄N_{1-x} foils were annealed in the temperature range 403 - 523 K. X-ray diffraction analysis was used for identification of the appearing phases and differential scanning calorimetry was used to determine heat generation associated with the phase transformations.

No new iron-nitrogen phases developed in the γ -Fe₄N_{1-x} foils during annealing in the temperature range chosen. The nitrogen content of the γ -Fe₄N_{1-x} phase remained unchanged within experimental accuracy. Thus, no direct evidence was obtained for the absence of γ -Fe₄N_{1-x} or for the presence of α'' -Fe₁₆N₂. A high activation energy for nucleation of other Fe-N phases in γ -Fe₄N_{1-x} is believed to be the cause for the apparent stability of this phase at low temperature.

SAMENVATTING

Het ijzerstikstofasendiagram is voor temperaturen beneden 573 K onbekend: er zijn experimentele aanwijzingen dat γ -Fe₄N_{1-x} bij temperaturen beneden 440 K niet stabiel is (en transformeert tot ϵ -Fe₂N_{1-z}, met $z \approx 0,5$) en dat in het temperatuurgebied beneden ongeveer 455 K α'' -Fe₁₆N₂ verschijnt. Uitgaande van het ontlaatgedrag van op relatief hoge temperatuur vervaardigde, homogene ijzerstikstofpreparaten bij temperaturen beneden 573 K kan informatie over de stabiele fasen en hun samenstelling bij de ontlaattertemperatuur verkregen worden.

Er zijn werkwijzen ontwikkeld voor het bereiden van homogeen γ -Fe₄N_{1-x} - folie en eenfasig ϵ -Fe₂N_{1-z} - folie met minder dan 20 at% N. Voor het synthetiseren van homogeen γ -Fe₄N_{1-x} - folie door middel van nitreren in een ammoniak-/waterstofgasmengsel dient uitgegaan te worden van poreus ijzerfolie. Het poreuze folie bleek niet geschikt voor het synthetiseren van homogeen ϵ -Fe₂N_{1-z} met minder dan 20 at% N. Voor het synthetiseren van eenfasig ϵ -Fe₂N_{1-z} - folie met minder dan 20 at% N moet gebruik gemaakt worden van niet-poreus ijzerfolie. In het folie ontstaan twee ϵ -Fe₂N_{1-z} fasen met verschillend stikstofgehalte: 17,6 at% N en 20,7 at% N. De ϵ -Fe₂N_{1-z} fasen met meer dan 18 at% N vertonen lange afstandsordening onder de stikstofatomen. Dit effect is eerder berekend in de literatuur.

Homogeen γ -Fe₄N_{1-x} - folie is gebruikt voor ontlaatexperimenten binnen het temperatuurgebied 403 - 523 K. Röntgendiffractie werd gebruikt voor faseïdentificatie en differential scanning calorimetry werd gebruikt voor het bepalen van de energie die gepaard gaat met faseovergangen.

Er trad tijdens ontlaten van γ -Fe₄N_{1-x} geen precipitatie van andere ijzerstikstoffasen op in het gekozen temperatuurgebied. Evenmin veranderde het stikstofgehalte in γ -Fe₄N_{1-x}. Er zijn zodoende geen aanwijzingen gevonden vóór of tegen de aanwezigheid van γ -Fe₄N_{1-x} en α'' -Fe₁₆N₂ in het ijzerstikstofasendiagram beneden 523 K. Kiemvormingsproblemen worden als oorzaak gezien voor het uitblijven van precipitatie.

INHOUDSOPGAVE

1. INLEIDING	1
2. THEORIE	2
2.1. Nitreren van ijzer in ammoniak/waterstofgasmengsels	2
2.2. Dissociatie van ammoniak aan een ijzeroppervlak	2
2.3. Porievorming in ijzerstikstoffasen	4
2.4. Nitreren bij temperaturen beneden 464 K	5
2.5. Het ijzerstikstoffasendiagram in het temperatuurgebied 290 - 620 K	5
2.5.1. <i>Ontlaatgedrag van γ-Fe₄N_{1-x}</i>	5
2.6. Ontlaten	6
2.6.1. <i>Uitgangsmateriaal</i>	6
2.6.2. <i>Ontlaatduur</i>	6
2.6.3. <i>Oxidatieproblemen</i>	7
2.6.4. <i>Ontlaatexperimenten tijdens Ne⁺-bombardement</i>	7
3. EXPERIMENTEEL	8
3.1. Preparaatbereiding	8
3.1.1. <i>Uitgangsmateriaal</i>	8
3.1.2. <i>Nitreerovens</i>	8
3.1.2.a. <i>Thermobalans</i>	8
3.1.2.b. <i>Verticale buisovens</i>	9
3.2. Ontlaatproeven	9
3.2.1. <i>Ontlaten in Guiner-Lenné camera</i>	9
3.2.2. <i>Ontlaten in ovens en oliebaden</i>	10
3.2.3. <i>Differential Scanning Calorimetry (DSC)</i>	11
3.3. Karakterisering	11
3.3.1. <i>Röntgendiffractiemetingen (XRD)</i>	11
3.3.2. <i>Lichtmicroscopie (LMA)</i>	12
3.3.3. <i>Electron Probe Micro Analysis (EPMA)</i>	12

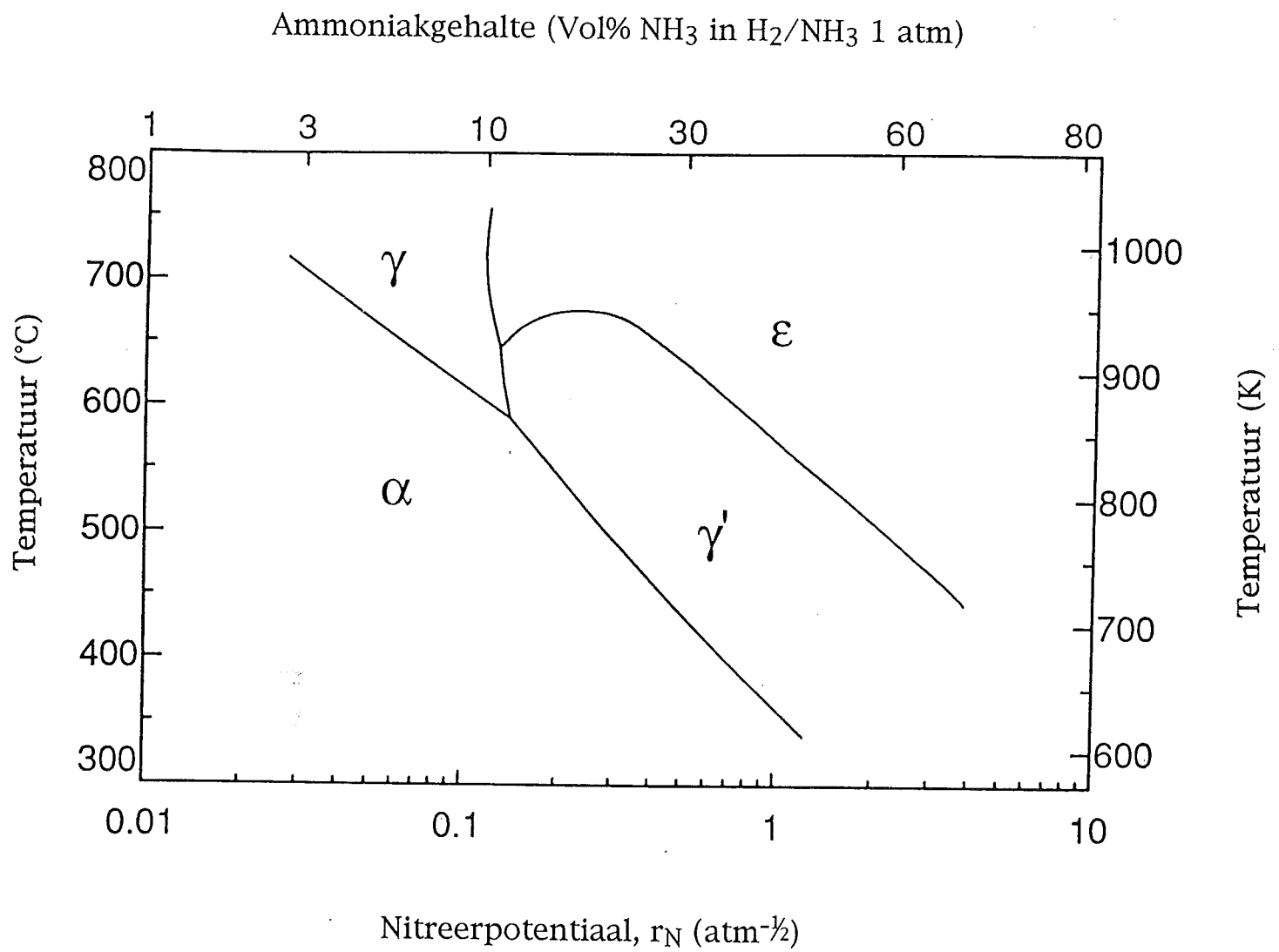
4. RESULTATEN	13
4.1. Synthetisering van homogene ijzernitride folies	13
4.1.1. Poreuze ijzerfolies	13
4.1.2. γ' -Fe ₄ N _{1-x} - folie	14
4.1.2.a. Bepaling stikstofgehalte in γ' -Fe ₄ N _{1-x}	14
4.1.3. ϵ -Fe ₂ N _{1-z} - folie ($z \geq 0,5$)	15
4.1.3.a. Opvallende resultaten	16
4.1.3.b. Opsplitsing van ϵ -Fe ₂ N _{1-z} - reflecties	17
4.1.3.c. EPMA - metingen	18
4.2. Ontlaten van γ' -Fe ₄ N _{1-x} - folies	18
4.2.1. Ontlaten in ovens en oliebaden	18
4.2.2. DSC - metingen	20
5. DISCUSSIE	22
5.1. Synthetisering van ϵ -Fe ₂ N _{1-z} - folie ($z \geq 0,5$)	22
5.1.1. Long Range Order (LRO) in ϵ -Fe ₂ N _{1-z}	23
5.2. Ontlaten van γ' -Fe ₄ N _{1-x} - folies	24
5.2.1. Precipitatie van ϵ -Fe ₂ N _{1-z} in γ' -Fe ₄ N _{1-x}	24
5.2.2. Precipitatie van α -Fe[N] en α'' -Fe ₁₆ N ₂ en verrijking aan stikstof in γ' -Fe ₄ N _{1-x}	25
5.2.3. Stikstofgehalten van ϵ -Fe ₂ N _{1-z} in γ' -Fe ₄ N _{1-x}	25
6. CONCLUSIES	27
7. AANBEVELINGEN VOOR VERDER ONDERZOEK	28
8. DANKWOORD	29
LITERATUUR	30
APPENDIX	31

1. INLEIDING

Nitreren van staal wordt in de praktijk op steeds grotere schaal toegepast, omdat de oppervlakte-eigenschappen van staal door deze behandeling in gunstige zin beïnvloed kunnen worden. Zo verbetert de weerstand tegen spanningscorrosie, vermoeiing en slijtage (Source book on Nitriding, 1977). Deze eigenschappen van het staal worden in belangrijke mate bepaald door de structuur van de gevormde nitridelaag. Om in staat te zijn oppervlakte-eigenschappen te optimaliseren is kennis van het ijzerstikstoffasendiagram en het precipitatiegedrag van de aangebrachte nitridelagen van groot belang.

De nitreerbehandeling vindt plaats bij temperaturen boven 773 K in een stikstofhoudende omgeving. Na deze behandeling vindt afkoeling plaats van de behandelingstemperatuur tot ongeveer 290 K of volgens warmtebehandelingen. Met behulp van het ijzerstikstoffasendiagram kan dan in principe worden voorspeld of er hierbij een drijvende kracht bestaat voor precipitatie in de ijzerstikstoffasen. Dit fasendiagram is echter bij temperaturen beneden 573 K niet bekend: er zijn aanwijzingen gevonden dat γ' -Fe₄N_{1-x} bij temperaturen beneden 440 K transformeerd tot ϵ -Fe₂N_{1-z} - folie met ongeveer 20 at% N en dat in het temperatuurgebied beneden ongeveer 455 K α'' -Fe₁₆N₂ gevormd wordt (Kiers, 1994).

Het bestuderen van het ontlaatgedrag van ijzerstikstoffasen in dit temperatuurgebied kan informatie geven over het ijzerstikstoffasendiagram. Het ontlaatgedrag is het eenvoudigst ter interpreteren wanneer uitgegaan wordt van een homogene fase. In dit afstudeerverslag zal de synthese van homogeen γ' -Fe₄N_{1-x} - folie en eenfasig ϵ -Fe₂N_{1-z} - folie met minder dan 20 at% N besproken worden. Vervolgens komt het ontlaatgedrag van homogeen γ' -Fe₄N_{1-x} - folie in het temperatuurgebied 403 - 523 K aan bod.



Figuur 1. Lehrerdiagram met evenwichtsnitreerpotentiaal, r_N , (1 atm = 102 kPa).
Uit (Lehrer, 1930), aangepast door (Mittemeijer en Slycke, 1994).

2. THEORIE

2.1. Nitreren van ijzer in ammoniak/waterstofgasmengsels

Het oplosreactie-evenwicht van N in α -Fe ten gevolge van ammoniakontleding aan het oppervlak kan worden geschreven als:



waarin $[\text{N}]_{\alpha\text{-Fe}}$ stikstof opgelost in het ijzerrooster voorstelt. De activiteit van de opgeloste stikstof in ferriet, a_{N} , volgt dan uit:

$$a_{\text{N}} = K \cdot \frac{f_{\text{NH}_3}}{f_{\text{H}_2}^{3/2}}, \quad (2a)$$

waarin f_i de fugaciteit van gas i voorstelt en K de evenwichtsconstante van evenwicht (1).

Wanneer de partiaaldrukken p_i , van de gassen en de stikstofconcentratie c_{N} , in plaats van de fugaciteiten respectievelijk de activiteit worden toegepast, volgt:

$$c_{\text{N}} = K' \cdot \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}^{3/2}}, \quad (2b)$$

waarin K' de effectieve evenwichtsconstante is waarin de activiteits- en fugaciteitscoëfficiënten zijn opgenomen. Het quotiënt $p_{\text{NH}_3} / p_{\text{H}_2}^{3/2}$ wordt de nitreerpotentiaal r_{N} , genoemd. Voor kleine concentraties en partiaaldrukken kunnen de activiteits- en fugaciteitscoëfficiënten constant worden verondersteld, zodat de nitreerpotentiaal rechtevenredig is met de evenwichtsstikstofconcentratie in het ijzer bij een bepaalde temperatuur. Dit is geldig zolang de evenwichtsstikstofconcentratie kleiner is dan de maximale oplosbaarheid van stikstof in α -ijzer. Wanneer de nitreerpotentiaal dan nog groter wordt gemaakt, ontstaan afhankelijk van de temperatuur, γ -Fe[N] en de ijzernitrides als γ '-Fe₄N_{1-x} en ϵ -Fe₂N_{1-z}, waarvoor de activiteitscoëfficiënten een functie van het stikstofgehalte zijn. Het Lehrerdigram (fig. 1) toont welke ijzerstikstoffasen gevormd kunnen worden voor verschillende combinaties van nitreerpotentiaal en nitreertemperatuur. Het verband tussen het gehalte stikstof in de gevormde ijzer-stikstoffase en de opgelegde nitreerpotentiaal wordt beschreven door de stikstofabsorptie-isothermen voor die ijzer-stikstoffase. Recentelijk zijn deze stikstofabsorptie-isothermen beschreven met thermodynamische modellen (Kooi et al., 1995a), (Somers et al, 1995).

2.2. Dissociatie van ammoniak aan een ijzeroppervlak

In ammoniakgas heerst bij temperaturen boven 464 K een thermodynamische, drijvende kracht voor het ontleden tot stikstof- en waterstofgas volgens



Deze thermische dissociatie van ammoniak in de gasfase verloopt langzaam bij temperaturen beneden 873 K. Een ijzeroppervlak heeft bij een druk van 10^5 Pa een katalytische werking op de dissociatie van ammoniak volgens (Grabke, 1968)



De reactie-evenwichten (4b), (4c) en (4d) worden bepaald door het evenwicht van de reacties



zodat de dissociatie van ammoniak kan worden gestuurd met het waterstofgasgehalte in het gasmengsel.

De geadsorbeerde stikstof aan het ijzeroppervlak kan in het ijzer ingebouwd worden volgens



of combineren



en vervolgens desorberen

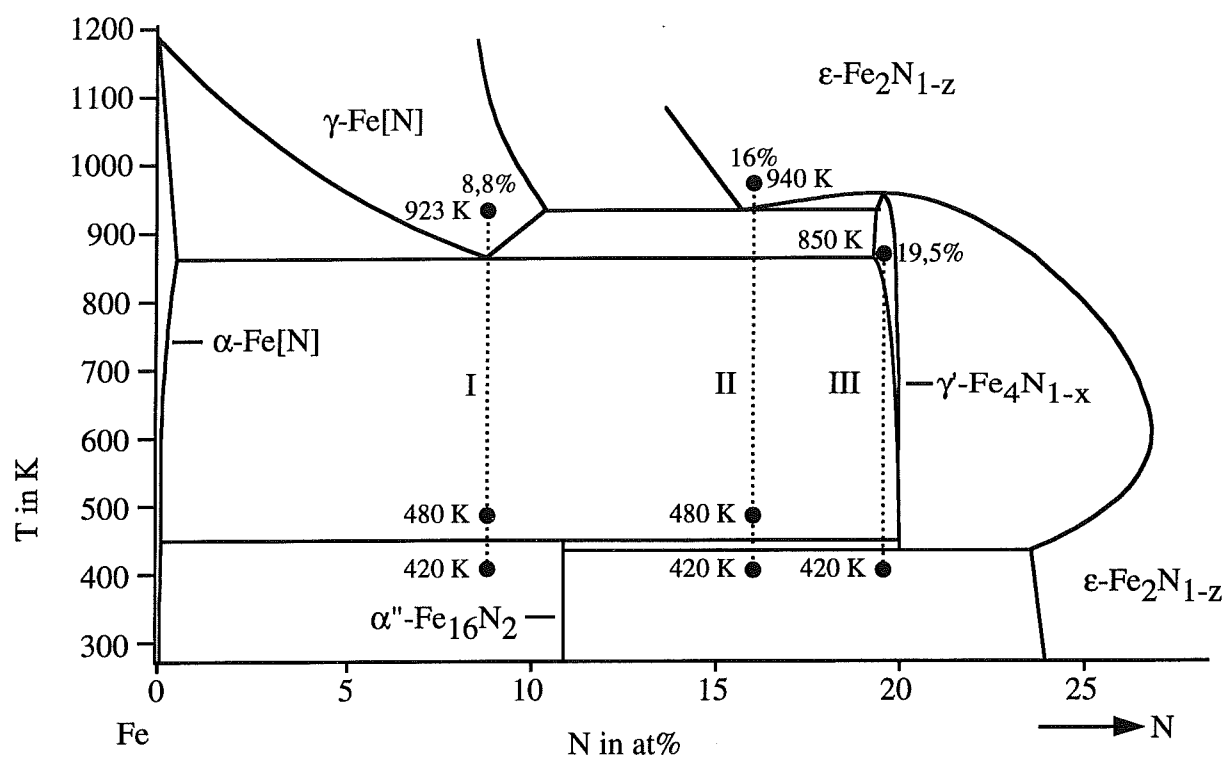


Wanneer de snelheid van (7) zeer veel groter is dan de snelheid van (6), werkt het ijzeroppervlak slechts als katalysator voor de ontleding van ammoniakgas tot stikstofgas en waterstofgas en zal het onderliggende ijzer nauwelijks genitreerd worden. Echter wanneer (6) veel sneller verloopt dan (7) is een evenwichtssituatie te bereiken tussen de opgelegde nitreer-potentiaal aan het oppervlak en het corresponderende stikstofgehalte in de ijzer-stikstoffase (zoals beschreven door de stikstofabsorptie-isothermen). Slechts als de snelheid van (7) niet te verwaarloosd kan worden ten opzichte van die van (6), kan aan het oppervlak een stationaire toestand bereikt worden.

2.3. Poriëvorming in ijzerstikstoffasen

Een evenwichtstoestand van ijzerstikstoffasen kan niet worden bereikt met zuiver stikstofgas bij een druk van 10^5 Pa, omdat de vereiste evenwichtspartiaaldruk van stikstofgas enige GPa bedraagt. Daarentegen zijn ammoniak/waterstofgasmengsels bij een druk van 10^5 Pa wel geschikt om een evenwichtstoestand met ijzer-stikstoffasen te bewerkstelligen, vanwege de hoge schijnbare stikstofpartiaaldruk van een ammoniak/waterstofgasmengsel en het grote gebied waarover deze schijnbare stikstofpartiaaldruk gevarieerd kan worden. Voor het bepalen van het ijzerstikstoffasendiagram zijn ammoniak/waterstof-gasmengsels toegepast voor de synthetisering van de ijzerstikstoffasen. Dientengevolge is het ijzerstikstoffasendiagram niet geldig voor de zuivere componenten ijzer en stikstofgas bij een druk van 10^5 Pa, maar varieert de evenwichts-stikstofpartiaaldruk langs de stikstofconcentratie- en de temperatuuras. In feite is het ijzerstikstoffasendiagram een quasi-binair Fe-NH₃-H₂ diagram. Bij een druk van 10^5 Pa daalt de vrije enthalpie van de ijzerstikstoffasen wanneer zij ontleden in ijzer en stikstofgas. Er is zodoende bij een druk van 10^5 Pa een drijvende kracht voor de vorming van stikstofgas in een ijzerstikstoffaser daar waar de schijnbare stikstofdruk niet wordt opgelegd (door een ammoniak/waterstofgasmengsel). Omdat de evenwichtspartiaaldruk van stikstof met ijzerstikstoffasen enige GPa bedraagt, kan de stikstofdruk in ijzerstikstoffasen plaatselijk zeer hoog oplopen. De kans dat dit gebeurt, wordt bepaald door de activeringsenergie voor diffusie van stikstof in de ijzerstikstoffasen. Bij temperaturen boven ongeveer 500 K is deze activeringsenergie voldoende laag en treedt er zodoende poriëvorming op. De druk in ijzerstikstoffasen loopt plaatselijk zo hoog op dat er holtes (poriën), gevuld met stikstofgas onder hoge druk, in het ijzerrooster ontstaan. De poriën worden het eerst op energetisch gunstige plaatsen gevormd, zoals langs korrelgrenzen (Mittemeijer et al., 1983).

Ook de nitreerpotentiaal speelt in combinatie met de nitreertemperatuur een belangrijke rol bij de poriëvorming. De drijvende kracht voor poriëvorming neemt niet alleen toe met temperatuur maar ook met het stikstofgehalte. De combinatie van nitreertemperatuur en nitreerpotentiaal bepaalt de structuur van de ijzerstikstoffase(n) en ook het stikstofgehalte in die fase. De stikstofactiviteit in de bulk van het materiaal is altijd lager dan de aan de buitenzijde opgelegde, overeenkomstige nitreerpotentiaal, vanwege de voortdurende competitie tussen de adsorptie van stikstof aan het buitenoppervlak (4) en de desorptie van stikstof (7) aan het porieoppervlak. Globaal neemt de stikstofactiviteit van buiten naar binnen continu af en kunnen er zodoende meerdere lagen ontstaan van ijzerstikstoffasen met van buiten naar binnen een afnemend stikstofgehalte. De poriëgrootte en -verdeling is afhankelijk van de ijzerstikstoffase waarin poriën gevormd worden, de samenstelling en de temperatuur; hier wordt verder niet op ingegaan.



Figuur 2. IJzerstikstoffasediagram voorgesteld door (Kiers, 1994) met drie voorgestelde ontlaattoeven ter verificatie van dit fasediagram.

2.4. Nitreren bij temperaturen beneden 464 K

De thermodynamisch drijvende kracht, $-\Delta_f G_{\text{NH}_3(g)}^\ominus$, voor het splitsen van NH_3 in zijn elementen volgens (3) kan geschreven worden als

$$-2\Delta_f G_{\text{NH}_3(g)}^\ominus = -2\Delta_f H_{\text{NH}_3(g)}^\ominus - T \cdot (S_{\text{N}_{2(g)}}^\ominus + 3S_{\text{H}_{2(g)}}^\ominus - 2S_{\text{NH}_3(g)}^\ominus) \quad (8)$$

waarbij de waarden voor $\Delta_f H_{\text{NH}_3(g)}^\ominus$, de vormingsenthalpie van ammoniakgas, en $S_i^\ominus$, de entropie van gas i (zie tabel 1). Uit (8) volgt dat de drijvende kracht beneden 464 K bij een druk van 10^5 Pa negatief wordt. Daarom kan bij temperaturen beneden 464 K niet genitreerd worden in ammoniakgas.

Tabel 1. Vormingsenthalpie bij 298 K en 10^5 Pa, $\Delta_f H^\ominus$, en entropie, $S^\ominus$, van $\text{N}_{2(g)}$, $\text{H}_{2(g)}$ en $\text{NH}_{3(g)}$. Uit (Atkins, 1987).

gas	$\Delta_f H^\ominus$ kJ/mol	$S^\ominus$ J/(mol·K)
N_2	0	191,61
H_2	0	130,684
NH_3	-46,11	192,45

2.5. Het ijzerstikstoffasendiagram in het temperatuurgebied 290 - 620 K

In de literatuurscriptie van (Kiers, 1994) werd een aantal ontlaatproeven met homogene ijzerstikstoffolies voorgesteld om het daar voorgestelde ijzerstikstoffasendiagram te verifiëren in het temperatuurgebied van 290 tot 620 K (fig. 2). De homogene folies met de samenstelling zoals gegeven door de stippen aan het bovenuiteinde van de stippellijnen worden gemaakt door te nitreren bij de aangegeven temperatuur en daarna snel af te schrikken. Vervolgens worden de folies ontlaten bij lagere temperaturen gegeven door stippen op dezelfde lijn. Het tweefasengebied waarin ontlaten wordt, stellen de twee ijzerstikstoffasen voor die zullen ontstaan tijdens het ontlaten wanneer het voorgestelde fasendiagram juist is. Via de hefboomregel kan worden bepaald hoe groot de verhouding is tussen de hoeveelheden van de twee fasen die ontstaan (er wordt verondersteld dat het aantal stikstof- en ijzeratomen in een folie constant blijft).

2.5.1. Ontlaatgedrag van $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$

Verwacht wordt dat als $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ niet voorkomt in het ijzerstikstoffasendiagram bij de temperatuur waarbij $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ ontlaten wordt, er tijdens deze gloeibehandeling:

- precipitatie optreedt van zowel α -Fe[N] (of α'' -Fe₁₆N₂) als ϵ -Fe₂N_{1-z} waarbij er vier keer minder α -Fe[N] (of twee keer minder α'' -Fe₁₆N₂) dan ϵ -Fe₂N_{1-z} precipiteert, wanneer het stikstofgehalte van de ϵ -Fe₂N_{1-z} precipitaten 25 at% N is.

Wanneer γ -Fe₄N_{1-x} wel voorkomt in het ijzerstikstoffasendiagram bij de temperatuur waarbij γ -Fe₄N_{1-x} ontlaten wordt, zal tijdens deze gloeibehandeling:

- γ -Fe₄N_{1-x} beter ordenen onder precipitatie van α -Fe[N] (of α'' -Fe₁₆N₂) en beneden temperaturen van 503 K een stikstofgehalte hebben tussen 19,995 en maximaal 20,000 at%.

2.6. Ontlaten

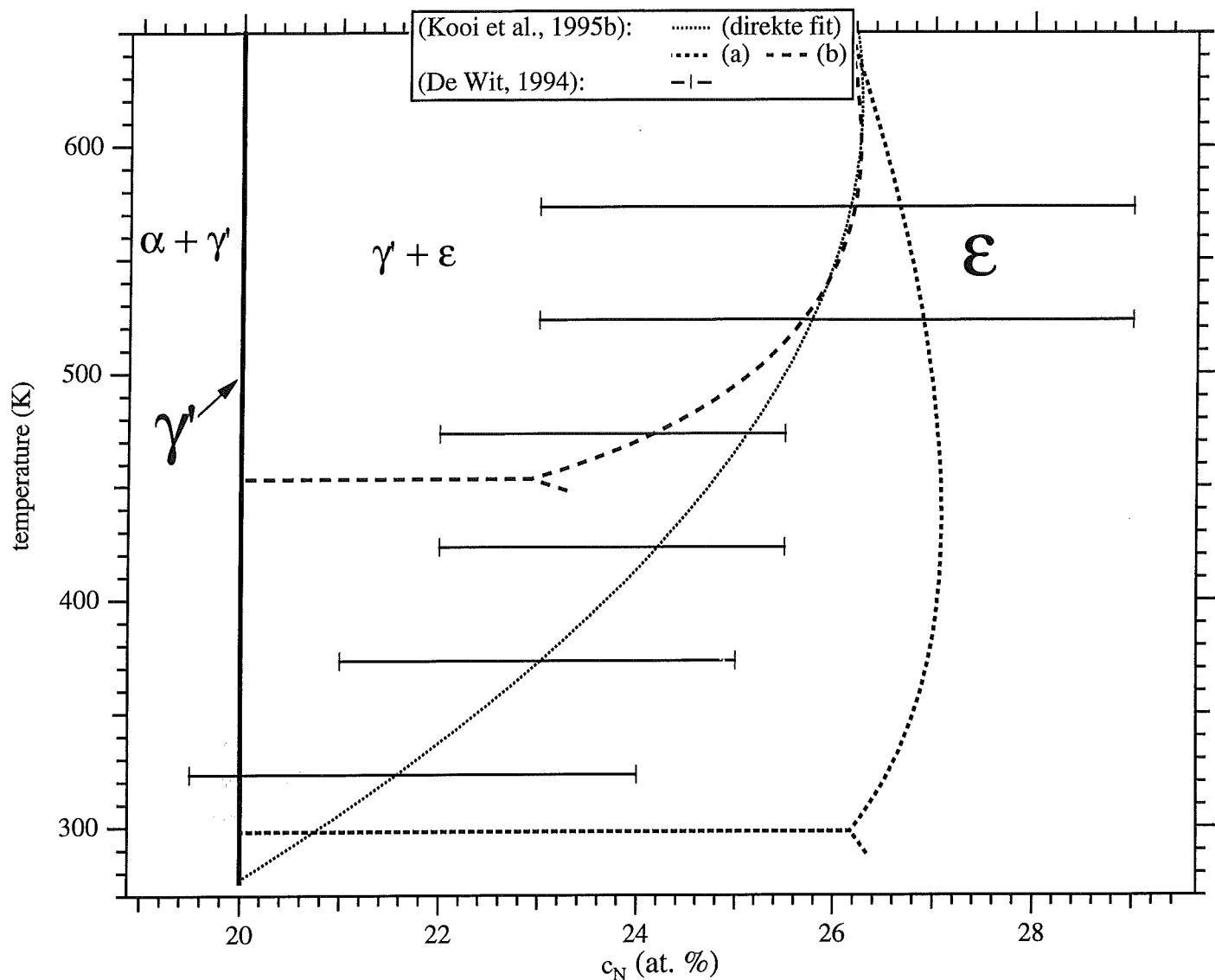
2.6.1. Uitgangsmateriaal

Een ontlaattoef is het gemakkelijkst te interpreteren, wanneer het preparaat dat ontlaten wordt, eenfasig is en een uniforme stikstofverdeling heeft. Als zo'n preparaat volledig of gedeeltelijk is omgezet in een andere fase, kan de conclusie getrokken worden, dat die andere fase een lagere vrije enthalpie heeft dan de oorspronkelijke fase bij die temperatuur. Het is echter mogelijk, dat er een fase bestaat met een nog lagere vrije enthalpie. Deze is dan niet ontstaan doordat de activeringsenthalpie te groot is (kiemprobleem) of vanwege zeer langzame groei (diffusieprobleem). Zoals boven uiteengezet zijn in het ijzer-stikstof systeem bij een druk van 10⁵ Pa α -Fe[N] en N_{2,(g)} thermodynamisch altijd de meest gunstige fasen.

2.6.2. Ontlaatduur

Wanneer de ontlaattijd voldoende is om de fase(n) die bij de ontlaattertemperatuur welke voor het betreffende stikstofgehalte in de ijzerstikstoffase thermodynamisch de meest gunstige is (zijn), te laten kiemen en groeien, zal het preparaat (gedeeltelijk) zijn omgezet in die fase(n). De snelheid waarmee de nieuwe fase(n) in de oorspronkelijke fase kiemt en groeit is bepalend voor de mate waarin de fasetransformatie na een zekere ontlaatduur gevorderd is. Deze processen worden in belangrijke mate bepaald door de misfit tussen de verschillende kristalroosters respectievelijk de diffusie van stikstof in ijzer. De diffusiecoëfficiënt van stikstof in ijzerstikstoffase is in het algemeen klein zijn wanneer het kristalrooster van de oorspronkelijke ijzerstikstoffase dichtst gepakt en sterk geordend is. Dit houdt in dat het ontlaten van γ -Fe₄N_{1-x} met een kubisch vlakkengecentreerde kristalstructuur en een smal existentiegebied langzaam zal plaatsvinden. De effectieve diffusiecoëfficiënt van stikstof in γ -Fe₄N_{1-x} is bij een temperatuur van 400 K typisch 5·10⁻²² m²/s (Somers en Mittemeijer, 1995) zodat een stikstofatoom zich na een maand ongeveer 35 nm¹ heeft verplaatst.

¹ De diffusie-afstand wordt hier geschat met $\sqrt{D \cdot t}$.



Figuur 3. Gedeelte uit het ijzerstikstoffasendiagram met de minimale oplosbaarheid van stikstof in $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$

* volgens (De Wit, 1994) en

* volgens beschrijvingen van (Kooi et al., 1995b) geëxtrapoleerd naar lage temperatuur:

Direkte fit door experimentele data voor de $(\gamma' + \epsilon)/\epsilon$ - fasegrens:

$$y_{N,\epsilon}/(1+y_{N,\epsilon}) = 5,758 \cdot 10^{-2} + 6,621 \cdot 10^{-4} \cdot T - 5,345 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

beschrijving (a): $\ln r_{N,\gamma/\epsilon} = -9,63 + \sqrt{60,536/T - 56,85}$

beschrijving (b): $\ln r_{N,\gamma/\epsilon} = -(2150/T)^2 + 18,708/T - 21,46$

met voor $(0,26 < y_{N,\epsilon} < 0,37)$:

$$\ln(r_{N,\gamma/\epsilon}/r_{N,\epsilon}^0) = -3,84 - 30,76 \cdot y_{N,\epsilon} + 82,87 \cdot (y_{N,\epsilon})^2$$

voor $(0,16 < y_{N,\epsilon} < 0,26)$:

$$\ln(r_{N,\gamma/\epsilon}/r_{N,\epsilon}^0) = -8,61 + 5,03 \cdot y_{N,\epsilon} + 15,60 \cdot (y_{N,\epsilon})^2$$

en $\ln r_{N,\epsilon}^0 = -4,91 + 3,59 \cdot 10^3/T$

$$c_N = y_{N,\epsilon}/(1 + y_{N,\epsilon}) \cdot 100\% \quad (c_N \text{ in at\% N})$$

2.6.3. Oxidatieproblemen

Wanneer $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ oxideert, zullen de ijzeratomen in de oppervlaktelaag zich binden met zuurstofatomen. De daardoor 'vrijgekomen' stikstofatomen diffunderen hierbij naar het inwendige van het preparaat, omdat de desorptiereactie (7) bij relatief lage temperatuur traag verloopt. Aangezien de stikstofdifusie in $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ langzaam plaatsvindt, zal net onder de oxidelaag de stikstofconcentratie toenemen. De oplosbaarheid van stikstof in $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ is kleiner dan 20 at% N. Dientengevolge zal $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ plaatselijk transformeren tot het stikstofrijkere $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$. De laagdikte van het $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ is ongeveer 2,3 keer² zo groot als de laagdikte van het oxide.

2.6.4. Ontlaatexperimenten tijdens Ne^+ -bombardement

Wanneer $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ wordt ontlaten onder een voortdurend ionenbombardement, kan de mobiliteit van atomen in het $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ (zie §2.6.1.) worden verhoogd (De Wit, 1994). Aan een $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ - laag op ferriet (totale dikte 0,45 μm) op een Si (111) kristal werden de volgende experimenten uitgevoerd. De $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ - laag werd beschoten met 1 MeV Ne^+ -ionen met een dosis variërend van 1,5 tot $5 \cdot 10^{16}$ Ne^+/cm^2 . Statistisch gezien is een dergelijke dosis voldoende om elk atoom minimaal één keer te verplaatsen; de energie is zodanig dat het grootste deel van de neonionen tot stilstand komt in het siliciumsubstraat. De $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ -laag wordt tijdens het bombardement op verschillende temperaturen tussen 323 K en 573 K gehouden. Gecostateerd werd dat bij deze temperaturen de laag gedeeltelijk tot $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ transformeert. Met XRD werd vervolgens de samenstelling van het gevormde $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ bepaald. De piekbreedte op halve hoogte van de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ - piek werd omgerekend tot een gebied van stikstofgehaltes. In figuur 3 zijn de zo gevonden stikstofconcentratieintervallen in $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ uitgezet tegen de temperaturen waarbij de experimenten werden uitgevoerd. De Wit trok hieruit de conclusie dat $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ thermodynamisch minder stabiel is dan $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ bij temperaturen beneden 523 K. In figuur 3 zijn tevens de geëxtrapoleerde minimale oplosbaarheidslijnen van stikstof in $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ (Kooi et al., 1995b) opgenomen.

² $V_{\text{Fe}}^{\text{ox}} = 0,0247 \text{ nm}^3$ (Pearson, 1958) en $V_{\text{Fe}}^{\text{e}} = 0,0141 \text{ nm}^3$ (Firrao et al., 1979), waarbij V_{Fe}^i het eenheidscelvolume van fase i gedeeld door het aantal ijzeratomen per eenheidscel voorstelt. Wanneer aangenomen wordt dat het gevormde $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ 25 at% N bevat en $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ 20 at% N, dan is de laagdikte van $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ ongeveer 2,3 keer zo groot als de laagdikte van het oxide.

3. EXPERIMENTEEL

3.1. Preparaatbereiding

3.1.1. Uitgangsmateriaal

Voor de bereiding van poreus folie werd uitgegaan van ijzerfolie van 50 μm dikte dat werd gemaakt uit 300 μm dik NATLAB-ijzer. De samenstelling van dit ijzer is 27 ppm C, 138 ppm N, 111 ppm O, 15 ppm S, <10 ppm Al, <10 ppm Ti, 20 ppm Cr, 6 ppm Mn, 77 ppm Ni, 10 ppm V, 87 ppm W en de rest Fe. De diktereductie werd bereikt door:

- 1 $\frac{1}{2}$ uur spanningsarm gloeien bij 923 K in roestvaststalen zak, gespoeld met stikstofgas
- Oxidehuid wegbeitsen in 50 vol% HCl bij 323 - 333 K
- Walsen tot 140 μm dikte
- Preparaten in de gewenste vorm knippen en gaatjes boren (voor ophangen in de oven)
- 1 $\frac{1}{2}$ uur spanningsarm gloeien bij 923 K
- Ongeveer 6 minuten³ dunetsen in Kawamura (Kawamura, 1960) oplossing (80 vol% H₂O₂, 5 vol% HF en 15 vol% H₂O) totdat het folie 50 μm dik is.

3.1.2. Nitreerovens

3.1.2.a. Thermobalans

Teneinde de massaverandering van een folie te kunnen volgen tijdens het nitreren, werd een thermobalans (NETZSCH TG 439) gebruikt. Deze balans bestaat uit twee verticale, roestvaststalen buizen waardoor het nitreergas omhoog stroomt en waarin respectievelijk het te nitreren folie en een referentiefolie hangen. Het folie werd met een kwartsdraadje aan een platina draad gehangen. Als referentiefolie werd een nikkelfolie met ongeveer dezelfde massa gebruikt. Door de massaverandering tussen beide folies te meten, wordt gecorrigeerd voor gewichtsveranderingen die het gevolg zijn van een verandering in de opwaartse kracht op het folie door fluctuaties in de gasstroom en veranderingen van de gasdichtheid met de temperatuur (buoyancy). Nadat beide folies in de balans waren gehangen, werden de buizen 15 minuten gespoeld met het nitreergas van de gewenste samenstelling alvorens op te warmen tot de nitreertemperatuur. Het folie werd uit de oven genomen nadat de balans was afgekoeld tot beneden 323 K.

³ Sterk afhankelijk van de preciese samenstelling van de Kawamura oplossing. Aan te raden is regelmatig de dikte te controleren met behulp van een analytische balans omdat een schroefmicrometer alleen de dikste maat geeft en het preparaat kan beschadigen. Vlak na de Kawamura behandeling dient het preparaat heel kort in 100% H₂O gedoopt te worden en direkt daarna in 100% ethanol om vorming van hydroxides (roest) te voorkomen

3.1.2.b. Verticale buisovens

De gebruikte verticale buisovens (in harderij (Ton Gommers) en in warmtebehandelingslaboratorium (Nico Geerlofs)) hebben ieder een verticaal opgestelde kwartsbuis waarin het nitreergas omlaag stroomt langs het te nitreren folie. Het folie hangt aan een lange kwartshaak. De ovens hebben een sluis aan de bovenzijde van de buis zodat de buis kan worden voorverwarmd en voorgespoeld zonder folie. Het te nitreren folie wordt eerst in de sluis gehangen en 15 minuten gespoeld met het nitreergas van de gewenste samenstelling. Dan wordt de verbinding van de sluis met de oven geopend en wordt het folie in de voorverwarmde buis gelaten. De behandeling werd beëindigd door het folie in 'brine' (water met 100 g/l keukenzout) te laten vallen (afschrikken) of het folie weer in de sluis te trekken.

Het gebruikte nitreergas bestond uit een ammoniak- en waterstofgasmengsel. Het ammoniakgas was 99,96 vol% zuiver en werd voor het nitreren gedroogd met NaOH bij 298 K. Het waterstofgas was 99,995 vol% zuiver en werd voor het nitreren ontdaan van zuurstof met BASF katalysator R 3-11 bij 358 K. De samenstelling van het nitreergas werd geregeld met Brooks mass-flow controllers met een absolute fout ter grote van 1% van de volle schaal. De meeste proeven werden uitgevoerd met ammoniak-controller op ongeveer 25% van de volle schaal en de waterstof-controller op ongeveer 75% van de volle schaal.

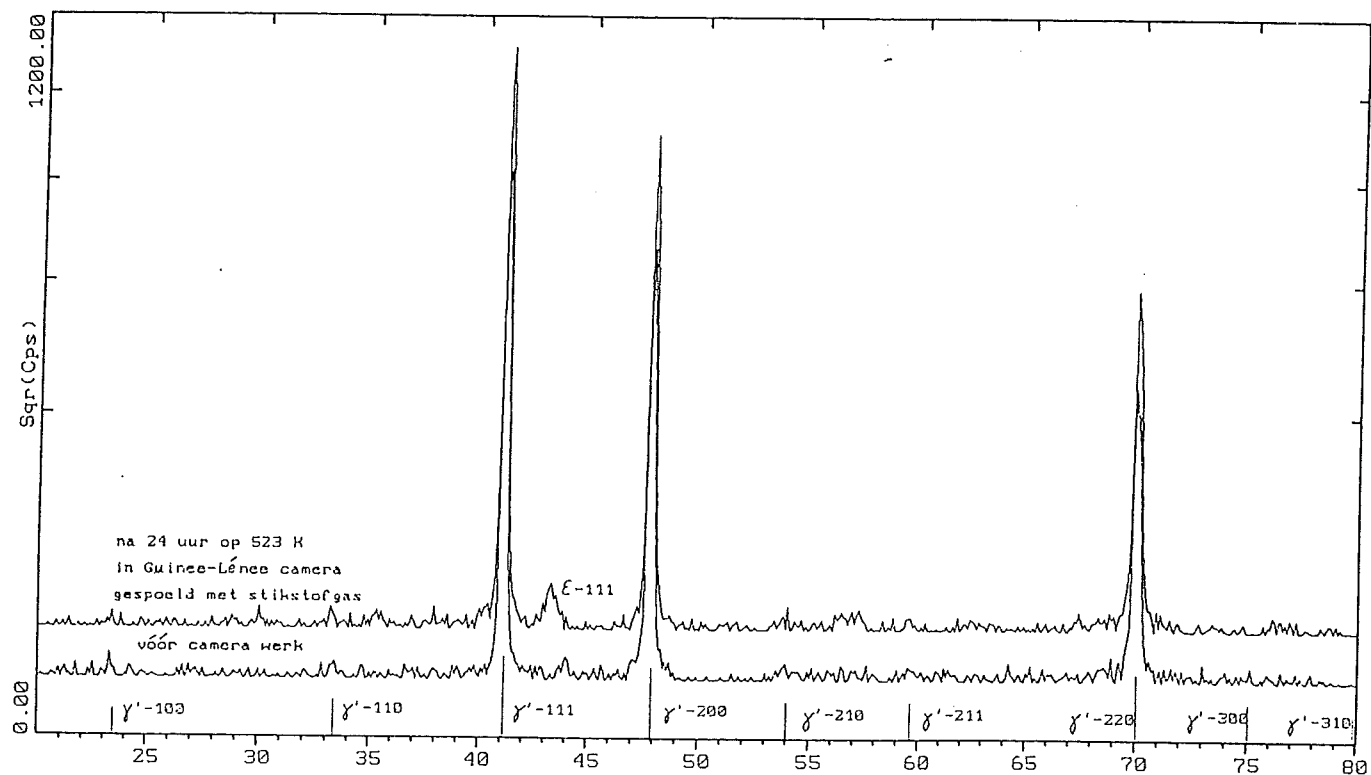
3.2. Ontlaatproeven

Met γ' -Fe₄N_{1-x} – folie (zonder merkbare chroomvervuiling) afkomstig van L. Maldziński (University of Technology, Poznan, Polen) en γ' -Fe₄N_{1-x} – folie van eigen makelij zijn ontlaatproeven uitgevoerd in het temperatuurgebied van 403 tot 523 K.

3.2.1. Ontlaten in Guinier-Lenné Camera

Met een Guinier-Lenné (Enraf Nonius) hoge temperatuurcamera kunnen diffractie-opnamen gemaakt worden van een preparaat terwijl de temperatuur veranderd wordt. Het preparaat mag niet te dik zijn omdat in deze camera de bundel door het preparaat heen moet (transmissie). Daarom wordt eerst een opname gemaakt bij kamertemperatuur. Als testpreparaat wordt γ' -Fe₄N_{1-x} – folie van L. Maldziński gebruikt. Als een röntgenbuis met koperanode gebruikt wordt, blijkt, bij een juiste belichtingstijd, de film grijs te worden zonder enig contrast. De Cu-K_{α1} straling gebruikt voor deze proefmeting is derhalve niet geschikt voor een preparaat met een dikte van 50 μm. Dit is voornamelijk te wijten aan de absorptie van Cu-K_{α1} door ijzeratomen waardoor de indringdiepte⁴ klein is (effectief 4,5 μm) en de extra achtergrond die wordt gegenereerd door fluorescentie (er kan in een dergelijke camera geen monochromator worden toegepast). Dit probleem kan verholpen worden door een dunner folie te gebruiken of

⁴ De effectieve indringdiepte is de diepte in het folie waar de intensiteit tot 37% gereduceerd is.



Figuur 4. XRD (Cu- $K_{\alpha 1,2}$) aan γ' -Fe₄N_{1-x} - folie afkomstig van L. Maldziński. Oxidatie kon niet worden aangetoond na proef bij 523 K in Guiner-Lenné camera.

een röntgenstraling toe te passen met lagere absorptiecoëfficiënt voor ijzer, zoals $\text{Co-K}_{\alpha 1}$ - straling (effectieve indringdiepte 21 μm).

Een ander probleem is oxidevorming op het preparaat wanneer dit verwarmd wordt. De camera werd daartoe gespoeld met stikstofgas dat de zuurstof uit de camera moet verdrijven. Ter controle of het spoelen met stikstofgas afdoende is om oxidatie te voorkomen bij 523 K werd de camera met preparaat 5 minuten vacuüm gepompt, 65 uur gespoeld met stikstofgas bij kamertemperatuur en onder voortdurend spoelen werd het preparaat vervolgens 24 uur op een temperatuur van 523 K gehouden. Na afkoelen werd het preparaat met XRD onderzocht in een diffractometer. De aanwezigheid van ijzeroxiden kon niet worden aangetoond, figuur 4. Het spoelen met stikstofgas is onder de gekozen temperaturomstandigheden voldoende om oxidatie voorkomen.

Er zijn verder geen metingen met de Guinier-Lenné camera uitgevoerd, omdat een folie dunner dan 50 μm niet voor handen is en $\text{Co-K}_{\alpha 1}$ - straling waarschijnlijk niet voldoende verbetering geeft.

3.2.2. Ontlaten in ovens en oliebaden

Verschillende ontlaatproeven zijn verricht aan γ' - $\text{Fe}_4\text{N}_{1-x}$ - folie van L. Maldziński en aan γ' - $\text{Fe}_4\text{N}_{1-x}$ - folie van eigen makelij ('folie 1' en 'folie 2'). De preciese samenstelling van het Fe-uitgangsmateriaal voor het folie van Maldziński is onbekend. De folies werden onderzocht met XRD waarbij in het bijzonder naar de ϵ - $\text{Fe}_2\text{N}_{1-z}$ - {111} piek gekeken werd, ter bepaling van het stikstofgehalte in deze fase (zie appendix). Het stikstofgehalte in γ' - $\text{Fe}_4\text{N}_{1-x}$ werd bepaald met methode II uit de appendix. Van de drie verschillende uitgangsmaterialen is ook aan niet-ontlaten folie XRD-onderzoek gedaan.

De eerste ontlaatproeven werden uitgevoerd in een siliconenoliebad, waarbij het proefstukje omwikkeld was met aluminiumfolie (bij 403 en 423 K). De methode geeft echter oxidatieproblemen zodanig dat tussen de oxidelaag en het γ' - $\text{Fe}_4\text{N}_{1-x}$ een ϵ - $\text{Fe}_2\text{N}_{1-z}$ - laag ontstaat. Met XRD is ϵ - $\text{Fe}_2\text{N}_{1-z}$ ten gevolge van oxidatie niet te onderscheiden van ϵ - $\text{Fe}_2\text{N}_{1-z}$ als mogelijk ontlaatproduct in γ' - $\text{Fe}_4\text{N}_{1-x}$. Daarom zijn de overige proeven uitgevoerd met folies in een ampul. Na inbrengen van het folie werd de ampul gespoeld met argongas door eerst vacuüm te pompen tot ongeveer 10^4 Pa en vervolgens argongas (99.999 % zuiver) in te laten. Na drie keer spoelen werd er zoveel argon ingelaten, dat de druk in de ampul bij de ontlaattemperatuur ongeveer 10^5 Pa zou bedragen (volgens de ideale gaswet geldt bij constant volume $p_0 = p_{\text{ontlaat}} \cdot T_0 / T_{\text{ontlaat}}$, met p_0 de in te stellen druk bij de omgevingstemperatuur T_0 en p_{ontlaat} de gewenste druk (10^5 Pa) bij de ontlaattemperatuur, T_{ontlaat}). De folies in de ampullen werden vervolgens in droogstoven en ovens ontlaten. De temperatuur in zowel de ovens als de droogstoven is bekend tot op 2 K.

3.2.3. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Het doel van Differential Scanning Calorimetry (DSC) is warmte-effecten te meten aan een monster bij constante opwarmingssnelheid. Deze warmte-effecten worden veroorzaakt door (fase-) overgangen in het monster, dus de gegevens die worden verkregen met DSC-werk geven informatie over (fase-) overgangen in het monster.

Het monster werd in een meetkamer geplaatst die wordt opgewarmd met constante snelheid. Het vermogen dat nodig is om de opwarmingssnelheid constant te houden, wordt gemeten. Omdat slechts de warmtetoevoer naar het monster interessant is, moet de warmtetoevoer naar de kamer en het warmteverlies aan de omgeving afgetrokken worden van de totale vermogen. Hiertoe wordt tegelijkertijd een referentiemonster gemeten. Dit referentiemonster mag de te meten (fase-) overgangen niet vertonen, maar moet wel zo identiek mogelijk zijn aan het monster. Het meetsignaal van de DSC is het verschil tussen het vermogen dat benodigd is voor de monsterkamer en voor de referentiekamer.

DSC-werk (Perklin-Elmer DSC-7 power compensated type) werd verricht aan γ' -Fe₄N_{1-x} – folie afkomstig van L. Maldziński. Dit werk was bedoeld om de temperatuur en warmte-effecten bij faseovergangen in ijzernitriden in kaart te brengen. Alvorens te meten zijn calibratie (met indium en tin) en basislijncorrectie uitgevoerd zoals beschreven in de afstudeerscriptie van P. Tuinstra (P. Tuinstra, 1993).

De preparaten werden gescand in het temperatuurgebied van 303 K tot 823 K met een scansnelheid van 1 K/min.

3.3. Karakterisering

3.3.1. Röntgendiffractiemetingen (XRD)

Ter identificatie van de aanwezige fasen en ter bepaling van het stikstofgehalte in γ' -Fe₄N_{1-x} en ϵ -Fe₂N_{1-z} zijn röntgendiffractiemetingen (XRD) uitgevoerd met een Siemens D-500 goniometer. Twee configuraties werden gebruikt: (i) een diffractometer met een röntgenbuis met koperanode en een Johan-grafietkristalmonochromator in de gediffracteerde bundel zodat alleen (Cu-K_{α1,2}) doorgelaten wordt en (ii) een diffractometer voorzien van een röntgenbuis met een cobaltanode en een Johanson-germaniumkristalmonochromator in de opvallende bundel, zodat slechts (Co-K_{α1}) doorgelaten wordt. De telbuis van de laatstgenoemde diffractometer bevat een teldraad waarmee telkens een hoekgebied van 4° 2θ in één keer wordt gemeten.

De preparaten bestaan uit niet-vlakke folies, die met vacuümvet (Glisseal) op een silicium eenkristal plak met <510> oriëntatie (Wacker) worden geplakt, waarna het folie vlakgedrukt wordt. In een verstelbare houder werd de plak 'op het oog' op hoogte gebracht in het

focuseringspunt van de diffractometer.

Van alle preparaten werd een '2 θ -scan' gemaakt, waarbij de diffractiehoek gevarieerd werd van 20 tot 80° 2 θ voor (Cu-K $_{\alpha 1,2}$) en van 25 tot 100° 2 θ voor (Co-K $_{\alpha 1}$). De stapgrootte werd 0,05° 2 θ genomen en de teltijd was zodanig dat de hele meting ongeveer 16 uur duurde. In die tijdspanne werden ongeveer 10 volledige scans opgenomen die vervolgens opgeteld werden en de uiteindelijke scan vormen.

In een aantal gevallen werd een specifiek diffractielijnprofiel gemeten met een stapgrootte van 0,01° 2 θ . Alle metingen werden uitgevoerd zonder Ω - of ψ -kanteling.

De reflecties van alle ijzerstikstoffasen worden geïndiceerd aan de hand van de eenheidscel van het ijzerrooster. ϵ -Fe $_2$ N $_{1-z}$ maakt hierop een uitzondering: de gebruikte eenheidscel beschrijft ook een ordening van de stikstofatomen door een hexagonale eenheidscel met afmetingen $a' = a\sqrt{3}$ en $c' = c$ te kiezen, waarbij a en c de afmetingen van de hexagonaal dichtstgepakte eenheidscel van het ijzerrooster voorstellen (Jack, 1951).

Ter bepaling van de piekposities van twee overlappende pieken, werden de pieken beschreven met Pseudo-Voigt1 met behulp van het computerprogramma DIFFRAC AT (Siemens, 1993).

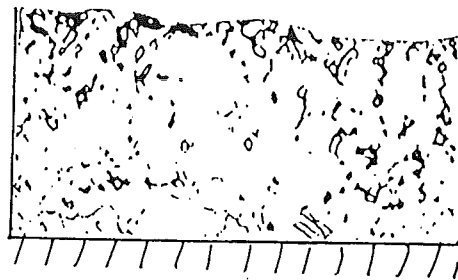
3.3.2. Lichtmicroscopie (LMA)

Bij het onderzoek naar de preparaatbereiding werd helder veld lichtmicroscopie toegepast ter karakterisering van de poriën en de laagdikte van ijzerstikstoffasen. Na polijsten met 1 μ m diamantpasta werden alle preparaten geëtst met Nital 0,5-2% (0,5-2 vol% HNO $_3$ in alcohol). De concentratie van de nital-oplossing was afhankelijk van de aan te etsen ijzerstikstoffasen. α -Fe werd bijvoorbeeld geëtst met Nital 0,5% en ϵ -Fe $_2$ N $_{1-z}$ met Nital 2%.

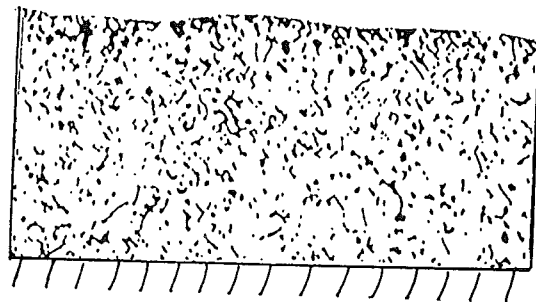
3.3.3. Electron Probe Micro Analysis (EPMA)

Electron Probe Micro Analysis (EPMA) met een Jeol JXA-733 werd toegepast om het concentratie-diepteprofiel van stikstof in een folie te meten. De geëxciteerde C-K $_{\alpha}$, N-K $_{\alpha}$, Fe-K $_{\alpha}$ en Cu-K $_{\alpha}$ intensiteiten werden gemeten en vergeleken met de intensiteiten afkomstig van ϵ -Fe $_3$ C, γ -Fe $_4$ N $_{1-x}$, α -Fe- en Ni-standaarden. De stikstof- en koolstofconcentraties werden berekend met behulp van de $\phi(\rho z)$ methode. Het preparaat werd eerst cyanidisch voorverkoperd tot een laagdikte van ongeveer 1 μ m en daarna vernikkeld tot een laagdikte van ongeveer 350 μ m. Vervolgens is het preparaat gepolijst met Al $_2$ O $_3$ tot 0,05 μ m. De gebruikte versnelspanning van de electronen bedroeg 10 kV en de stroom 100 nA.

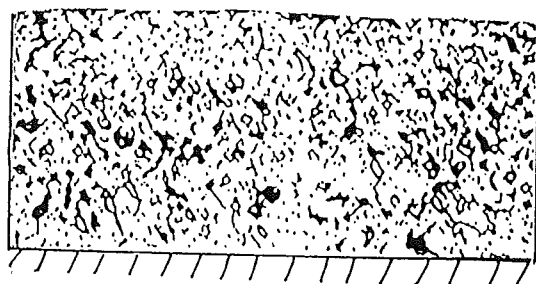
- a. 24 uur nitreren in 100% NH_3 bij 953 K
2 uur denitreren in 100% H_2 bij 953 K



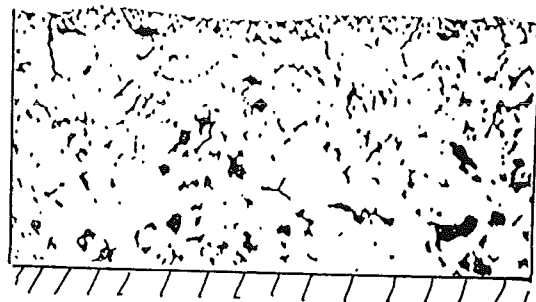
- b. 48 uur nitreren in 100% NH_3 bij 953 K
2 uur denitreren in 100% H_2 bij 953 K



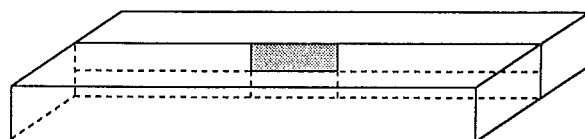
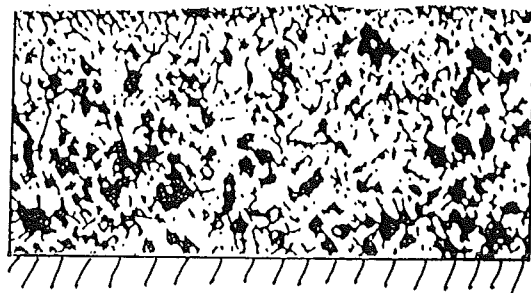
- c. 96 uur nitreren in 100% NH_3 bij 953 K
2 uur denitreren in 100% H_2 bij 953 K



- d. homogeen $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ - folie afkomstig van L. Maldziński



- e. 96 uur nitreren in 100% NH_3 bij 953 K
2 uur denitreren in 100% H_2 bij 953 K
14,5 uur nitreren bij 843 K tot
homogeen $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ - folie; $r_N=2,11 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}^{-1/2}$



Figuur 5. Poriestructuren in een dwarsdoorsnede van verschillende folies. Lichtmicroscopie printjes (helder veld) zijn ingescand en bewerkt zodat slechts de poriën zichtbaar zijn (zwart). Slechts een helft van elke doorsnede is getoond (zie schets). De bovenzijde is het oppervlak waarlangs het nitreergas stroomt. Vergroting: 850 x.

4. RESULTATEN

4.1. Synthetisering van homogene ijzernitride folies

4.1.1. Poreuze ijzerfolies

Voor vervaardiging van poreuze folies wordt 50 μm dik ijzerfolie genitreerd bij een temperatuur van 953 K in 100% ammoniakgas. Na een bepaalde nitreertijd wordt de ammoniakgasstroom gestopt en wordt het folie bij dezelfde temperatuur gedenitreerd door 100% waterstofgas langs het folie te leiden.

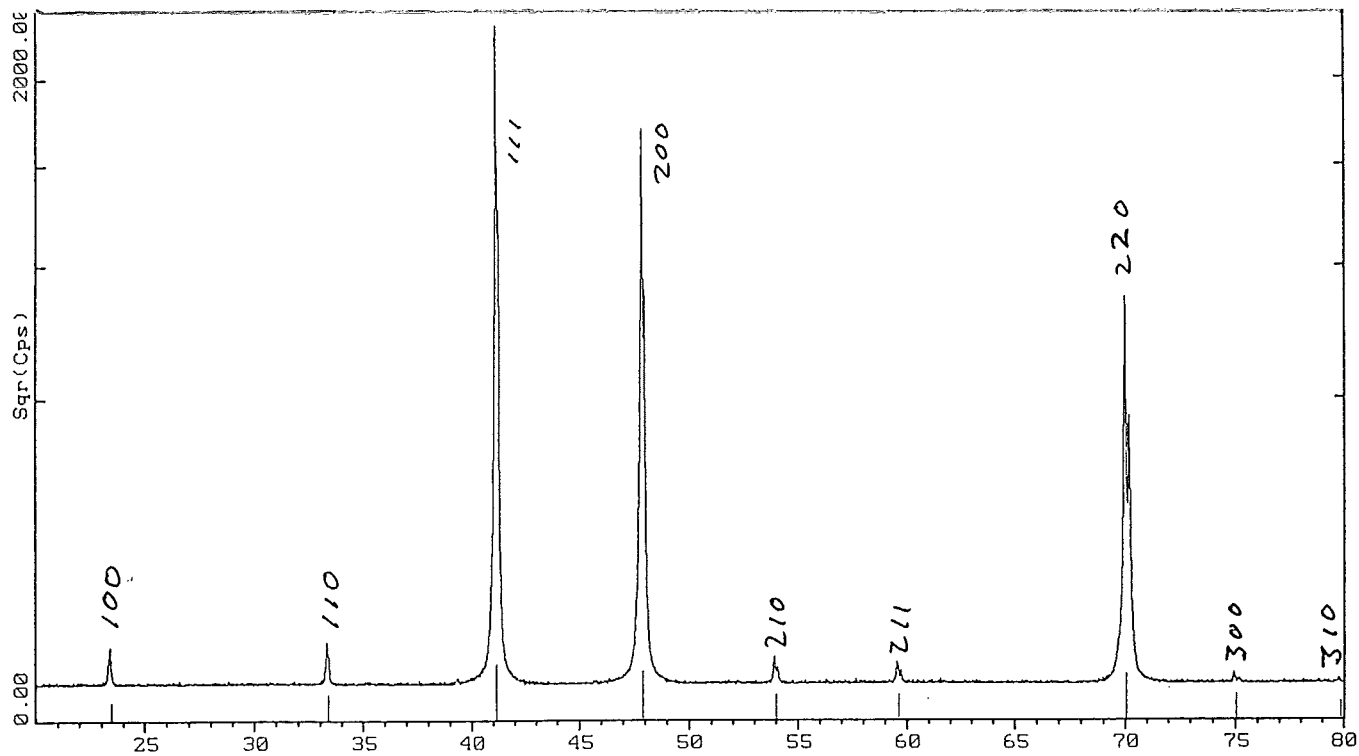
Figuur 5 toont lichtmicroscopfoto's die zodanig zijn bewerkt dat slechts de poriën in de folies zichtbaar zijn (zwart). Figuur 5a toont een folie dat 24 uur genitreerd is bij een lineaire gasstroomsnelheid van 23 mm/min in de thermobalans. Beperkte porievorming is hier zichtbaar. Figuur 5b en c tonen folies die 48 respectievelijk 96 uur genitreerd zijn bij een lineaire gasstroomsnelheid van 2,6 m/min in een verticale buisoven $\varnothing 22$ mm. De poriedichtheid neemt toe met de nitreertijd.

Figuur 5d toont ter vergelijking een homogeen $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ - folie afkomstig van L. Maldziński (University of Technology, Poznan, Polen). Na 48 uur nitreren (fig. 5b) is de poriedichtheid reeds veel groter dan de poriedichtheid van het homogene $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ - folie (fig. 5d).

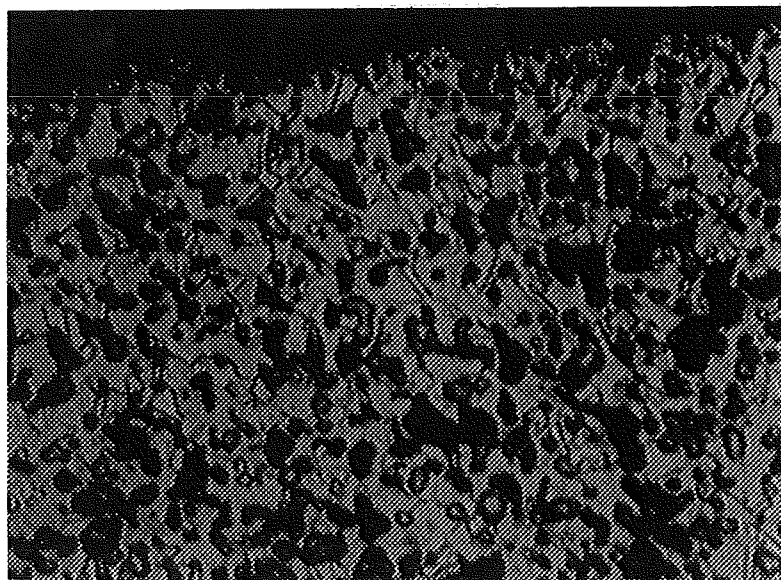
Teneinde te controleren of het 96 uur genitreeerde folie geschikt is om tot homogeen $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ - folie nitreren, wordt dit 14,5 uur genitreerd in de thermobalans bij een temperatuur van 843 K en een lineaire gasstroomsnelheid van 127 mm/min met een nitreerpotentiaal van $2,11 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}^{-1/2}$ (fig. 5e). XRD ($\text{Cu-K}_{\alpha 1,2}$) aan dit 'test'-folie toont naast het gewenste $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ geen andere (kristallijne) fasen (figuur 6).

De poriestructuur van het folie afgebeeld in figuur 5c is zodoende goed genoeg voor het maken van een homogeen $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ - folie. Als uitgangsmateriaal voor het synthetiseren van homogene ijzerstikstoffolies worden folies gebruikt die volgens dezelfde receptuur gemaakt zijn als die afgebeeld in figuur 5c:

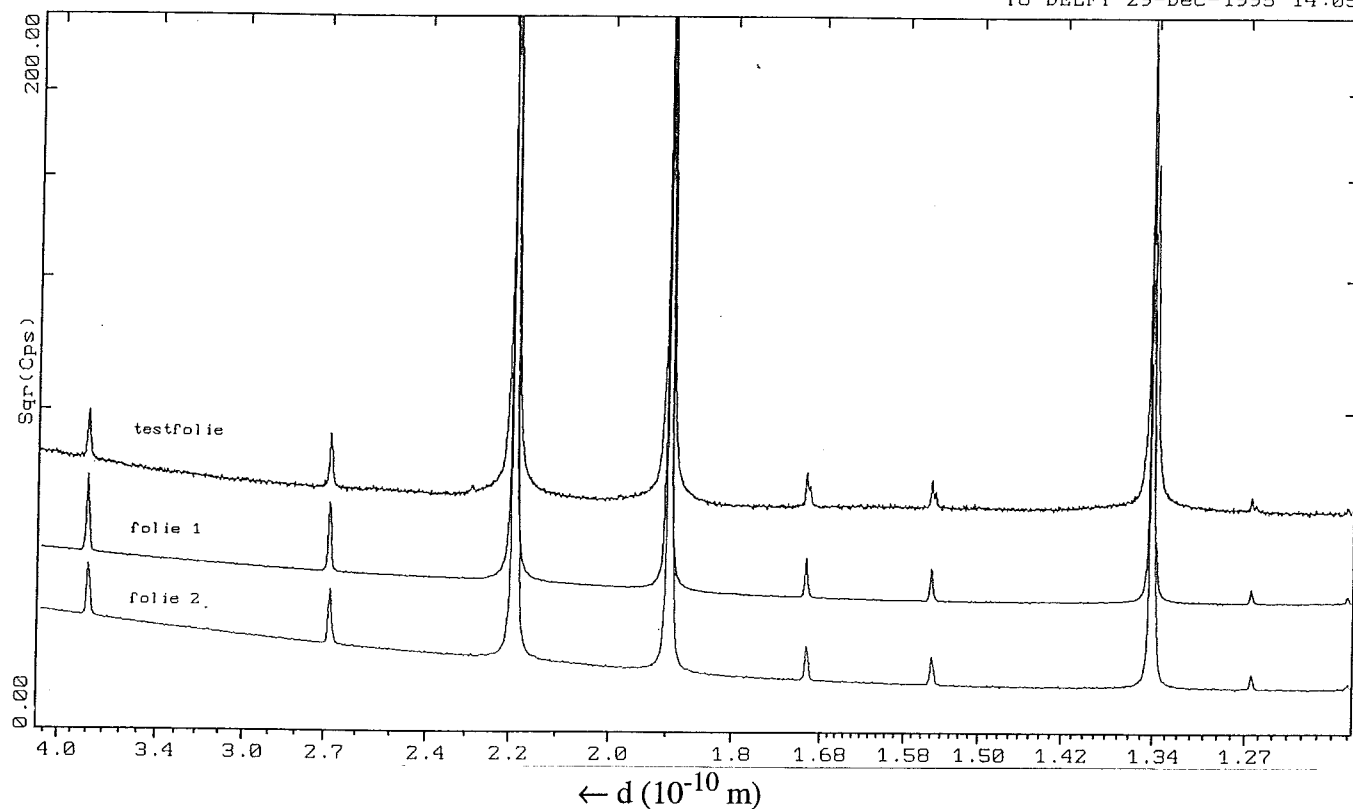
- 1 minuut etsen in 1 vol% Nital
- 96 uur nitreren bij 953 K in 100% ammoniakgas met een lineaire gasstroomsnelheid van 6 m/min
- 2 uur denitreren bij 953 K in 100% waterstofgas met een lineaire gasstroomsnelheid van 6 m/min



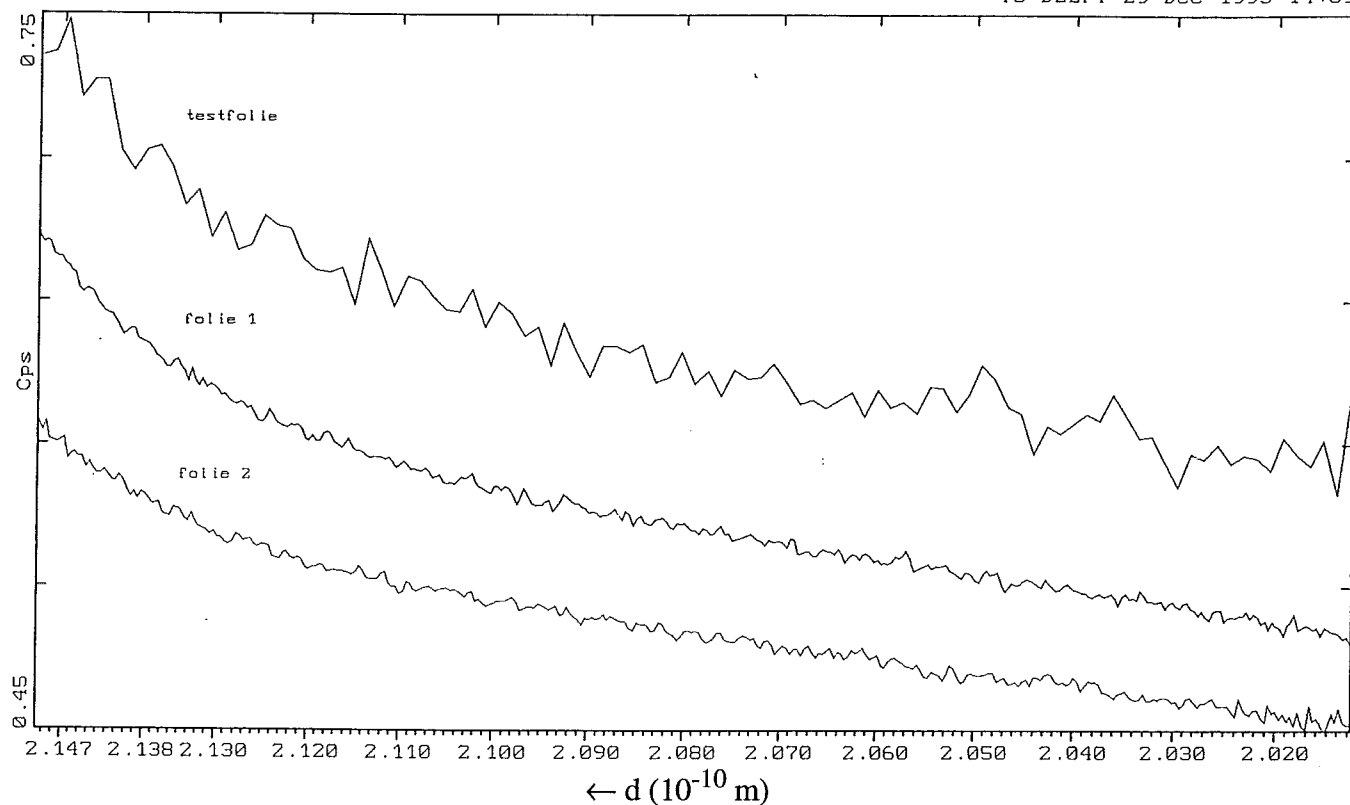
Figuur 6. XRD (Cu- $K_{\alpha 1,2}$) aan γ' -Fe₄N_{1-x} - folie ('testfolie' fig. 5d).



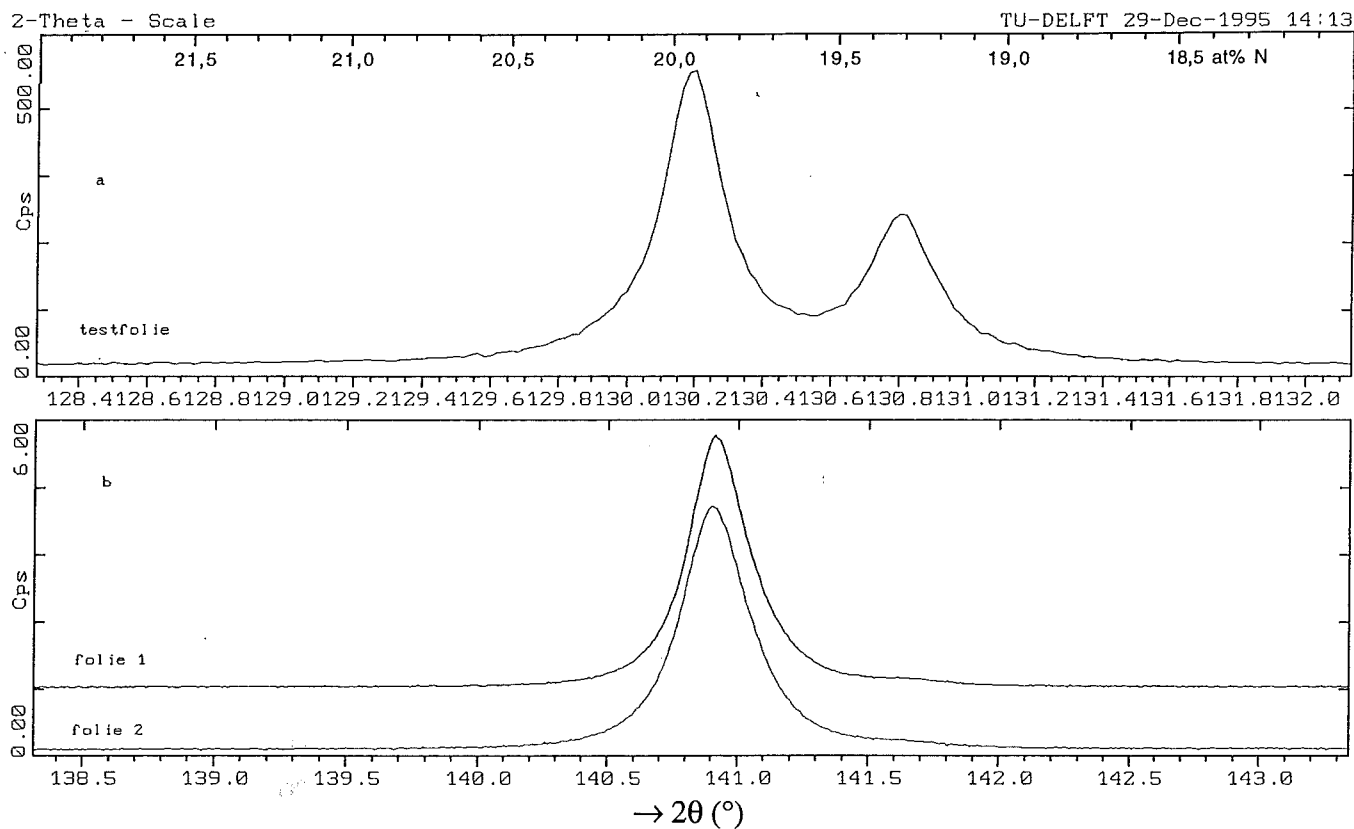
Figuur 7. Lichtmicroscop foto (HV, 1700 x) na het nitreren van een poreus ijzerfolie tot homogeen γ' -Fe₄N_{1-x}. Nitreeercondities staan vermeld in § 4.1.2.



Figuur 8. XRD ($\text{Cu-K}_{\alpha 1,2}$) aan testfolie (fig. 5d) en ($\text{Co-K}_{\alpha 1}$) voor folie 1 en folie 2. Slechts reflecties van $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ zijn zichtbaar. Intensiteitschaal is arbitrair.



Figuur 9. XRD ($\text{Cu-K}_{\alpha 1,2}$) aan testfolie (fig. 5d) en ($\text{Co-K}_{\alpha 1}$) voor folie 1 en folie 2. In dit gebied gebied (aan de rechter staart van de $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x} - \{111\}$) ligt de sterkste $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ reflectie, $\{111\}$. Er zijn geen pieken in dit gebied waar te nemen. Intensiteitschaal is arbitrair.



Figuur 10. XRD ($\text{Cu-K}_{\alpha 1,2}$) aan testfolie (a) (fig. 5d) en ($\text{Co-K}_{\alpha 1}$) voor folie 1 en folie 2 (b). Ter bepaling van het stikstofgehalte in $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ volgens methode I is de $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ - reflectie bij grootste diffractiehoek bepaald. Voor ($\text{Cu-K}_{\alpha 1}$) is dit de {420} en voor ($\text{Co-K}_{\alpha 1}$) de {400}. De 2θ schalen zijn zodanig boven elkaar gezet, dat wanneer twee boven elkaar liggende 2θ waarden als piekpositie van de {420} ($\text{Cu-K}_{\alpha 1}$) respectievelijk {400} ($\text{Co-K}_{\alpha 1}$) wordt beschouwd, deze piekposities voor beide reflecties hetzelfde stikstofgehalte oplevert (volgens de appendix). De conversieschaal is zodoende voor zowel (a) als (b) geldig. Intensiteitschaal is arbitrair.

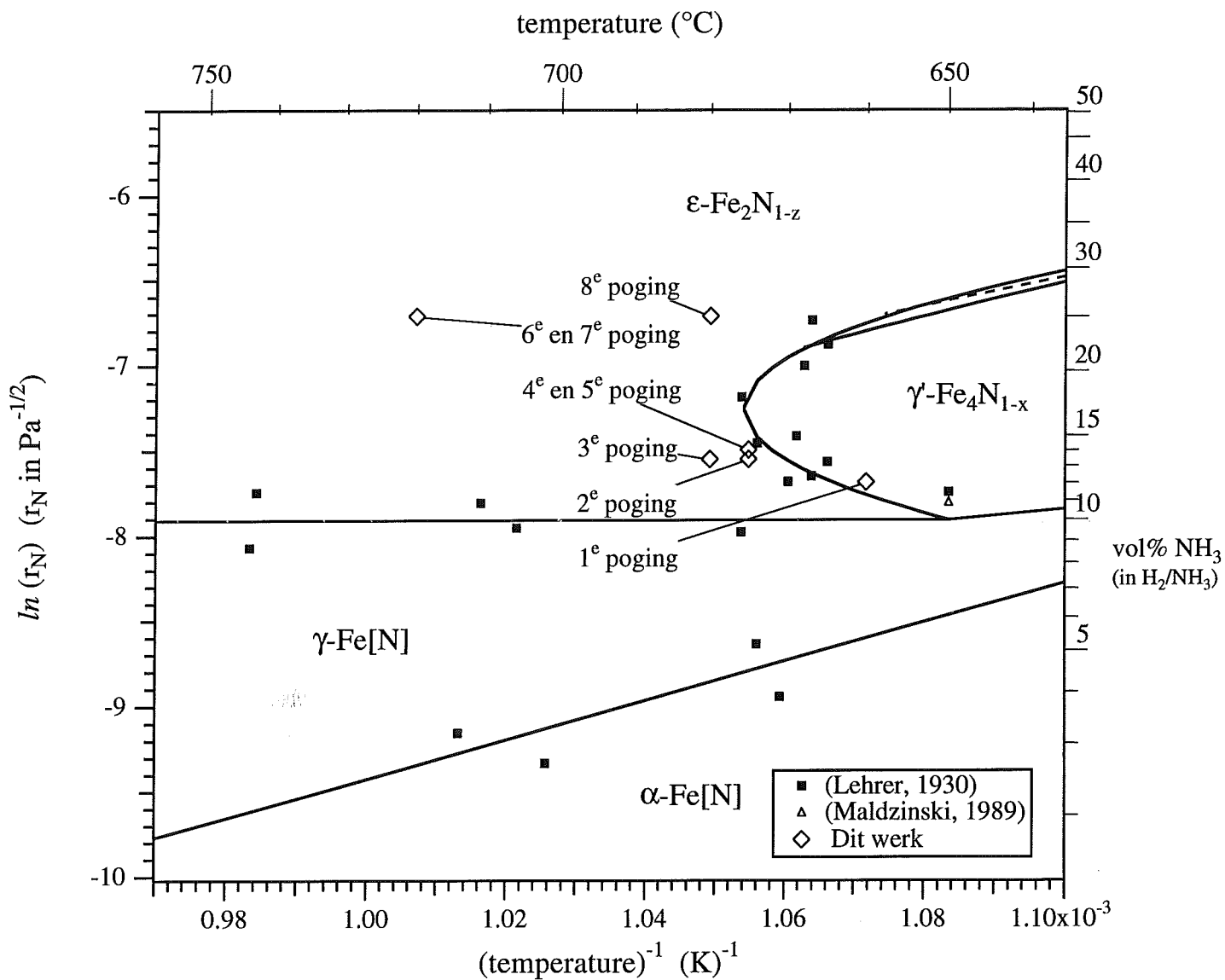
4.1.2. γ -Fe₄N_{1-x}-folie

Twee poreuze ijzerfolies werden 20 uur genitreerd bij 843 K in een ammoniak/waterstof-gasmengsel met een nitreerpotentiaal van $2,11 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}^{-1/2}$ en een lineaire gasstroomsnelheid van 6 m/min (harderij). Deze twee γ -Fe₄N_{1-x} - folies worden hiernavolgend respectievelijk 'folie 1' en 'folie 2' genoemd. Van 'folie 2' is een lichtmicroscopiefoto getoond in figuur 7. Met XRD (Co-K_{α1}) werd gecontroleerd of de folies voldoende homogeen zijn. Ook het testfolie uit de vorige paragraaf werd op deze manier gecontroleerd (XRD Cu-K_{α1,2}). Bij de interpretatie van de diffractiepatronen wordt gelet op de symmetrie van de pieken van het γ -Fe₄N_{1-x} en op pieken van andere fasen. In het bijzonder wordt gekeken naar de {111}-reflecties van ϵ -Fe₂N_{1-z}, omdat dit de sterkste reflecties van ϵ -Fe₂N_{1-z} zijn. Het stikstofgehalte van γ -Fe₄N_{1-x} werd volgens twee methodes uit de piekposities bepaald (zie appendix). Methode I is meest gebruikelijk, maar kost veel meettijd en houdt geen rekening met het optreden van specimen displacement. Methode II corrigeert wel voor specimen displacement.

Figuur 8 laat de γ -Fe₄N_{1-x} - reflecties zien die gebruikt zijn (methode II) voor de bepaling van het stikstofgehalte van deze fase. Alle waarneembare reflecties in deze scan behoren bij γ -Fe₄N_{1-x}. Het gedeelte waar de {111}-reflecties van ϵ -Fe₂N_{1-z} zich kunnen bevinden, is nauwkeuriger gemeten, figuur 9. Dit gedeelte toont geen verhoogde intensiteit ten opzichte van de achtergrondstraling. Figuur 10 toont de γ -Fe₄N_{1-x} - reflecties bij de grootste hoek waarbij diffractie optreedt. Deze zijn symmetrisch en scherp aangeeft dat het folie homogeen is. Deze pieken zijn gebruikt om het stikstofgehalte volgens methode I uit te rekenen.

4.1.2.a. Bepaling stikstofgehalte in γ -Fe₄N_{1-x}

De gemeten diffractiepieken voor de bepaling van het stikstofgehalte volgens methode I lagen voor Cu-K_{α1} bij $130^\circ 2\theta$ ({420}-reflecties) en voor Co-K_{α1} bij $140^\circ 2\theta$ ({400}-reflecties). Uit de calibratiegegevens van de diffractometer bleek dat in dit hoekgebied de fout in de gemeten diffractiehoek $\pm 0,01^\circ 2\theta$ bedraagt. Uit de resultaten van methode II (tabel 2) volgt dat de specimen displacement $\pm 100 \mu\text{m}$ bedraagt. Ten gevolge van deze specimen displacement bedraagt de fout in de gemeten diffractiehoek van de {420}- en {400}-reflecties $\pm 0,02^\circ 2\theta$; deze waarde is gebruikt om een fout te schatten voor c_N bepaald via methode I. Voor dit geval waarbij de specimen displacement $\pm 100 \mu\text{m}$ bedraagt, zijn beide methoden concurrerend. Als de specimen displacement groter is dan $\pm 100 \mu\text{m}$, dan blijft de fout in het stikstofgehalte berekend met methode II even groot, terwijl de fout in het stikstofgehalte bepaald via methode I ongeveer evenredig met de specimen displacement toeneemt. Het grote voordeel van methode II ten opzichte van methode I is het efficiënte gebruik van de meettijd, aangezien de diffractiescans over het hoekgebied van 25° tot $100^\circ 2\theta$ (Co-K_{α1}) nodig voor de



Figuur 11. Lehrerdiagram. De nitreertemperaturen en -potentialen voor de acht pogingen tot het maken van homogeen $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ - folie zijn aangegeven alsmede de punten van Lehrer en Maldzinski die de basis vormen voor de tweefasenlijnen.

faseïdentificatie ook gebruikt kunnen worden voor het bepalen van het stikstofgehalte. Er zijn dus geen extra metingen bij hoge diffractiehoek nodig. Bij gebruik van methode II kunnen er echter systematische fouten optreden: als de piekpositie nog sterke afhankelijkheid vertoont van andere factoren dan stikstofgehalte en specimen displacement (zoals instrumentfouten). Daarom zijn beide methoden toegepast en vergeleken. Alleen de stikstofgehalten van folie 2 zijn verschillend voor beide methoden. Waarschijnlijk was de specimen displacement bij de meting gebruikt voor methode I groter dan 100 μm .

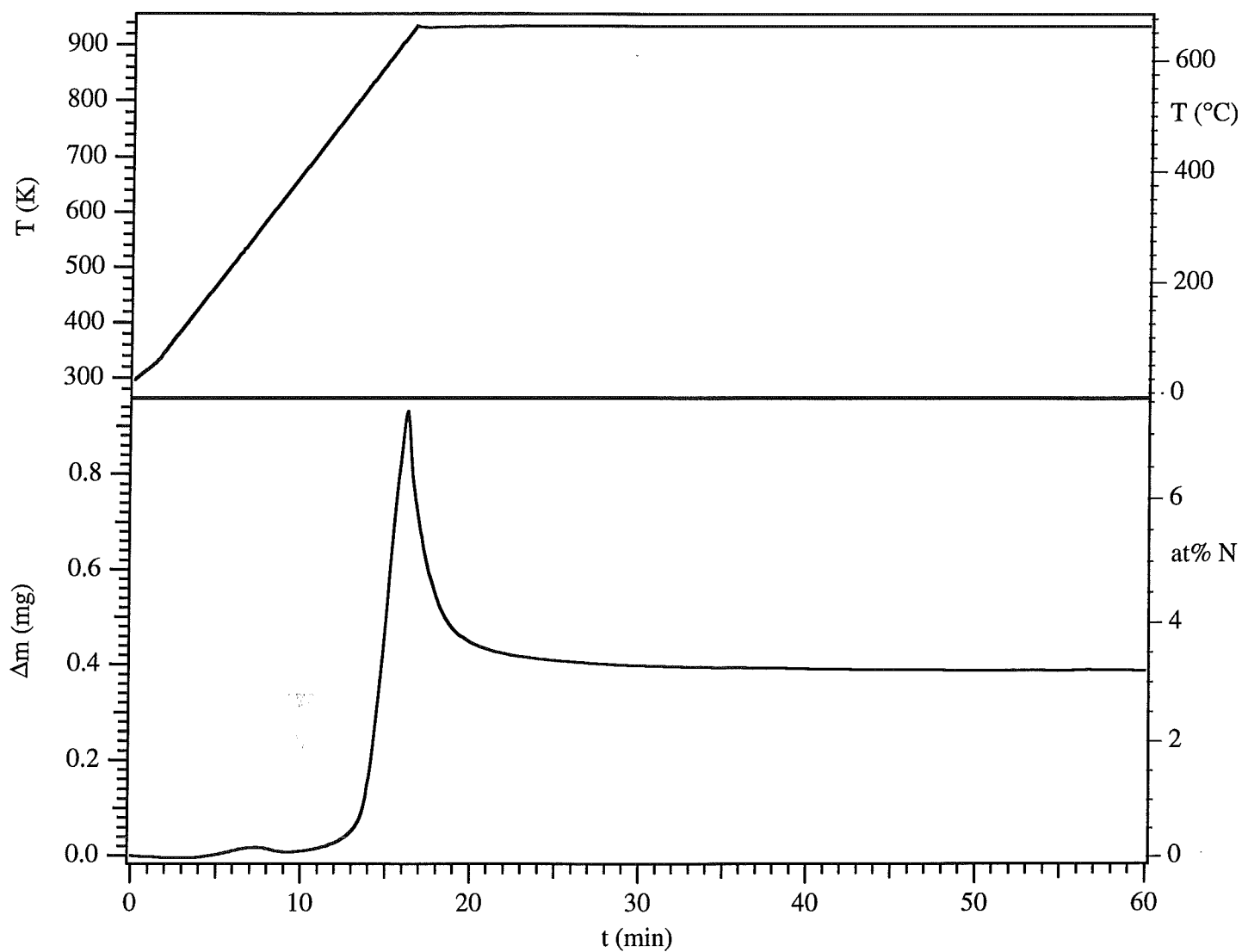
Tabel 2. Stikstofgehalte c_N , in $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ - folies van eigen makelij door middel van twee methodes bepaald (zie appendix). Bij methode I is de fout in het stikstofgehalte geschat op basis van een specimen displacement ter grootte van $(0 \pm 100) \mu\text{m}$.

preparaat	methode	c_N at%	specimen displacement μm
$\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ testfolie	I	$19,934 \pm 0,025$	0 ± 100
	II	$19,922 \pm 0,037$	89 ± 16
$\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ folie 1	I	$19,856 \pm 0,016$	0 ± 100
	II	$19,859 \pm 0,019$	110 ± 14
$\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ folie 2	I	$19,864 \pm 0,016$	0 ± 100
	II	$19,780 \pm 0,034$	21 ± 15

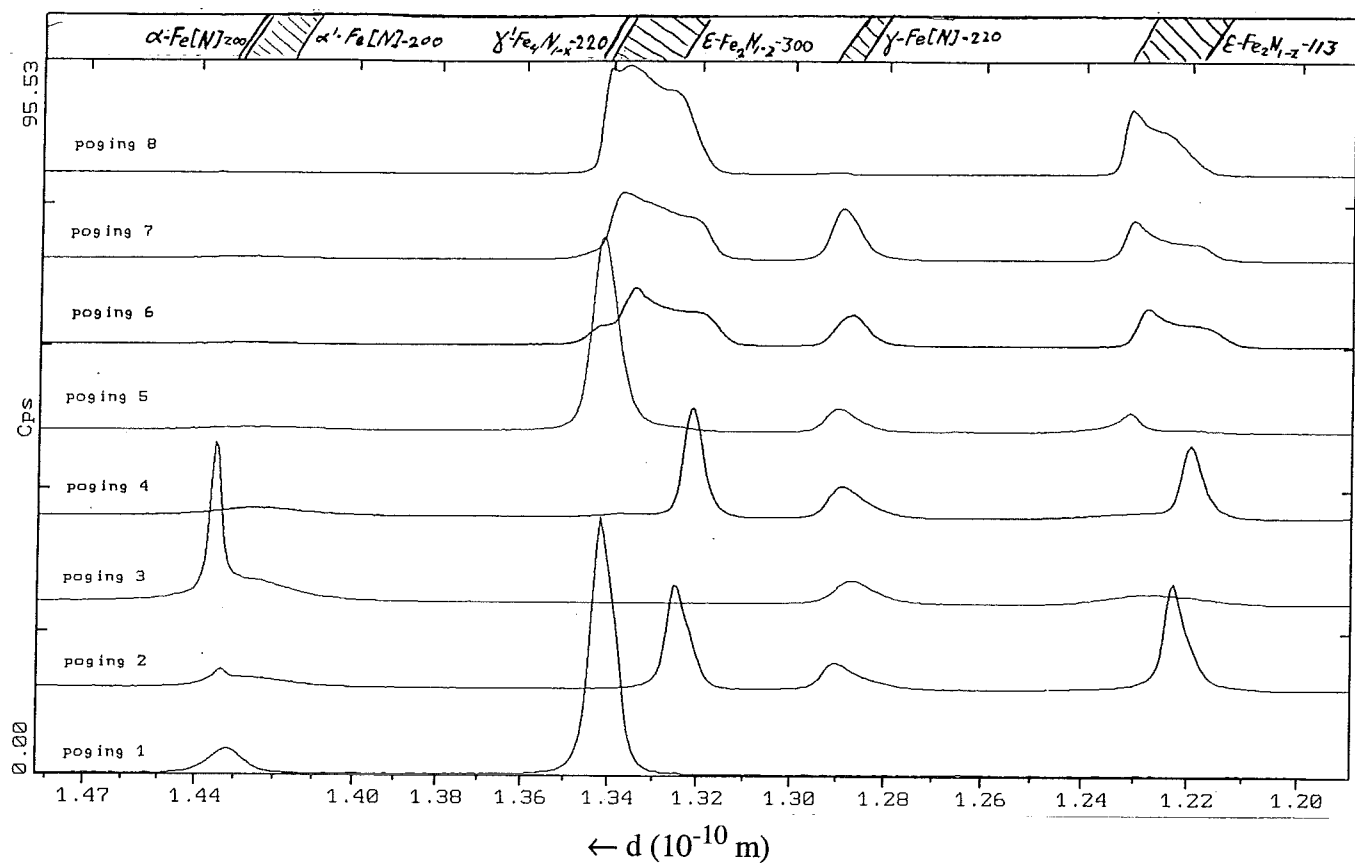
4.1.3. $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ - folie ($z \geq 0,5$)

Er zijn 8 pogingen gedaan om homogeen $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ - folie met minder dan 20 at% N te maken. De eerste proef werd uitgevoerd in de thermobalans, de overige in een verticale buisoven,. De details van de pogingen zijn opgesomd in tabel 3. De nitreertemperatuur en -potentiaal zijn voor de 8 pogingen uitgezet in figuur 11 waarin ook de nitreertemperatuur en -potentiaal zijn opgenomen van de proeven van (Lehrer, 1930) en (Maldziński, 1989) en lijnen waar mogelijk de fasenevenwichten liggen tussen telkens twee ijzerstikstoffasen (Kooi et al., 1995b). Alle folies zijn bekeken met lichtmicroscopie en onderzocht met XRD.

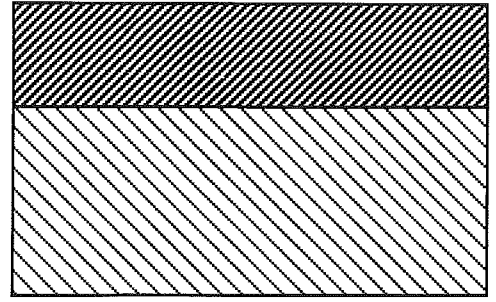
De massaverandering tijdens het nitreren van een poreus ijzerfolie in de thermobalans (eerste poging) is getoond in figuur 12. De XRD-scans van de folies na de acht pogingen om een homogeen $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ - folie te maken met een stikstofgehalte beneden 20 at% zijn getoond in figuur 13. In figuur 14 zijn lichtmicroscopiefoto's van de folies na pogingen 1, 2 en 8 getoond. De stikstofgehalten van de ijzer-stikstoffasen zoals die uit de scans volgen worden gegeven door tabel 4. De gehalten waarvoor een foutengebied gegeven is, zijn berekend volgens methode II (zie appendix). De fouten in de overige gehalten zijn geschat op basis van de onnauwkeurigheid in piekpositie en worden geïmpliceerd door het aantal significante cijfers



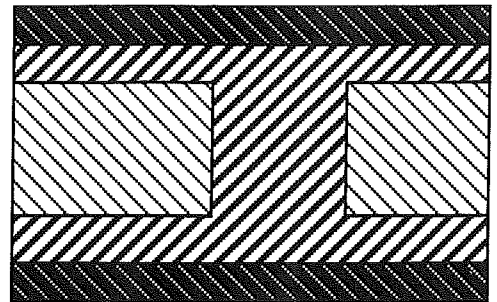
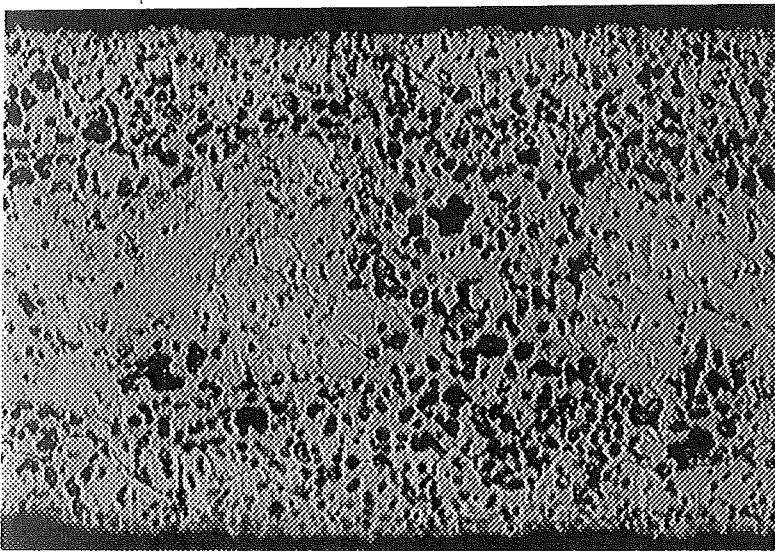
Figuur 12. Temperatuur, T , en massaverandering van het folie, Δm , als functie van de nitreertijd, t , in thermobalans. De massaverandering is geconverteerd in een (gemiddeld) stikstofgehalte, ervanuitgaande dat de beginmassa 46,9798 mg de massa van het ijzer voorstelt en de massaverandering slechts het gevolg is van stikstofopname. Voor nitreercondities zie tabel 3 poging 1, blz 16.



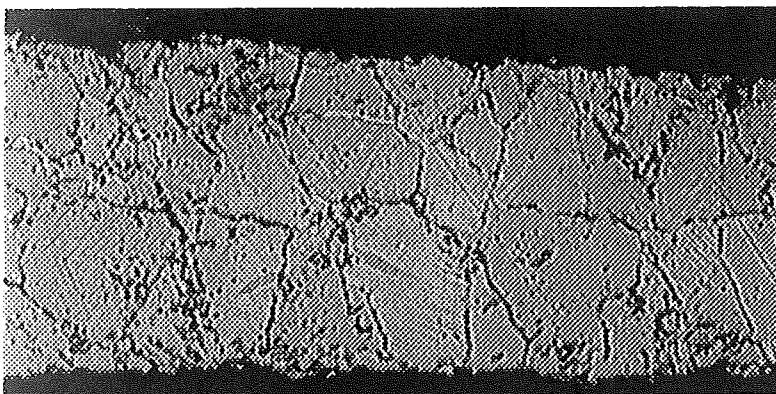
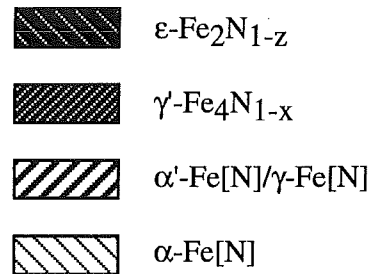
Figuur 13. XRD aan de folies na de verschillende pogingen $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-x}$ met minder dan 20 at% N te synthetiseren. poging 1: XRD ($\text{Cu-K}_{\alpha 1,2}$) en pogingen 2-8: XRD ($\text{Co-K}_{\alpha 1}$). Voor $\alpha'\text{-Fe[N]}$, $\gamma\text{-Fe[N]}$ en $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-x}$ zijn de 2θ -gebieden gearceerd gegeven waarin reflecties van deze fasen kunnen voorkomen. De precieze plaats is afhankelijk van het stikstofgehalte in de betreffende fase. Intensiteitschaal is arbitrair.



a. Posing 1. 2000 x HV,
 γ' -Fe₄N_{1-x} op α -Fe[N]



b. Posing 2. 850 x HV. Dunne laag
 ϵ -Fe₂N_{1-z} op α' -Fe[N]/ γ -Fe[N]
 met daarin 'eilandjes' α -Fe[N].



c. Posing 8. 850 x HV, éénfasig ϵ -Fe₂N_{1-z}

Figuur 14. Lichtmicroscopie foto's na posing 1, 2 en 8 tot het maken van homogeen ϵ -Fe₂N_{1-z}.
 Het schetsje naast elke foto geeft schematisch aan welke fasen hierin zijn te onderscheiden.
 De nitreercondities staan vermeld in tabel 3, blz. 16.

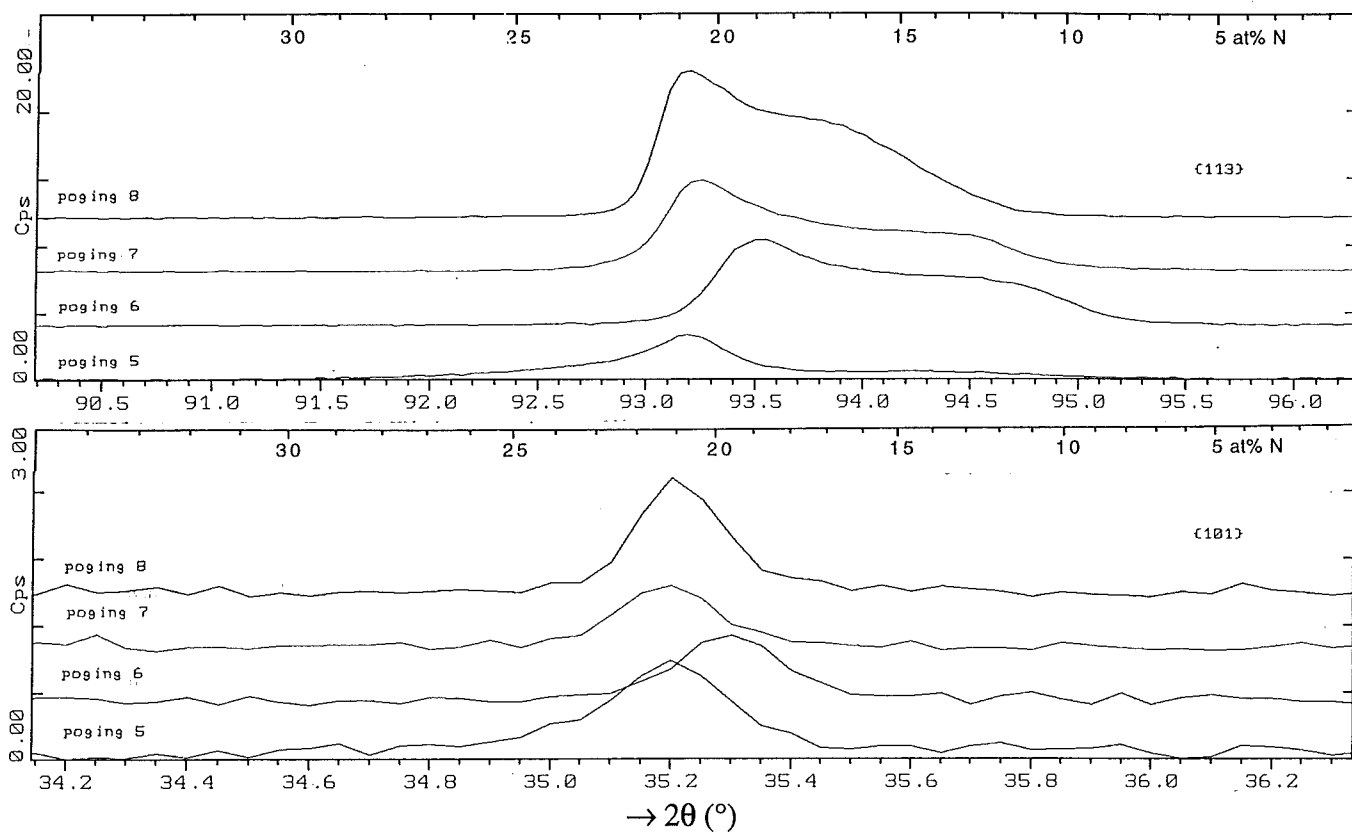
waarin zij gegeven zijn. Het stikstofgehalte in $\alpha\text{-Fe[N]}$ kon niet worden geschat, aangezien de fout (zonder ijking van de goniometer en vanwege specimen displacement) veel groter is dan de maximale oplosbaarheid van stikstof in $\alpha\text{-Fe[N]}$ (0,4 at% N bij 865 K).

Tabel 3. Pogingen tot het maken van homogeen $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ - folie. Getabelleerd staan achtereenvolgens het pogingnummer, of het preparaat eerst poreus is gemaakt en de dikte van het folie binnen een relatieve fout van 20%, de nitreerpotentiaal r_N , de nitreertemperatuur T_{nitreer} , de verticale gasstroomsnelheid van het nitreergas v_{gas} , de nitreertijd t_{nitreer} , de afkoelprocedure en de binnendiameter van de verticale buisoven waarin genitreerd werd. De verticale buis is van kwartsglas met uitzondering van de thermobalans waarin een roestvaststalen buis zit.

poging	d	$\ln(r_N)$	T_{nitreer}	v_{gas}	t_{nitreer}	afkoelprocedure	binnendiameter
poreus	μm	r_N in $\text{Pa}^{-1/2}$	K	mm/s	uur		verticale buis
1 ja	50	-7,685	933	1,56	26	afgekoeld in thermobalans	$\text{\O}16,6$ mm (thermobalans)
2 ja	50	-7,551	948	8,91	20	afgeschrikt in brine en vloeibaar stikstof	$\text{\O}25$ mm
3 ja	50	-7,551	953	38,5	2	afgekoeld in ovensluis, afge- schrikt in vloeibaar stikstof	$\text{\O}22$ mm
4 ja	50	-7,496	948	38,5	20	afgekoeld in ovensluis, afge- schrikt in vloeibaar stikstof	$\text{\O}22$ mm
5 ja	50	-7,496	948	193	4	afgekoeld in ovensluis, afge- schrikt in vloeibaar stikstof	$\text{\O}22$ mm
6 nee (EPMA)	20	-6,711	993	9,63	6	afgekoeld in ovensluis	$\text{\O}25$ mm
7 nee	20	-6,711	993	9,63	6	afgeschrikt in brine	$\text{\O}25$ mm
8 nee	20	-6,711	953	9,63	6	afgeschrikt in brine	$\text{\O}25$ mm

4.1.3.a. Opvallende resultaten

Opvallend is dat poging 4 en 5 die alleen verschillen in nitreertijd en verticale nitreergasstroom-snelheid, maar bij dezelfde nitreerpotentiaal en -temperatuur zijn uitgevoerd, een heel verschillend diffractiepatroon vertonen. Het diffractiepatroon van poging 5 is echter goed te verklaren wanneer de nitreertemperatuur zo'n 10 K lager zou zijn geweest (zie fig. 11). Blijkbaar heeft de grote stroom nitreergas niet voldoende kunnen opwarmen en is het folie hierdoor bij een lagere temperatuur dan de ingestelde oventemperatuur genitreerd. Het gasdebiet tijdens het calibreren van de oventemperatuur is hetzelfde als tijdens het nitreren, alleen wordt stikstofgas gebruikt in plaats van het nitreergasmengsel. Omdat de soortelijke



Figuur 15. Uitvergrotingen in het gebied van de {113} en de {101} van $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ van de XRD-scans in figuur 18. Uit de piekposities van de - {113} respectievelijk - {101} is het stikstofgehalte in $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ te herleiden (zie appendix) en ter plaatse van de piekpositie af te lezen op de schaal met stikstofgehaltes. In het gebied van de {113} (boven) zijn twee pieken te zien en in het gebied van de {101} (onder) is alleen de 'stikstofrijke' piek te zien. Intensiteitschaal is arbitrair.

warmte van stikstofgas ($c_p = 29,125 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$) kleiner is dan de soortelijke warmte van het nitreergasmengsel ($c_p = 29,697 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$)⁵, is het mogelijk dat het nitreergas niet dezelfde temperatuur bereikt als het stikstofgas tijdens calibratie. Als er van uit wordt gegaan dat het molair volume van het stikstofgas en het nitreergas dezelfde is dan warmt het nitreergas maximaal 13 K minder op dan het stikstofgas.

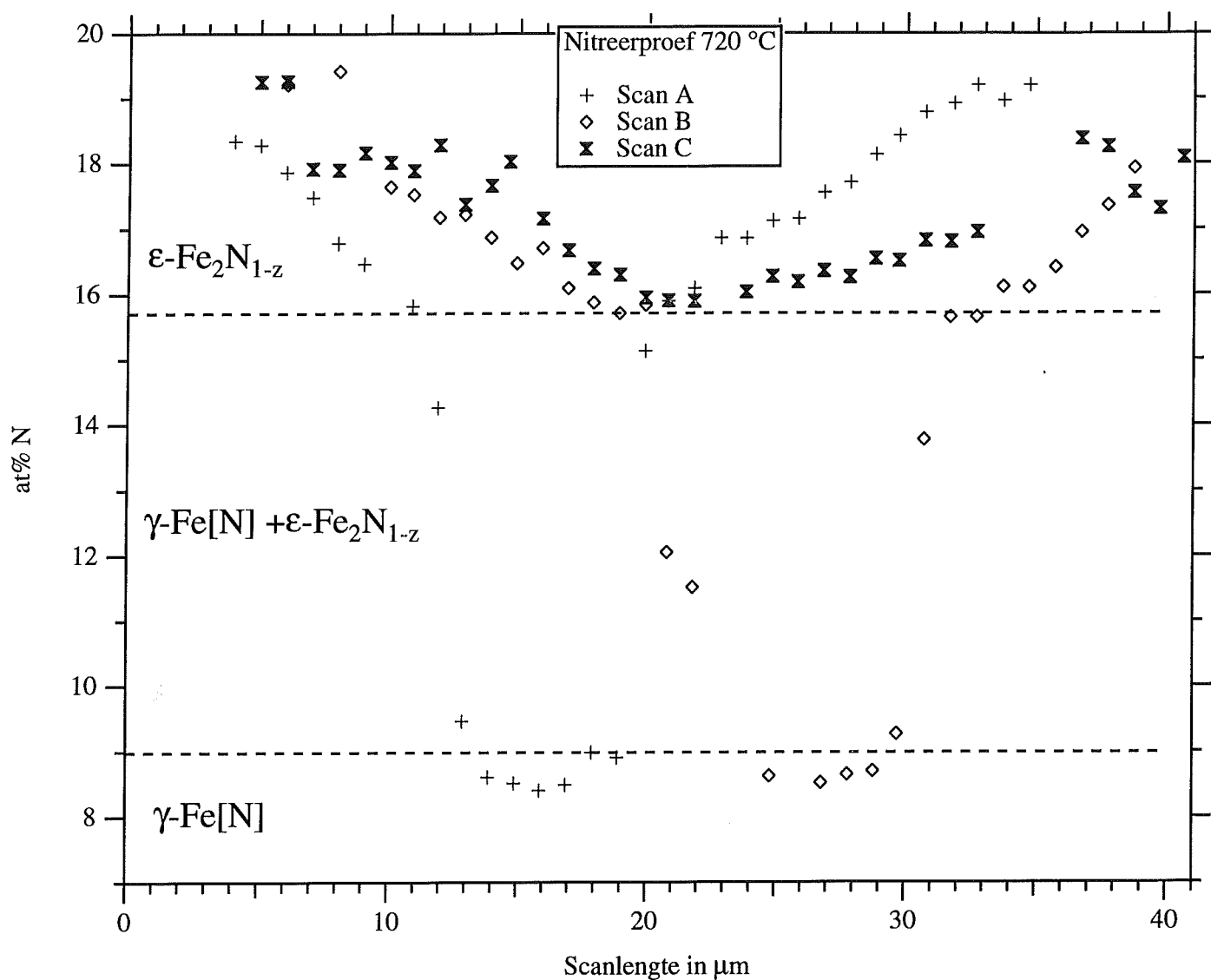
4.1.3.b. Opsplitsing van de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ - reflecties

Bij de laatste vier pogingen zijn de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ - pieken opgesplitst en is aan beide piekposities een stikstofgehalte gekoppeld (beide stikstofgehalten staan vermeld in tabel 4). De $\{101\}$ -reflecties zijn niet opgesplitst, zoals te zien in figuur 15. De 2θ schalen zijn zodanig boven elkaar gezet, dat wanneer twee boven elkaar liggende 2θ waarden als piekpositie van de $\{101\}$ respectievelijk $\{113\}$ wordt beschouwd, deze piekposities voor beide reflecties hetzelfde stikstofgehalte oplevert (volgens de appendix). Voor de $\{113\}$ is hier gekozen omdat deze de duidelijkste opsplitsing laat zien (de piekpositie van de $\{113\}$ vertoont de sterkste afhankelijkheid van de stikstofconcentratie). Bij poging 4 is opsplitsing van de $\{113\}$ slecht waarneembaar en bij poging 2 niet waarneembaar. Nader onderzoek zal moeten uitwijzen wat hiervan de oorzaak is.

Tabel 4. Stikstofgehalten in de verschillende ijzerstikstoffasen na de verschillende pogingen om homogeen $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ - folie te maken met een stikstofgehalte beneden 20 at% N

poging	$\alpha\text{-Fe[N]}$	$\alpha'\text{-Fe[N]}$ at% N	$\gamma\text{-Fe[N]}$ at% N	$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ at% N	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ at% N
1	ja	-	-	$19,83 \pm 0,06$	-
2	ja	6	9,4	-	15,0
3	ja	8	8,4	-	-
4	-	10	9,0	-	13,7
5	-	6	9,4	$19,63 \pm 0,08$	13,3/20,8
6 (EPMA)	-	5	8,5	19,9	14,4/18,9
7	-	9	9,1	-	16,2/20,3
8	-	-	9,7	-	17,6/20,7

⁵ Voor $T = 298 \text{ K}$ en $p = 10^5 \text{ Pa}$ geldt dat $c_p(\text{N}_2) = 29,125 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, $c_p(\text{H}_2) = 28,824 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ en $c_p(\text{NH}_3(\text{g})) = 35,06 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ (Atkins, 1987)



Figuur 16. EPMA metingen aan het folie van poging 6. Het stikstofgehalte (at% N) staat tegen de scanlengte uit. Er is gescand over de dwarsdoorsnede (de dikte) van het folie. De scans (A, B en C) zijn op verschillende plaatsen gemaakt. De stippellijnen geven respectievelijk de minimale waarde van de maximale oplosbaarheid van stikstof in $\gamma\text{-Fe[N]}$ en de maximale waarde van de minimale oplosbaarheid van stikstof in $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ op basis van de meetpunten.

4.1.3.c. EPMA - metingen

De EPMA - metingen aan het folie van de 6^e poging zijn getoond in figuur 16. Gebaseerd op de meetpunten geven de stippellijnen de minimale waarde van de maximale oplosbaarheid van stikstof in γ -Fe[N] bij de nitreertemperatuur en de maximale waarde van de minimale oplosbaarheid van stikstof in ϵ -Fe₂N_{1-z} bij de nitreertemperatuur.

De EPMA metingen (fig. 16) van poging 6 tonen een kleinere spreiding in het stikstofgehalte van ϵ -Fe₂N_{1-z} dan de XRD metingen. Blijkbaar zijn de gebiedjes waarin de fractie met geordende en de fractie met niet-geordende stikstof voorkomen kleiner dan de gebruikte spotgrootte (1 μ m).

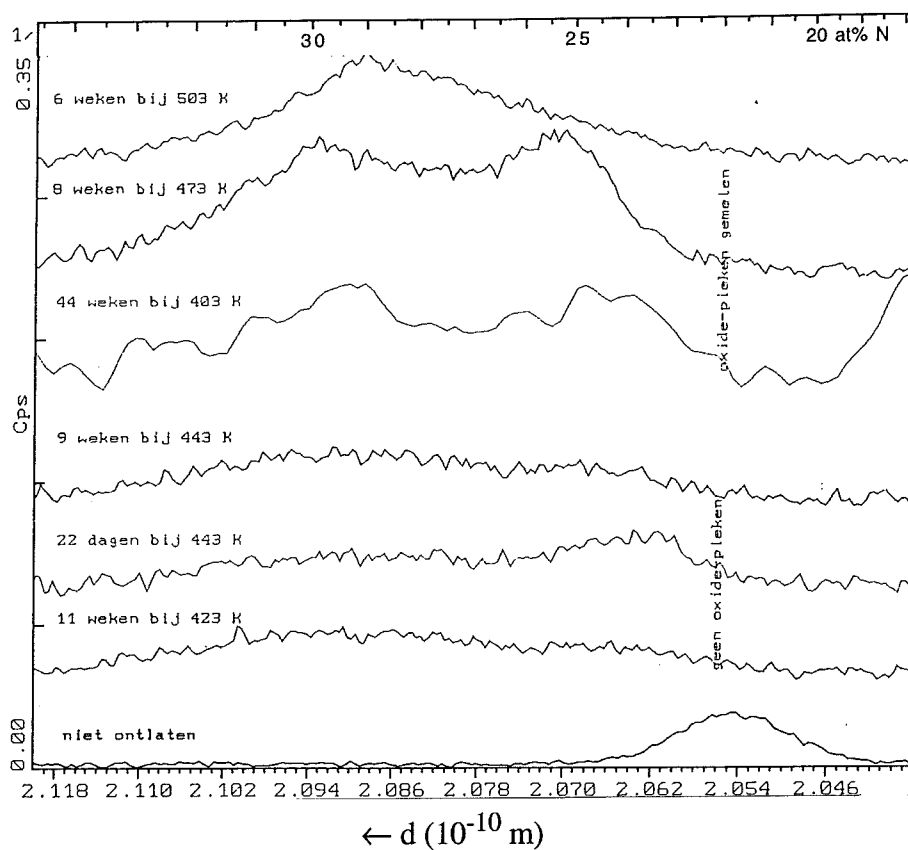
Tabel 5. Ontlaten van γ' -Fe₄N_{1-x} bij ontlaattertemperatuur T_{ontlaat} , gedurende tijd t_{ontlaat} . Als uitgangsmateriaal zijn zowel γ' -Fe₄N_{1-x} - folie van L. Maldziński als γ' -Fe₄N_{1-x} - folie van eigen makelij ('folie 1' en 'folie 2') gebruikt.

uitgangsmateriaal	T_{ontlaat} K	t_{ontlaat}	omstandigheden
Maldziński	niet ontlaten		-
folie 1	niet ontlaten		-
folie 2	niet ontlaten		-
Maldziński	403	44 weken	omwikkeld met aluminiumfolie, in siliconenolie
Maldziński	423	9 dagen	omwikkeld met aluminiumfolie, in siliconenolie
Maldziński	423	11 weken	in ampul met argon in oven
folie 1	423	11 weken	in ampul met argon in oven
Maldziński	443	22 dagen	in ampul met argon in droogstoof
Maldziński	443	9 weken	in ampul met argon in oven
folie 1	443	9 weken	in ampul met argon in oven
Maldziński	473	8 weken	in ampul met argon in droogstoof
	473	8 weken	in ampul met argon in droogstoof
Maldziński	503	6 weken	in ampul met argon in droogstoof
Maldziński	523	24 uur	in Guinier-Lenné camera met stikstofgas gespoeld

4.2. Ontlaten van γ' -Fe₄N_{1-x} - folies

4.2.1. Ontlaten in ovens en oliebaden

In tabel 5 staan de ontlaattoevoen die in ovens en oliebaden uitgevoerd zijn, samengevat. Omdat de oxidatie tijdens de ontlaattoevoen in een siliconenoliebad waarschijnlijk te wijten is



Figuur 17. XRD aan ontlaten (en één niet-ontlaten) folies afkomstig van L. Maldziński. Alleen het gebied waarin $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ - {111} reflecties optreden is getoond. Uit de piekposities is het stikstofgehalte in $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ te herleiden (zie appendix) en ter plaatse van de piekpositie af te lezen op de schaal met stikstofgehalten. In andere XRD-scans van de folies waaraan de bovenste drie metingen uitgevoerd zijn, zijn juist-detecteerbare oxidepieken gevonden. In XRD-scans van de folies waaraan de onderste 4 metingen zijn uitgevoerd, zijn geen oxidepieken waargenomen. De getoonde metingen zijn uitgevoerd met ($\text{Co-K}_{\alpha 1}$), behalve het niet ontlaten folie dat is gemeten met ($\text{Cu-K}_{\alpha 1,2}$). Intensiteitschaal is arbitrair.

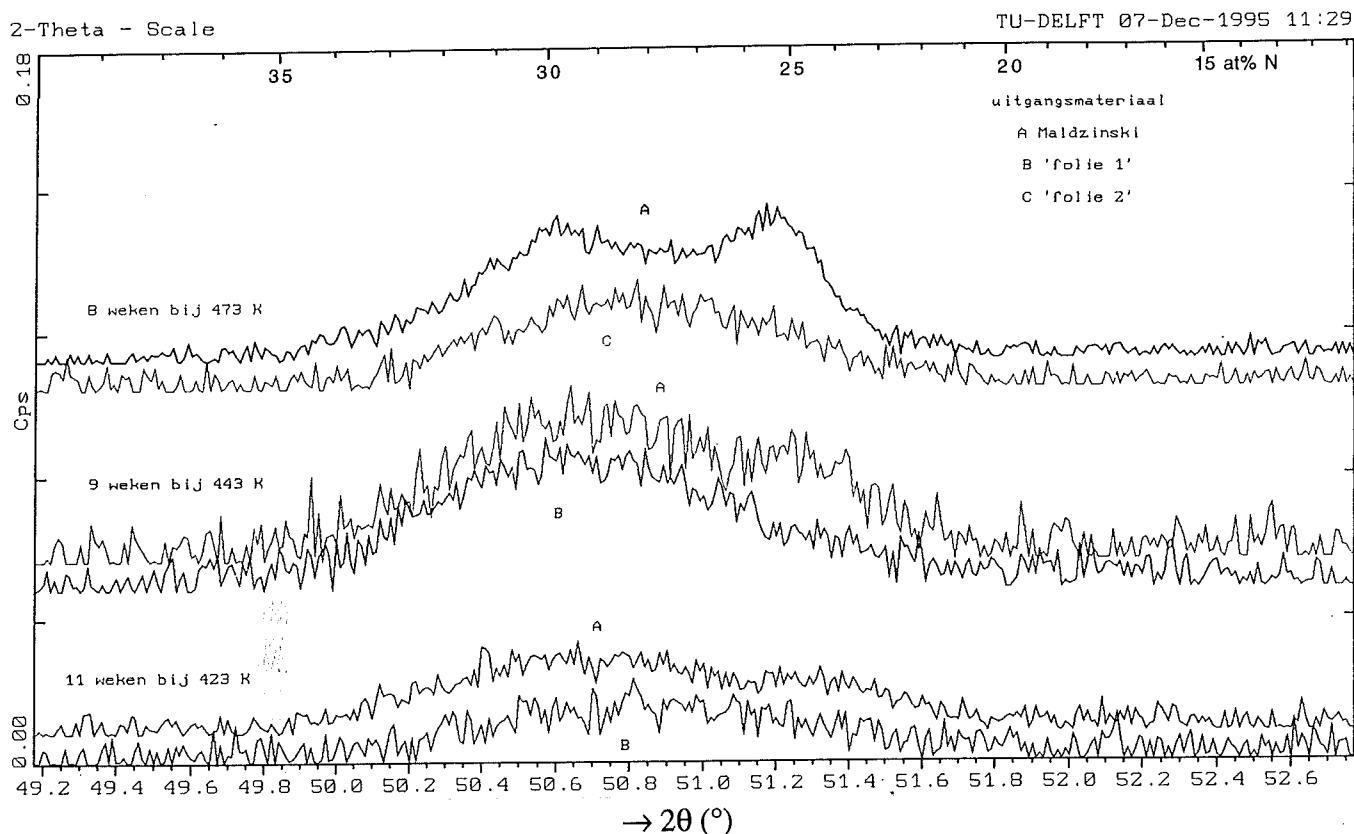
aan de zuurstof die tussen de lagen aluminiumfolie is ingesloten, zou het oxidatieprobleem ook opgelost kunnen worden door het folie niet in aluminiumfolie te wikkelen, maar bijvoorbeeld in een stalen mandje te leggen, zodat het folie in direct contact komt met de olie. Dit geeft echter het probleem dat de olie in de poriën van het folie dringt.

Tabel 6. Stikstofgehalten, c_N , in $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ (bepaald met methode II uit de appendix) en in $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ na ontlaten bij temperatuur, T_{ontlaat} , gedurende tijd, t_{ontlaat} . $\alpha\text{-Fe[N]}$ en $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ werden in geen van de folies waargenomen. De fout in de ontlaattertemperatuur bedraagt telkens maximaal 2 K. De specimen displacement volgt uit de berekening van het stikstofgehalte in $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$. De kolom oxidepieken geeft aan of er oxidepieken in de XRD scan gevonden zijn.

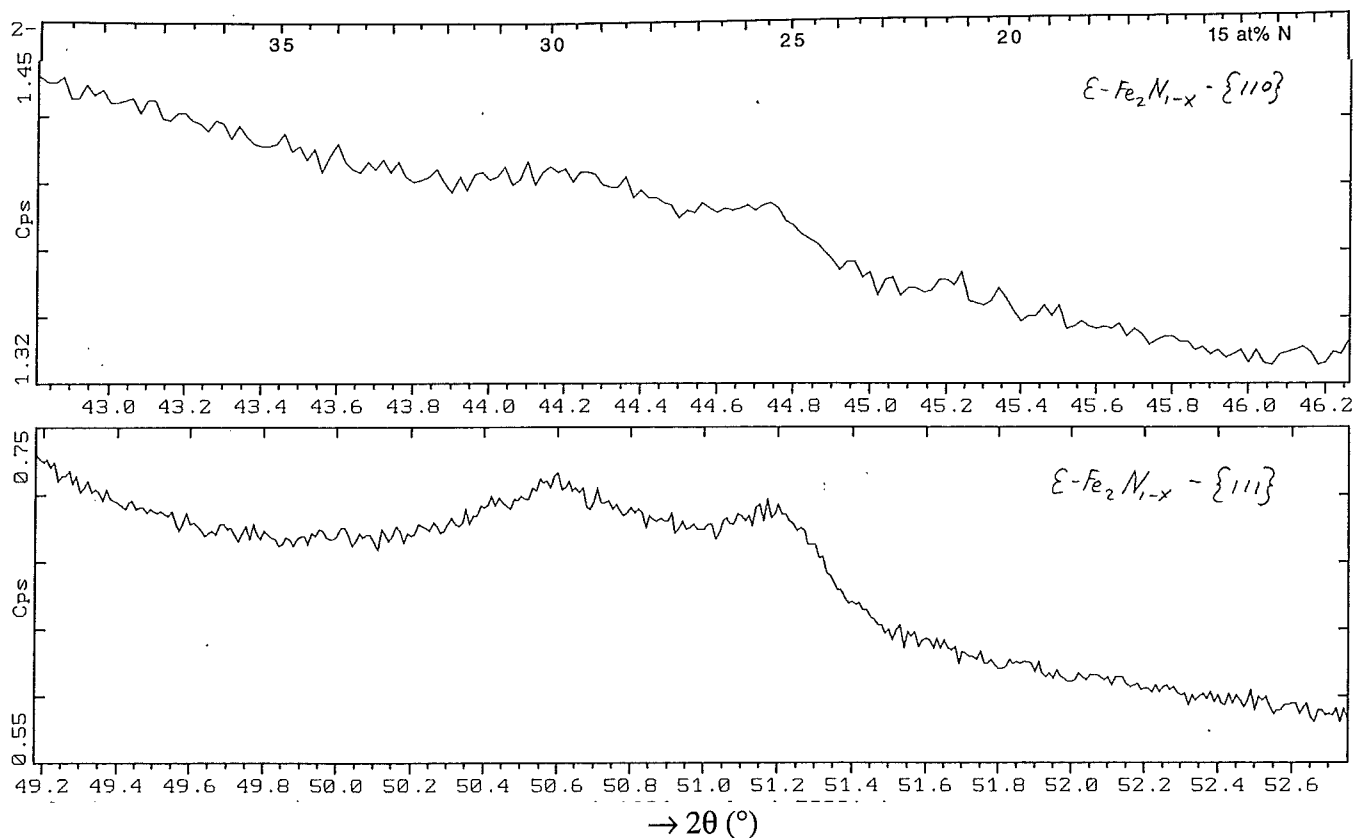
uitgangs- materiaal	T_{ontlaat} K	t_{ontlaat}	c_N in $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ at% N	specimen displ. μm	c_N in $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ at% N	oxide- pieken
Maldziński	niet ontlaten		$19,891 \pm 0,024$	110 ± 9	22,13	nee
folie 1	niet ontlaten		$19,849 \pm 0,028$	117 ± 16	geen $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$	nee
folie 2	niet ontlaten		$19,786 \pm 0,026$	14 ± 12	geen $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$	nee
Maldziński	403	44 weken	$19,860 \pm 0,021$	144 ± 9	24,27/29,52	ja
Maldziński	423	9 dagen	diffractogram niet geschikt		22,51/32,94	ja
Maldziński	423	11 weken	$19,904 \pm 0,029$	155 ± 13	24,01/29,48	nee
folie 1	423	11 weken	$19,874 \pm 0,014$	132 ± 8	28,01	nee
Maldziński	443	22 dagen	$19,862 \pm 0,029$	192 ± 9	23,85/28,95	nee
Maldziński	443	9 weken	$19,904 \pm 0,014$	127 ± 4	24,35/29,32	nee
folie 1	443	9 weken	$19,833 \pm 0,025$	114 ± 11	29,32	nee
Maldziński		8 weken	$19,902 \pm 0,016$	117 ± 7	25,29/29,41	ja
folie 2	473	8 weken	$19,871 \pm 0,021$	83 ± 10	28,17	ja
Maldziński	503	6 weken	$19,881 \pm 0,016$	79 ± 6	26,35/29,01	ja
Maldziński	523	24 uur	diffractogram niet geschikt		29,41	-

De stikstofgehalten in $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ en $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ in de ontlaten (en niet-ontlaten) folies zijn weergegeven in tabel 6. $\alpha\text{-Fe[N]}$ en $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ pieken zijn niet gevonden. Na ontlaten van de folies afkomstig van Maldziński zijn, met uitzondering van de ontlaattoef bij 523 K, twee $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z} - \{111\}$ pieken waargenomen. Figuur 17 laat de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z} - \{111\}$ pieken van de ontlaten en niet-ontlaten Maldziński -folies zien. Hierbij is onderscheid gemaakt tussen folies waarin met XRD oxidepieken zijn gemeten en folies waarin deze pieken niet waarneembaar zijn, zie tabel 6. In figuur 18 zijn de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z} - \{111\}$ pieken getoond van de folies die op dezelfde manier ontlaten zijn, maar waarbij verschillend uitgangsmateriaal gebruikt is.

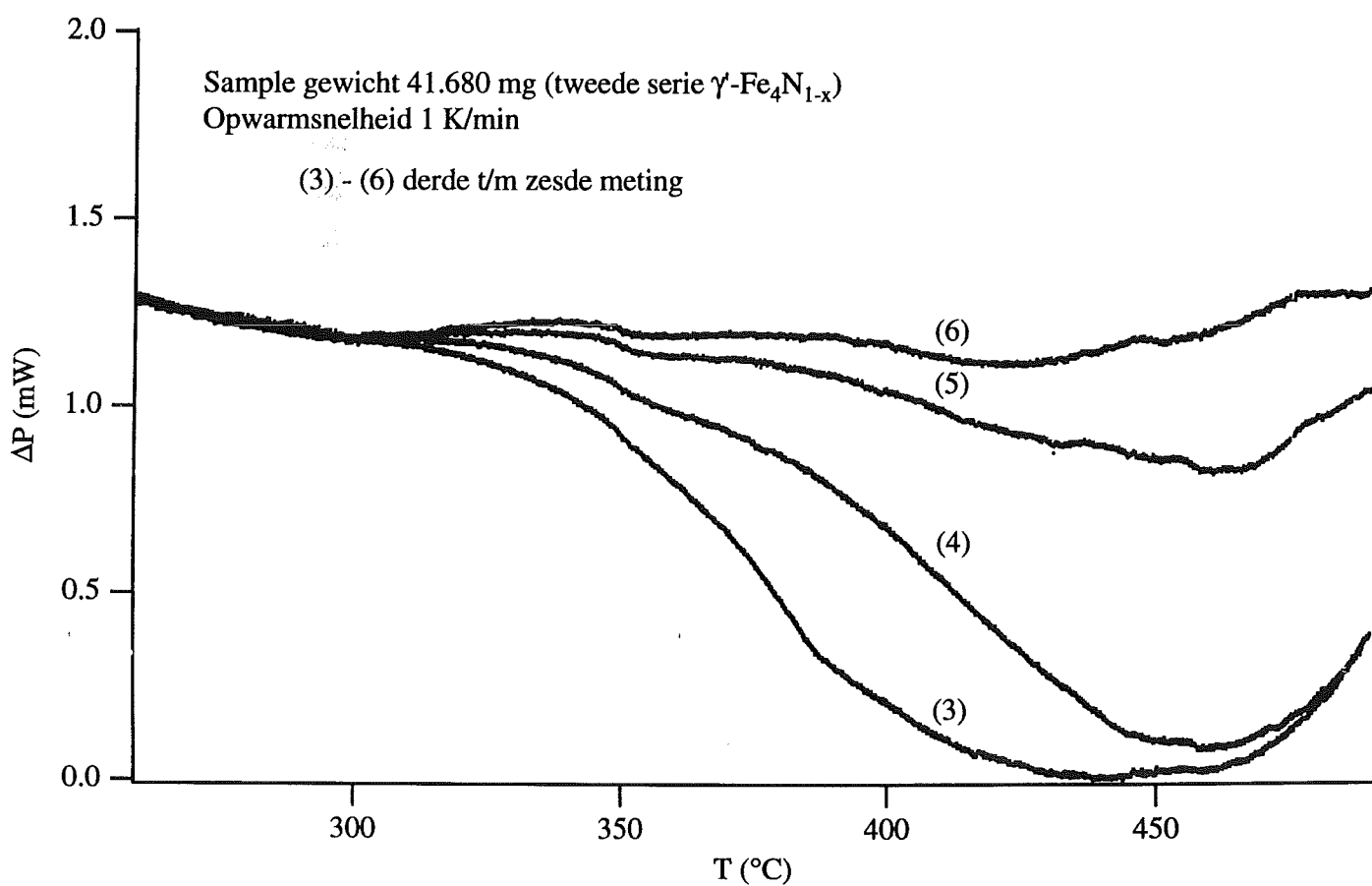
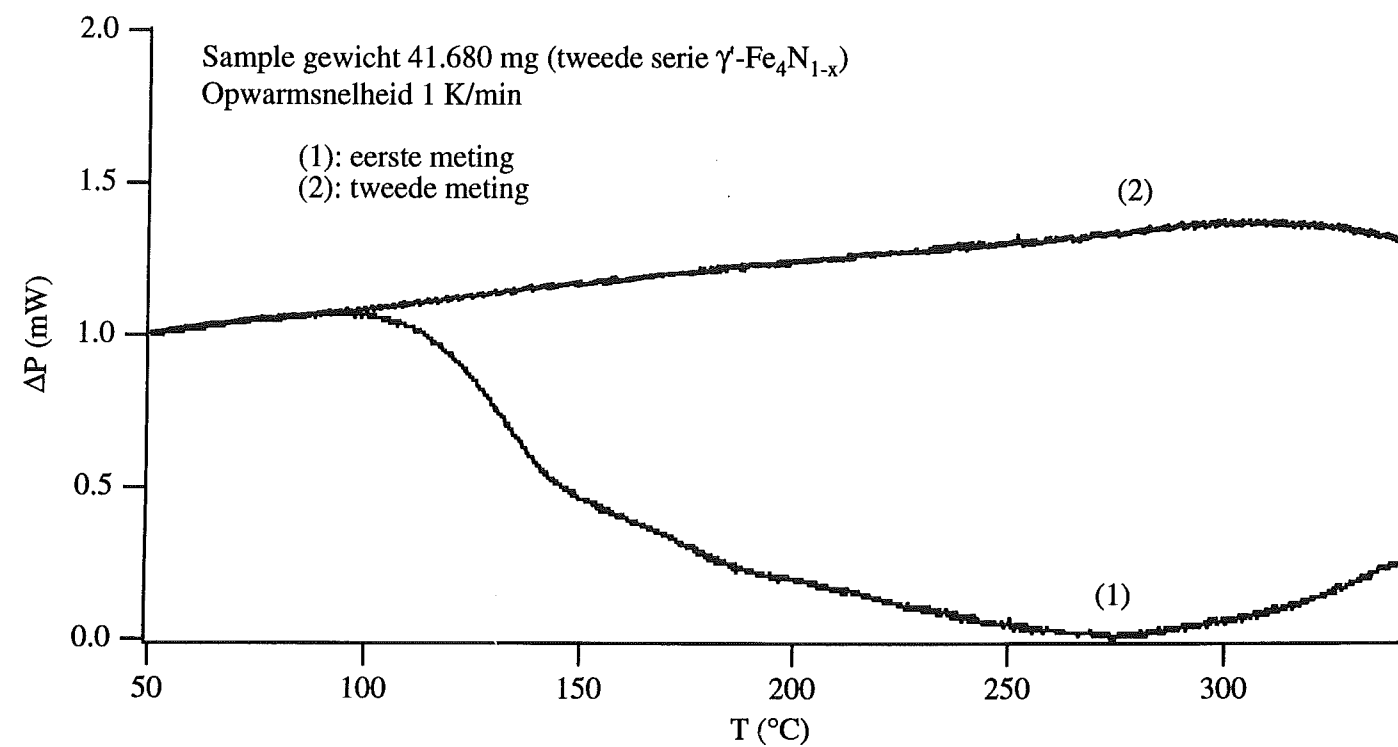
Voor één van de ontlaten Maldziński -folies en één van de folies van eigen makelij zijn zowel de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z} - \{111\}$ pieken als de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z} - \{110\}$ pieken gegeven (fig. 19). De 20 schalen



Figuur 18. XRD ($\text{Co-K}\alpha_1$) aan ontlaten folies van L. Maldziński en folie van eigen makelij (folie 1 en folie 2). Alleen het gebied waarin $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ - {111} reflecties optreden is getoond. De folies zijn per tweetal (één van Maldziński en één van eigen makelij) ontlaten bij dezelfde temperatuur en tijd. Uit de piekposities is het stikstofgehalte in $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ te herleiden (zie appendix) en ter plaatse van de piekpositie af te lezen op de schaal met stikstofgehaltes. Intensiteitschaal is arbitrair.



Figuur 19. XRD (Co- $K_{\alpha 1}$) aan folie van L. Maldziński na 8 weken ontlaten bij een temperatuur van 473 K. Zowel het gebied waarin $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-x} - \{110\}$ reflecties optreden als het gebied waarin $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-x} - \{111\}$ reflecties optreden zijn getoond. De 2θ schalen zijn zodanig boven elkaar gezet, dat wanneer twee boven elkaar liggende 2θ waarden als piekpositie van respectievelijk de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-x} - \{110\}$ en de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-x} - \{111\}$ worden beschouwd, deze piekposities voor beide reflecties hetzelfde stikstofgehalte oplevert (volgens de appendix). De conversieschaal is zodoende voor zowel het bovenste gedeelte als het onderste gedeelte van de figuur geldig.



Figuur 20. DSC scans tweede serie metingen. Boven: eerste twee metingen tot 350 °C.
Onder: derde t/m zesde meting tot 500 °C.

zijn zodanig boven elkaar gezet, dat wanneer twee boven elkaar liggende 2θ waarden als piekpositie van de $\{111\}$ respectievelijk $\{110\}$ worden beschouwd, deze piekposities voor beide reflecties hetzelfde stikstofgehalte oplevert (zoals beschreven in de appendix). De figuur laat dezelfde opsplitsing van $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z} - \{110\}$ als van $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z} - \{111\}$ zien.

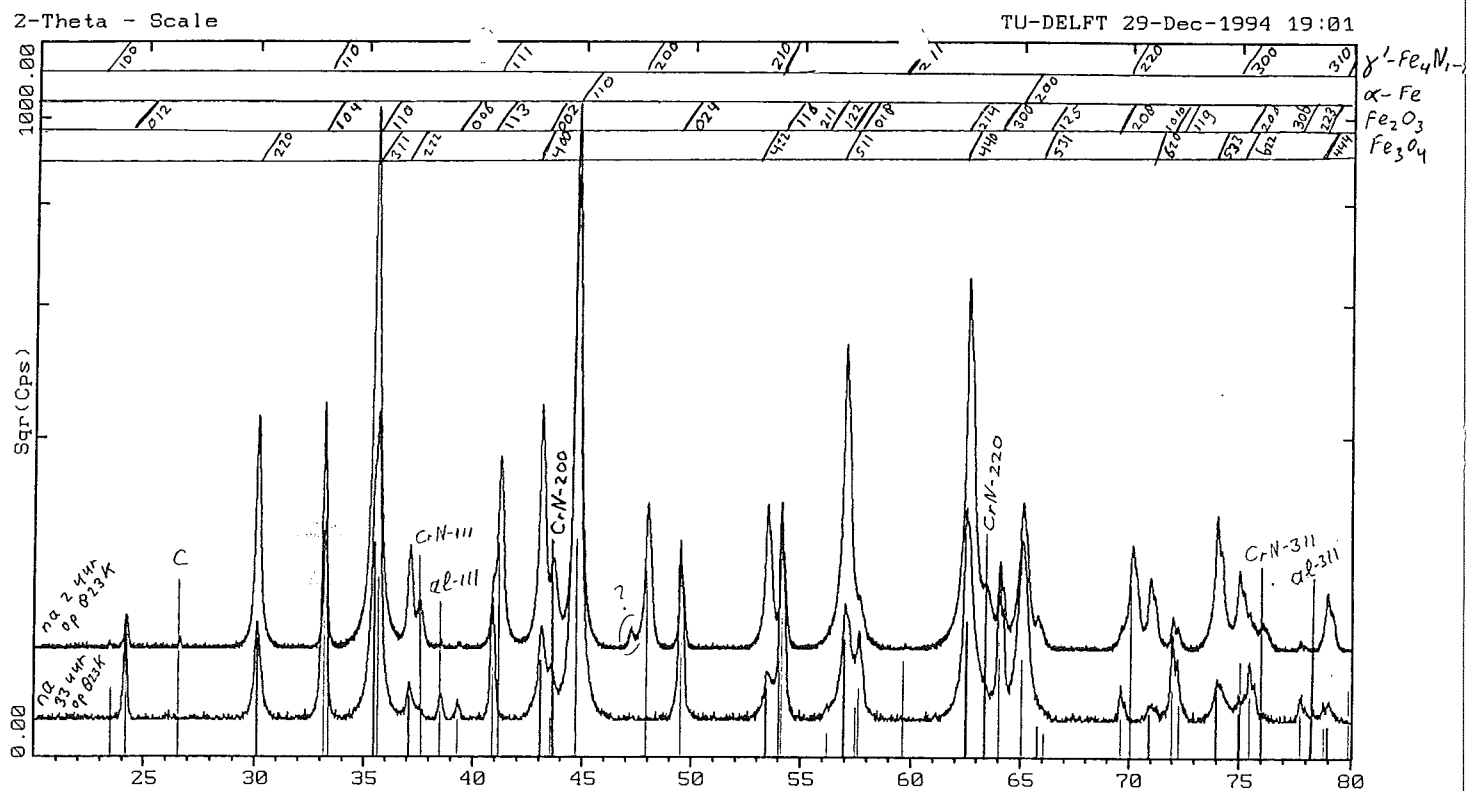
4.2.2. DSC - metingen

De eerste serie metingen bevat te veel ruis hetgeen na groot onderhoud van het apparaat grotendeels is verholpen.

De tweede serie metingen (zie figuur 20) heeft aangetoond dat telkens wanneer een temperatuurgebied boven 393 K wordt doorlopen, een niet-reversibele, exotherme reactie optreedt, die steeds zwakker wordt naarmate de proef vaker herhaald wordt. Dit zou kunnen wijzen op oxidatie hetgeen wordt ondersteund door een massatoename van 4,3 wt% na de scans tot 773 K.

Het preparaat dat gebruikt werd bij de eerste serie metingen werd in de DSC 33 uur bij een temperatuur van 823 K gehouden en daarna met 1 K/min afgekoeld tot kamertemperatuur. Het preparaat, gebruikt bij de tweede serie, werd in de DSC opgewarmd met 1 K/min tot 823 K en vervolgens met 200 K/min afgekoeld tot kamertemperatuur. XRD opnamen, figuur 21, van de beide preparaten laten zeer duidelijke pieken zien van Hematiet, Magnetiet en $\alpha\text{-Fe}$ hetgeen aantoont dat sterke oxidatie en denitrering van het nitride kan optreden tijdens een DSC-scan. Het preparaat dat 33 uur bij 823 K is geweest, bevat sterkere $\alpha\text{-Fe}$ - en Fe_2O_3 - pieken en zwakkere $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ - en Fe_3O_4 - pieken, dus dit preparaat is verder gedenitreerd en heeft stabielere oxides gevormd dan het preparaat dat slechts korte tijd bij 823 K is gehouden. Ook blijken er CrN pieken te zijn ontstaan. Dit geeft aan dat het uitgangsmateriaal een substantiële hoeveelheid chroom bevat; na de gloeibehandeling zijn CrN-precipitaten ontstaan. De aluminiumpieken zijn afkomstig van het aluminium cupje waarin het preparaat heeft gezeten tijdens de DSC proeven.

De gebruikte methode lijkt niet geschikt voor het bereiken van het doel. De preparaten van de volgende series DSC-metingen zijn afkomstig uit een andere charge $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ – folie van L. Maldziński (University of Technology, Poznan, Polen), met een laag chroomgehalte. Tegen oxidatie en denitreren worden deze preparaten achtereenvolgens electrolytisch verkoperd en vernikkeld. Voor elke serie metingen werd een ander folie gebruikt. Bij de eerste twee series waren deze folie gelegeerd met chroom (naar later bleek). Voor de derde, vierde en vijfde serie werden folies gebruikt zonder merkbare chroomtoevoeging. De folies voor de derde en vierde serie werden tegen oxidatie en denitreren achtereenvolgens electrolytisch verkoperd en vernikkeld. Beide lagen hadden ieder een dikte van ongeveer 10 μm op het preparaat met een dikte van ongeveer 50 μm . Het koper diende voor een goede hechting tussen preparaat en nikkellaag. Het nikkel droeg er zorg voor dat het preparaat niet oxideerde. Zowel koper als



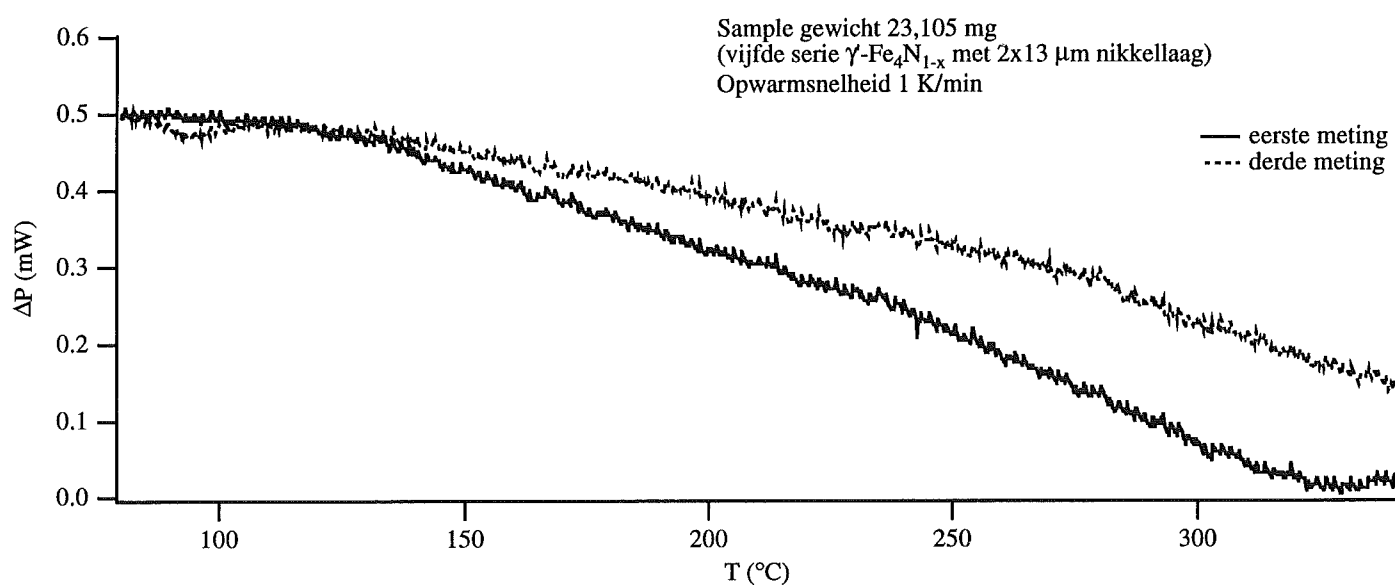
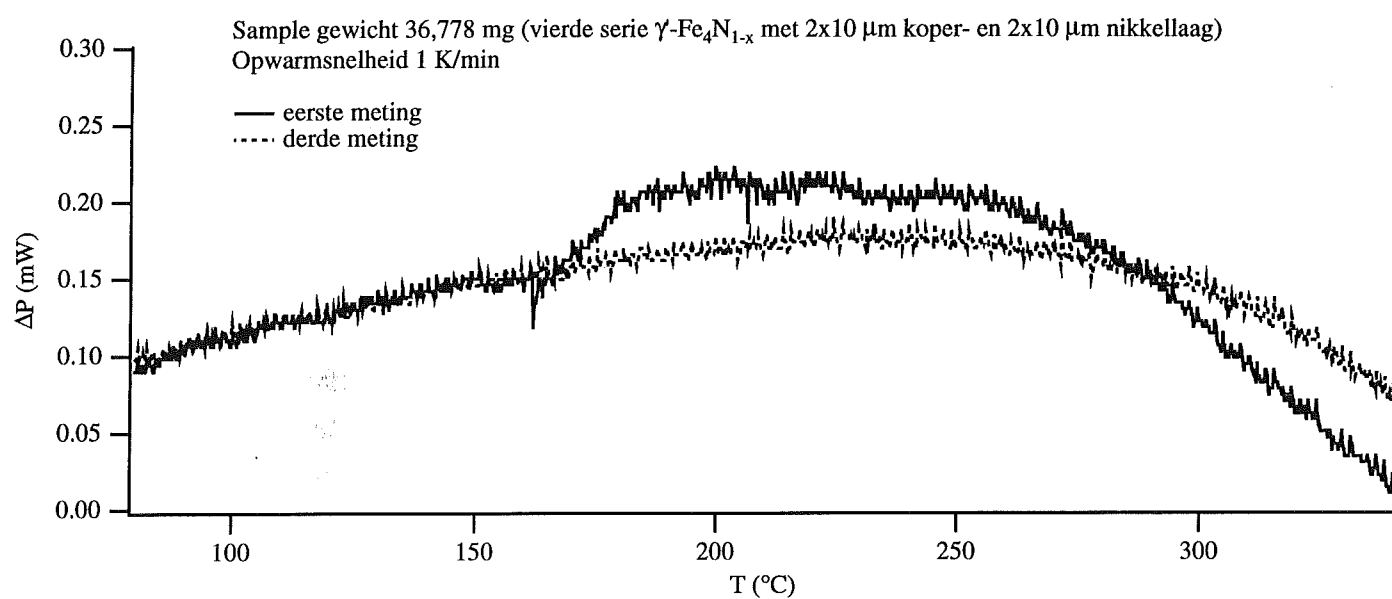
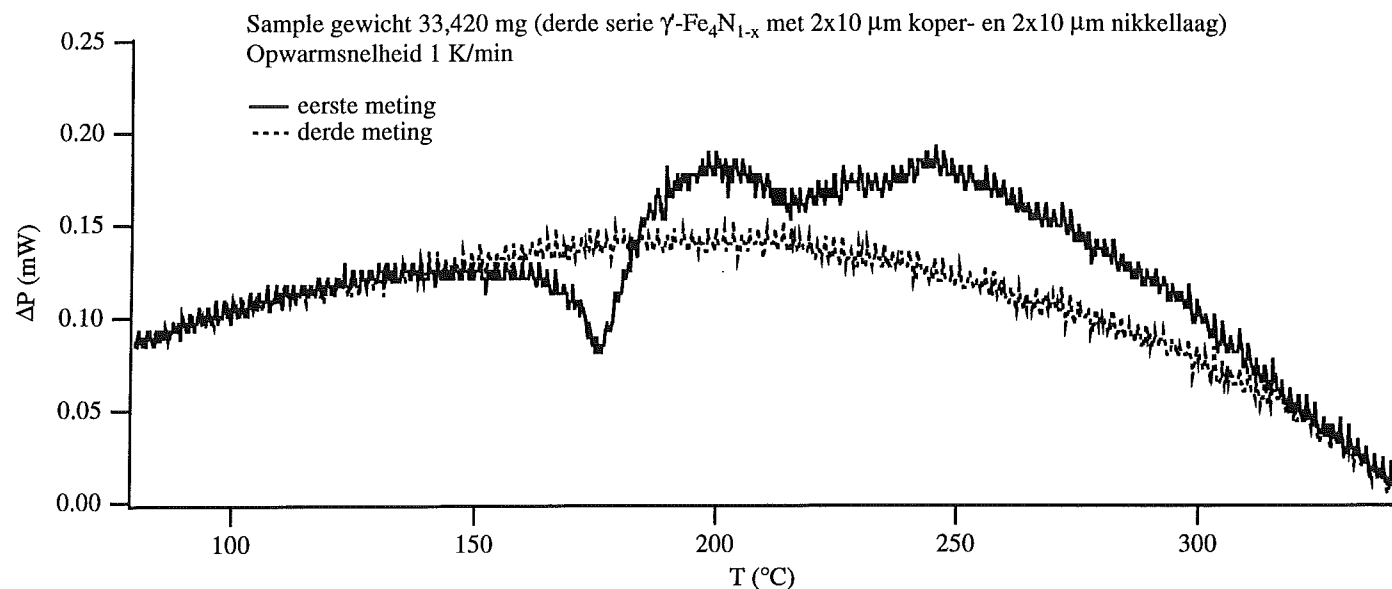
Figuur 21. XRD (Cu-K $\alpha_{1,2}$) aan γ' -Fe₄N_{1-x} - folie met CrN afkomstig van L. Maldziński. Na DSC-werk (en vervolgens 2 uur respectievelijk 33 uur op een temperatuur van 823 K gehouden).

nikkel hebben een lagere affiniteit tot stikstof dan ijzer, zodat de leegloop van stikstof uit γ' -Fe₄N_{1-x} niet verwacht kan worden. Het preparaat werd na het opbrengen van de koper- en de nikkellaag op maat gesneden, zodat de ruimte in het DSC-cupje optimaal benut werd. Twee preparaten werden drie maal gescand van kamertemperatuur tot 623 K visa versa met een scansnelheid van 1 K/min. Als referentiesample werd zuiver ijzer gebruikt dat dungeëtt was tot 50 μ m dikte en van eenzelfde koper- en nikkellaag was voorzien als het γ' -Fe₄N_{1-x} - preparaat. Eerst werd een achtergrondmeting (basislijn) uitgevoerd met twee referentiesamples, welke telkens van de volgende metingen afgetrokken zijn.

Er lijkt alleen bij de eerste, opgaande scan een warmte-effect op te treden, hetgeen op een niet-reversibel proces wijst. Aangezien de warmte-effecten steeds kleiner worden naar mate de proef herhaald wordt, kan de derde opgaande scan worden beschouwd als achtergrond van de eerste. In figuur 22 is voor beide preparaten de eerste en de derde opgaande scan getoond. Wanneer de derde scan als achtergrond voor de eerste beschouwd wordt, treedt er een zeer klein warmte-effect op, dat bij de derde serie duidelijker te zien is dan bij de vierde. Het effect kan te wijten zijn aan een interactie tussen de koper- en de nikkellaag. Ter verificatie van deze interactie wordt 'vers' referentiemateriaal gemeten met als referentie 'oud' referentiemateriaal. Het warmte-effect treedt weer op, zij het in nog mindere mate dan bij het tweede preparaat. Het lijkt erop dat het verouderingsproces reeds bij kamertemperatuur optreedt.

Om te verifiëren of het 'verouderingsproces' iets met de koperlaag te maken heeft, werd een laatste (vijfde) serie metingen uitgevoerd met een preparaat (uit dezelfde charge als de vorige proef) met alleen een nikkellaag van 13 μ m dikte. Het warmte-effect is nu verdwenen (fig. 22) en wordt daarom toegeschreven aan de koperlaag. Daarbij kan gedacht worden aan het grensvlak koper-nikkel, waarop amorfisatie/interdiffusie plaatsvindt en aan oxidatie van het koper dat blootligt aan de gesneden randen van het preparaat. Deze verklaring kan geverifieerd worden door hetzelfde DSC-experiment uit te voeren met alleen een koperlaag opgebracht. Wanneer het warmte-effect ook dan achterwege blijft, kan het effect toegeschreven worden aan interactie tussen nikkel en koper. Als het warmte-effect wel optreedt, kan dit toegeschreven worden aan oxidatie van het koper.

Er werden geen meetbare warmte-effecten waargenomen in γ' -Fe₄N_{1-x} bij temperaturen beneden 623 K.



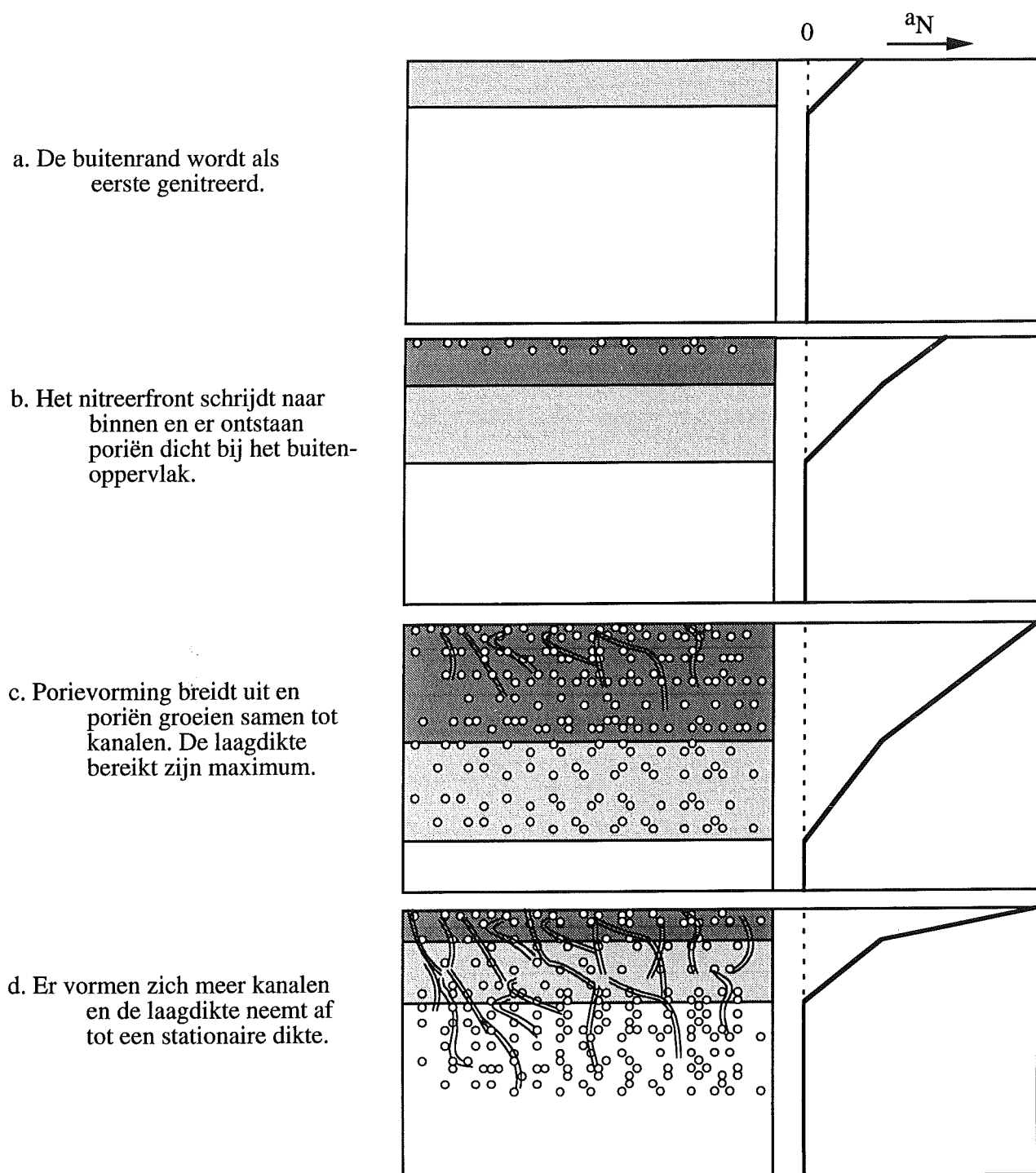
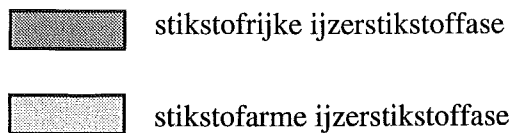
Figuur 22. DSC scans van de derde, vierde en vijfde serie metingen.

5. DISCUSSIE

5.1. Synthetisering van ϵ -Fe₂N_{1-z} - folie ($z \geq 0,5$)

In figuur 12 is te zien dat de tijd die nodig is om een poreus ijzerfolie te nitreren zeer kort is en dat het stikstof er vervolgens zeer snel weer uitloopt. De XRD-scan na afloop van de proef (Cu-K _{α 1,2}, fig. 13, poging 1) toont γ -Fe₄N_{1-x} en een kleine α -Fe[N] piek. In combinatie met lichtmicroscopie (fig. 14a) blijkt het folie een $\sim 10 \mu\text{m}$ dikke γ -Fe₄N_{1-x} - laag op $\sim 30 \mu\text{m}$ dik α -Fe[N] - substraat te zijn. Uit deze resultaten kan het volgende worden afgeleid:

- De gebruikte Cu-K _{α 1,2} - straling geeft geen representatief beeld van de gehele doorsnede van het folie. Er zal dan ook Co-K _{α 1} - straling gebruikt worden voor verdere metingen, die wel tot het midden van het folie doordringt en zodoende informatie geeft over de gehele doorsnede.
- De waargenomen γ -Fe₄N_{1-x} op α -Fe[N] is opmerkelijk, omdat bij de nitreertemperatuur van 933 K volgens het fasendiagram, figuur 2, dan in ieder geval ook γ -Fe[N] (of daaruit voortvloeiend α' -Fe[N]) moet ontstaan tussen γ -Fe₄N_{1-x} en α -Fe[N] (en eigenlijk ook van ϵ -Fe₂N_{1-z} met minder dan 20 at% N, maar de temperatuur van 923 K waarboven deze fase existeert is niet nauwkeurig bekend, zoals te zien in fig. 11). γ -Fe[N] kan echter zijn getransformeerd in α -Fe[N] en γ -Fe₄N_{1-x} tijdens het relatief langzame afkoelen in de thermobalans. Aangezien afschrikken niet mogelijk is in de thermobalans is dit instrument niet geschikt voor het synthetiseren van fasen die bij kamertemperatuur niet stabiel zijn.
- Dankzij de poriën en de hoge temperatuur neemt het folie de stikstof snel op, maar wanneer het folie een zekere temperatuur overschrijdt, krijgt de desorptie van stikstof de overhand (ook dit proces verloopt extra snel dankzij de poriënstructuur) en resulteert slechts een dunne verbindingslaag. Het voordeel van het poreuze folie (snelle opname van stikstof) wordt dus ongedaan gemaakt door de nog veel snellere desorptie van stikstof bij 933 K. Een oplossing is de verticale snelheid van het nitreergas te vergroten, zodat het nitreergas dieper in de poriën dringt en zodoende op meer plaatsen de gewenste nitreerpotentiaal oplegt. De absorptie van stikstof in het folie wordt op deze manier vergroot. Deze oplossing blijkt echter niet te werken (poging 3, 4 en 5). Een dun, niet-poreus folie blijkt een oplossing te bieden (poging 6, 7 en 8). Door een dunner folie te gebruiken vergroot de oppervlakte/volume verhouding en dus de verhouding absorptie/desorptie van stikstof. Ook het gebruik van een niet-poreus folie dringt de stikstofdesorptie meer terug dan de absorptie. De nitreertijd dient nu zeer zorgvuldig gekozen te worden aangezien anders alsnog porievorming optreedt. In figuur 23 zijn de processen die optreden aan het folie-oppervlak schematisch weergegeven. De buitenrand van het ijzerfolie wordt als eerste genitreerd (a). Terwijl het nitreerfront naar binnen schrijdt, worden de eerste poriën dicht bij het



Figuur 23. Schematische ontwikkeling van de laagdikte van ijzerstikstoffasen tijdens nitreren en stikstofactiviteit, a_N , als functie van de dikte.
 Alleen de bovenzijde van elk plaatje is in contact met het nitreergas.

buitenoppervlak gevormd (b). Hier is het stikstofgehalte het grootst en de gloeitijd van de daar als eerste gevormde ijzerstikstoffasen het langst. De poriën kunnen vervolgens samengroeien en kanalen vormen in verbinding met het buitenoppervlak (c). De totale laagdikte van de ijzerstikstoffasen heeft nu een maximum bereikt. Wanneer langer wordt genitreerd, kan de stikstofaanvoer (6) de desorptie van stikstof (7) op de porieoppervlakken (en afvoer via de kanalen) niet meer bijhouden en het ijzer denitreert, totdat slechts een dunne laag ijzerstikstoffasen aan de buitenrand gehandhaafd blijft (d), (Mittemeijer et al., 1983).

- Vanwege de desorptie van stikstof dat vanaf het oppervlak van het folie moet worden aangevuld, zal er een stikstofconcentratiegradiënt over de dikte van het folie ontstaan. Een éénfasig $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ - folie met minder dan 20 at% N kan alleen een stikstofconcentratiegradiënt hebben als het existentiegebied van deze fase dat toelaat. Aangezien dit existentiegebied zeer smal is bij 933 K (zie fig. 11) en bij hogere temperaturen snel breder wordt, zijn de verdere experimenten bij hogere temperaturen uitgevoerd.

Uiteindelijk wordt:

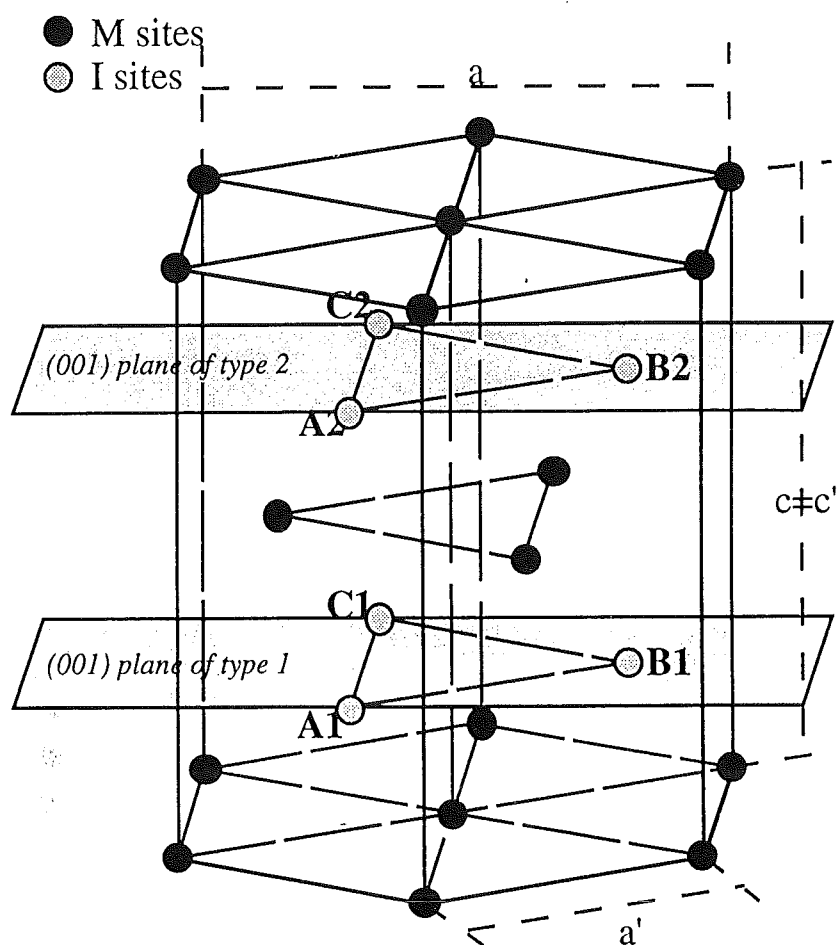
- bij een nitreertemperatuur vlak boven het existentiegebied van $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$,
- bij een nitreerpotentiaal zodanig dat er volgens (Maldziński, 1989) juist geen $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ met meer dan 20 at% N ontstaat en
- met een 20 μm dun niet-poreus ijzerfolie

een nagenoeg éénfasig $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ gesynthetiseerd (poging 8, fig. 14c). Optische microscopie toont een monofasig folie, maar XRD laat nog kleine $\gamma\text{-Fe[N]}$ - pieken zien en opgesplitste $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ - pieken. De pieken komen overeen met stikstofgehaltes van 17,6 en 20,7 at%. Het $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ met meer dan 20 at% N vertoont lange afstands ordening (LRO) onder de stikstofatomen (zie §5.1.1.) hetgeen leidt tot de aanwezigheid van de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z} - \{101\}$ reflectie (zie fig. 18). Een éénfasig $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ - folie zonder $\gamma\text{-Fe[N]}$ kan verkregen worden door:

- een iets hogere nitreerpotentiaal in te stellen,
- een dunner folie te gebruiken of
- korter te nitreren.

5.1.1. Long Range Order (LRO) in $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$

In figuur 24 is het kristalrooster van $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ getoond. Het LRO-model neemt aan dat alle ijzerplaatsen (aangeduid met M) bezet zijn en dat de stikstofplaatsen (aangeduid met I) slechts gedeeltelijk bezet zijn. Zes verschillende stikstofplaatsen worden onderscheiden en aangeduid met A1, B1 ... C2. Wanneer er een voorkeur bestaat om stikstof op één of meerdere van de beschouwde plaatsente positioneren, wordt over lange afstand ordening gesproken (LRO).



Figuur 24. Drie eenheidscellen van het hexagonaal dichtstgepakte (hcp) ijzersubrooster (M-sites) bevatten één eenheidscel van het hexagonale stikstofsubrooster (I-sites). Het stikstofsubrooster wordt opgebouwd uit vlakken van type 1 en type 2, met totaal 6 stikstofplaatsen (aangeduid met A1, B1, C1, A2, B2 en C2) die een driezijdige prisma vormen. De roosterparameters a en c zijn van het ijzersubrooster en a' en c' zijn van het stikstofsubrooster (Kooi et al., 1994).

De $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ - reflecties (XRD) bestaan uit reflecties van het ijzersubrooster en superreflecties. De superreflecties doven geheel uit wanneer de stikstofatomen willekeurig over de beschikbare subroosterplaatsen verdeeld zijn. Wanneer stikstof LRO vertoont, worden sommige superreflecties waarneembaar. Figuur 15 laat zien dat bij de laatste vier pogingen om een homogeen $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ - folie te maken, in het stikstofrijke deel van het $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ de stikstofatomen LRO vertonen (zoals blijkt uit waarnemingen van de $\{101\}$ - superstructuurreflectie, fig. 18), terwijl in het stikstofarme deel van het $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ geen LRO optreedt.

De $\{101\}$ -reflectie treedt op voor beide typen LRO waarvoor de grondtoestanden beschreven werden door (Jack, 1951).

Uit figuur 15 blijkt dat het $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ met minder dan ~ 18 at% N geen van deze twee LRO-typen vertoont, terwijl het $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ met meer dan ~ 18 at% N wel LRO vertoont. Dit is in overeenstemming met de berekeningen aan LRO in $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ door (Kooi et al., 1994) waaruit blijkt dat voor de typen ordening die Jack beschouwde, LRO alleen optreedt boven een bepaald stikstofgehalte. Met behulp van gegevens uit (Somers et al., 1996) wordt dit stikstofgehalte 9,7 at%⁶, hetgeen duidelijk afwijkt van de resultaten van dit werk. Dit kan worden verklaart door temperatuurafhankelijkheid van de energieën (W_i/kT).

5.2. Ontlaten van $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ -folies

5.2.1. Precipitatie van $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ in $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$

Zoals uiteengezet in § 2.6.3., zal $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ ontstaan wanneer $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ geoxideerd wordt. Als wordt aangenomen dat er 2,3 maal zoveel $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ ontstaat dan ijzeroxides (§2.6.3.) en dat deze verhouding ook in de (sterkste) diffractiepieken is terug te vinden, zullen oxidepieken niet waarneembaar zijn wanneer de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ $\{111\}$ net detecteerbaar is. Pas wanneer de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ pieken zeer uitgesproken worden, zullen de oxidepieken zichtbaar zijn. Omdat bovendien zowel $\alpha\text{-Fe[N]}$ als $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ pieken in de XRD scans ontbreken, is het waarschijnlijk dat waargenomen $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ bij alle experimenten niet het gevolg is van de decompositie van $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ in $\alpha\text{-Fe[N]}$ (of $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$) en $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$, maar uitsluitend een gevolg is van de oxidatie van $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$.

⁶ De fractie bezette stikstofplaatsen in $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ waarboven LRO optreedt, wordt gegeven door $\frac{1}{2} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4kT}{2W_c + W_p - W_{pc}}} \right)$ (Kooi et al., 1994), waarbij $W_{pc}/kT = 0$, $W_p/kT = -4,48$ en $W_c/kT = -2,98$ (Somers et al., 1996).

5.2.2. Precipitatie van α -Fe[N]/ α'' -Fe₁₆N₂ en verrijking aan stikstof in γ -Fe₄N_{1-x}

Tijdens het ontlaten van γ -Fe₄N_{1-x} is er een drijvende kracht voor het precipiteren van α -Fe[N] of α'' -Fe₁₆N₂ (§ 2.5.1.). Het stikstofsurplus dat hierdoor ontstaat, wordt opgenomen in γ -Fe₄N_{1-x} (deze fase wordt stikstofrijker) of door gelijktijdige precipitatie van ϵ -Fe₂N_{1-z} met meer dan 20 at% N. De precipitatie van α -Fe[N] en α'' -Fe₁₆N₂ en een verhoging van het stikstofgehalte in γ -Fe₄N_{1-x} werden niet waargenomen. Dit kan twee oorzaken hebben:

- α -Fe[N] (of α'' -Fe₁₆N₂) heeft niet kunnen kiemen
- α -Fe[N] (of α'' -Fe₁₆N₂) heeft wel kunnen kiemen, maar de kiemen zijn niet uitgegroeid en zodoende zo klein gebleven dat deze met XRD niet waargenomen worden.

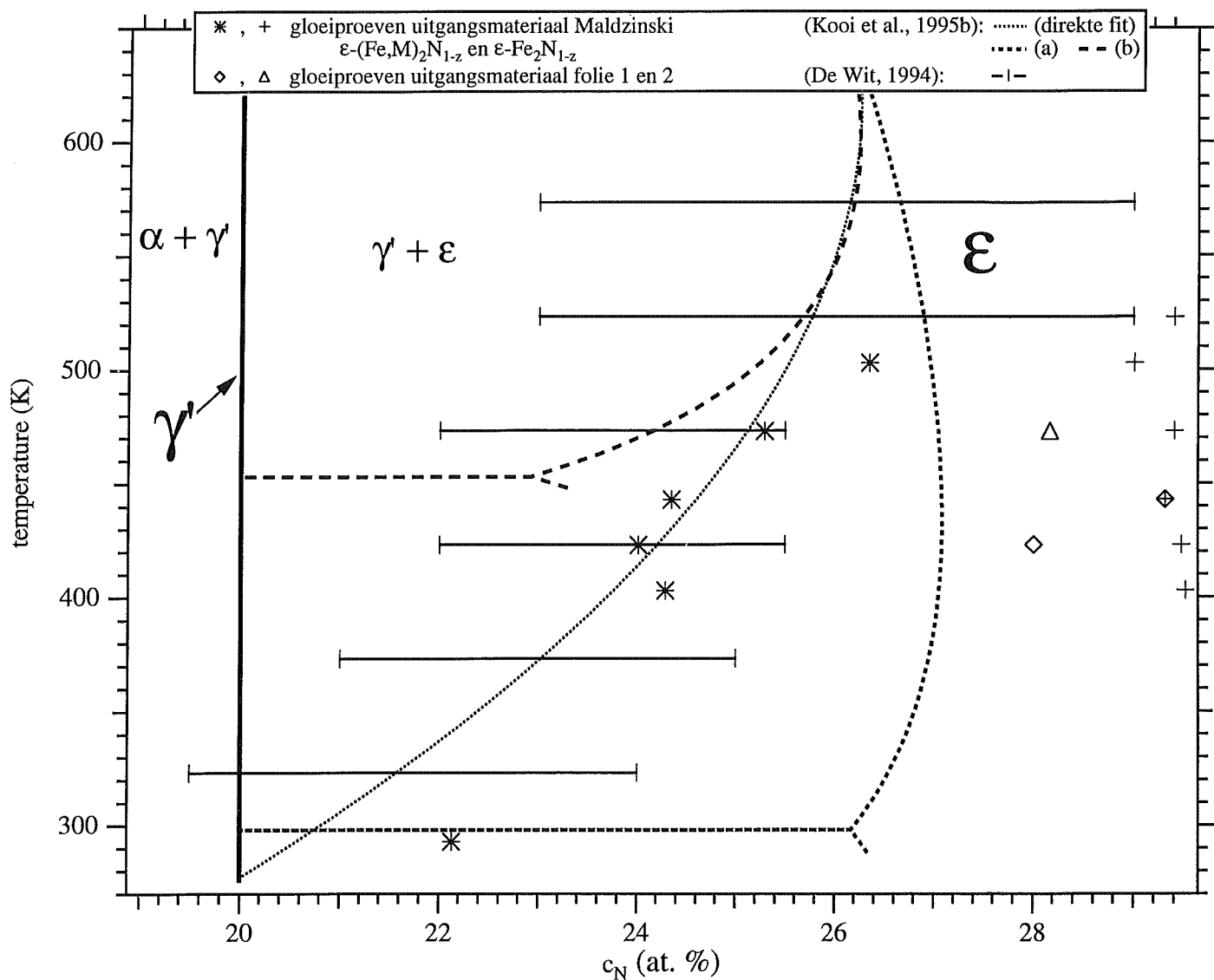
Het laatste is niet waarschijnlijk omdat de diffusie van stikstof in γ -Fe₄N_{1-x} volgens § 2.6.1. groot genoeg is om na een maand ontlaten bij 400 K α -Fe[N] precipitaten van 35 nm te vormen. Voor ijzer is deze grootte voldoende om de precipitaten waar te nemen met XRD (de piekverbreding door deze deeltjesgrootte is minimaal). α -Fe[N] of α'' -Fe₁₆N₂ hebben zodoende niet kunnen precipiteren vanwege kiemproblemen.

De variatie in de gemeten stikstofgehaltenes in γ -Fe₄N_{1-x} (van de verschillende ontlaten en niet-ontlaten folies) is groter dan de onnauwkeurigheid. Er is echter geen enkel verband te vinden met de procesparameters. Het is daarom waarschijnlijk dat de (intern) geschatte onnauwkeurigheid te klein is. Dit kan het gevolg zijn van macrospanningen in de folies.

5.2.3. Stikstofgehaltenes van ϵ -Fe₂N_{1-z} in γ -Fe₄N_{1-x}

Wanneer het gevormde ϵ -Fe₂N_{1-z} niet een gevolg is van het ontlaatgedrag van γ -Fe₄N_{1-x}, maar gevormd wordt ten gevolge van oxidatie en aangenomen wordt dat het ϵ -Fe₂N_{1-z}, dat zich vormt vlak onder de oxidelaag, voldoende snel groeit om fasenevenwicht met γ -Fe₄N_{1-x} in de buurt van het ϵ -Fe₂N_{1-z} te krijgen, dan is het gemeten stikstofgehalte in ϵ -Fe₂N_{1-z} de minimale oplosbaarheid van stikstof in ϵ -Fe₂N_{1-z}, geldig voor de temperatuur waarbij de ontlaatproef is uitgevoerd is.

Figuur 18 laat zien dat de verschillende uitgangsmaterialen zich bij ontlaten niet hetzelfde gedragen. Het Maldziński-folie laat na ontlaten telkens twee ϵ -Fe₂N_{1-z} - {111} pieken zien. De twee pieken van de Maldziński-folies liggen dicht bij elkaar bij toenemende ontlaattemperatuur, hetgeen duidt op een ontmenging van ϵ -Fe₂N_{1-z}. Deze ontmenging treedt echter niet op in het zelfgemaakte folie. De piek van het zelfgemaakte folie ligt telkens in de buurt van de linker (Δ stikstofrijk) piek van het Maldziński -folie. Een verklaring hiervoor is dat de rechterpiek (Δ stikstofarm) van het Maldziński-folie een mengnitride ϵ -(Fe-M)₂N_{1-z} voorstelt, waarbij M voor een metaal staat waarmee het Maldziński-folie vervuild is. Ook de ϵ -Fe₂N_{1-z} - piek van het niet-ontlaten Maldziński-folie is afkomstig van ϵ -(Fe-M)₂N_{1-z}. Daar



Figuur 25. Gedeelte uit het ijzerstikstoffasendiagram met de resultaten van de ontlaattoevenproeven met γ' -Fe₄N_{1-x} gecombineerd met figuur 3.

waar de vervuiling in het ijzerrooster zich bevindt heeft plaatselijk geen $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ kunnen vormen, omdat $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ een zeer sterke ordening heeft en niet de vervuiling M in zijn rooster op kan nemen. De $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ - piek van het niet-ontlaten Maldziński-folie gedraagt zich als een precursor voor de stikstofarme $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ - piek. Ook is het mogelijk dat M de kinetiek van het vormen van $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ beïnvloedt.

In figuur 25 zijn de gemeten minimale oplosbaarheden van stikstof in $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ uitgezet tegen de ontlaattemperatuur. Omdat de gemeten stikstofgehalten in $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ beneden 27 at% N betrekking hebben op een mengnitride, hebben deze eigenlijk geen waarde voor het ijzerstikstoffasendiagram, maar zijn er volledigheidshalve toch aan toegevoegd. De figuur is een uitbreiding op figuur 3.

De Wits resultaten voor de minimale oplosbaarheid van stikstof in $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ liggen bij veel lagere stikstofgehalten dan de resultaten van dit werk. Hierbij moet worden bedacht dat in het geval van De Wit het $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ ontstaat uit een $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ omgeving en dat in dit werk de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ ontstaat door oxidatie van $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$. In het geval van De Wit moet er dus stikstof in het $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ diffunderen om de minimale oplosbaarheid van stikstof in $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ te bereiken. Terwijl in dit werk stikstof juist uit het $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ moet diffunderen om de minimale oplosbaarheid van stikstof in $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ te bereiken. Minimaal één van deze twee experimenten zal kinetisch beperkt zijn geweest om de minimale oplosbaarheid van stikstof in $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ te bereiken. Wanneer wordt aangenomen dat beide experimenten kinetisch beperkt zijn geweest, geeft de geëxtrapoleerde beschrijving (a) van Kooi een gulden middenweg.

De resultaten van dit werk die aan $\epsilon\text{-(Fe-M)}_2\text{N}_{1-z}$ zijn toegeschreven komen echter heel goed overeen met de resultaten van De Wit (en de geëxtrapoleerde beschrijving door de direkte fit van Kooi). Dit kan als volgt worden verklaard: in het werk van de Wit werd door Ne^+ -bombardement de mobiliteit van de ijzeratomen vergroot. Hierdoor kon plaatselijk het $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ transformeren tot $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ met ~20 at% N. Dit $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ was vervolgens een precursor voor vorming van $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ net als bij het ontlaatgedrag van het Maldziński-folie.

6. CONCLUSIES

- Homogene ijzerstikstoffasen kunnen in het temperatuursgebied van 500 tot 850 K gesynthetiseerd worden door uit te gaan van poreuze ijzerfolies. Voor het synthetiseren van homogene ijzerstikstoffasen bij temperaturen boven 850 K moet van niet-poreus ijzerfolie worden uitgegaan en de nitreertijd aangepast worden aan de foliedikte.
- Bij het synthetiseren van eenfasig $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ - folie met minder dan 20 at% N blijken twee soorten $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ te zijn ontstaan. Eén soort vertoont lange afstandsordering onder de stikstofatomen en bevat 20,7 at% N. Het andere soort vertoont geen lange afstandsordering en bevat 17,6 at% N. Dit effect is eerder berekend in de literatuur. De gebiedjes waarover deze twee soorten elkaar afwisselen zijn kleiner dan 1 μm .
- Met behulp van een SIMPLEX-routine kunnen zowel specimen displacement als stikstofgehalte uit de piekposities (gemeten met een röntgendiffractie-scan) van een $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ - folie worden bepaald.
- Zowel röntgendiffractie- als differential scanning calorimetry-experimenten geven aan dat ontlaten van $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ beneden 523 K vanwege kiemproblemen noch tot precipitatie van een andere ijzerstikstoffase noch tot een meer stoechiometrisch $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ leidt. Er zijn zodoende geen aanwijzingen gevonden vóór of tegen de aanwezigheid van $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ en $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ in het ijzerstikstoffasendiagram beneden 523 K.
- Bij differential scanning calorimetry met $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ is het noodzakelijk dat oxidatie van het $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ wordt voorkomen om warmte-effecten ten gevolge van eventuele precipitatiereacties te kunnen onderscheiden van oxidatiereacties.

7. AANBEVELINGEN VOOR VERDER ONDERZOEK

Voor de synthetisering van eenfasig $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ - folie met minder dan 20 at% N is een folie dat nergens dikker is dan 20 μm essentieel. Daarom moet de diktereductie van het ijzerfolie met grote zorg uitgevoerd worden. Aangezien een gaatje in het folie uitgroeit tot een groot gat tijdens chemisch dunetsen tot 20 μm dikte, is het verstandiger om geen gaatje te boren voor de ophanging van het folie in de nitreeroven. Het folie zonder gaatje kan in de oven gehangen worden in een houdertje van platinadraad. Synthetiseren van $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ met minder dan 20 at% N is behalve voor ontlaatexperimenten ook interessant vanwege de gevonden LRO door stikstof in $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ met minder dan 20 at% N. Onderzoek naar het verband tussen nitreertemperatuur/-potentiaal en LRO kan interessante informatie opleveren voor het LRO-model uit de literatuur (Kooi et al., 1994).

De faseïdentificatie na ontlaten van $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ wordt gevoeliger wanneer de intensiteit van de straling wordt opgevoerd (vanwege telstatistiek). Daarom zal het gebruik van synchrotronstraling betere resultaten opleveren. Ook transmissie electronen microscopie is een mogelijkheid om kleine $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ - kiemen waar te kunnen nemen.

Ontlaatexperimenten met andere ijzerstikstoffasen kunnen ook aanwijzingen geven over het existentiegebied van $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ en $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ (zie overzichtstabel 7). De te gebruiken ontlaattemperaturen volgen uit figuur 2. Ontlaatexperimenten met $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ (<20 at% N) geven de meeste kans op resultaat, omdat voor alle vier de mogelijkheden opgesomt in de tabel verschillende precipitatiereacties verwacht worden. Bovendien heeft $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ een zeer breed existentie-gebied, zodat stikstofdifusie makkelijk kan plaatsvinden (mits de diffusiecoëfficiënt groot genoeg is).

Tabel 7. Voorstellen voor ontlaatexperimenten. In de kopjes staan de ijzerstikstoffasen die ontlaten kunnen worden. Wanneer deze fasen ontlaten worden, wordt een ontleding verwacht in andere ijzerstikstoffasen afhankelijk van de presentie van het existentiegebied van $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ en $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ bij de ontlaattemperatuur. De symbolen α , α' , α'' , γ , γ' en ϵ staan respectievelijk voor $\alpha\text{-Fe[N]}$, $\alpha'\text{-Fe[N]}$, $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$, $\gamma\text{-Fe[N]}$, $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ en $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$.

Existentiegebied van $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$		α' of γ	α''	ϵ (<20 at% N)	ϵ (22 at% N) en γ'
present	present	α en α''	-	α'' en γ'	γ' en ϵ (>22 at% N)
absent	present	α en γ'	α en γ'	α en γ'	γ' en ϵ (>22 at% N)
present	absent	α en α''	-	α'' en ϵ (>20 at% N)	α'' en ϵ (>22 at% N)
absent	absent	α en ϵ	α en ϵ	α en ϵ (>20 at% N)	α en ϵ (>22 at% N)

8. DANKWOORD

Op deze manier wil ik iedereen bedanken die heeft bijgedragen aan het tot stand komen van dit verslag. In het bijzonder wil ik Marcel, Amarante en Eric bedanken. Zij hebben mij met grote inzet en enthousiame begeleid. Hierbij mag ik Bart, Peter en Marjon niet vergeten. Niet alleen creëerden zij niet alleen een prettige werksfeer, maar zij stonden me ook vaak bij met oplossingen.

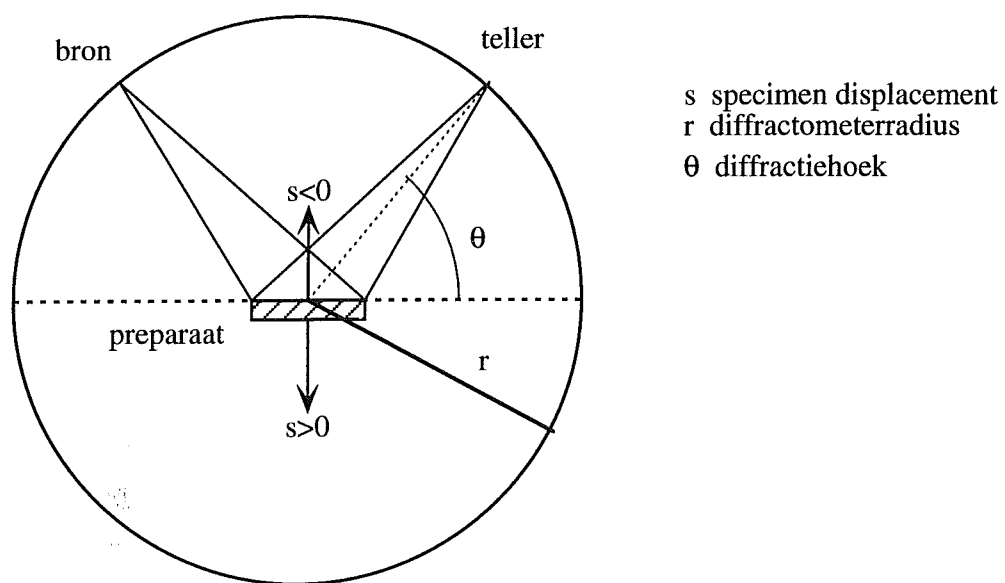
De vakgroep productietechnologie verzorgde de faciliteiten voor microscoperen en nitreren. Pieter, Ton en Nico hebben het microscoperen en nitreren voor een groot deel uitgevoerd. Ik ben hen hiervoor en voor hun ideeën over het onderzoek zeer erkentelijk.

De glasinstrumentmakerij op het laboratorium voor scheikundige technologie dank ik voor het blazen van prima ampullen waarin de folies zijn ontlaten en de soepele afstemming die nodig was in verband met het direct vacuüm trekken van de ampullen na het inbrengen van de folies.

Niek droeg er zorg voor dat de diffractometers in goede conditie waren. Jan verzorgde voor een groot deel het verkoperen en vernikkelen van de folies en de uitvoering van de EPMA-scans.

LITERATUUR

- Atkins, P.W. 1987, Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford, pp. 817-818.
- Cullity, B.D. 1978, Elements of X-Ray Diffraction, California.
- Firrao, D. 1979, B. De Benedetti en M. Rosso, *Metall. Ital.* 71, pp. 373 (Italiaans).
- Grabke, H.J. 1968, *Berichte der Bunsengesellschaft* 72, pp. 533-548.
- Jack, K.H. 1951, *Acta Cryst.* 5, pp. 404-411.
- Kawamura, K. 1960, *J. Jpn. Inst. Met.* 24, pp. 710-714.
- Kiers, C.W.J. 1994, literatuurscriptie, Delft.
- Kooi, B.J. 1994, M.A.J. Somers, E.J. Mittemeijer, *Metal. Mat. Trans. A* 25, pp. 2797-2814.
- Kooi, B.J. 1995a, M.A.J. Somers en E.J. Mittemeijer, Thermodynamics and long-range order of nitrogen in γ' -Fe₄N_{1-x}, *Metall. Mat. Trans. A.*, *in press*.
- Kooi, B.J. 1995b, M.A.J. Somers, E.J. Mittemeijer, An evaluation of the Fe-N phase diagram considering long-range order of N atoms in γ' -Fe₄N_{1-x} and ϵ -Fe₂N_{1-z}, *Metall. Mat. Trans. A.*, *in press*.
- Lehrer, E. 1930, *Z. Elektrochem.* 36 (6), pp. 383-392.
- Maldziński, L. 1989, Ph.D. Thesis, Poznan (Poland) (Pools).
- Mittermeijer, E.J. 1983, M. Van Rooyen, I. Wierszyllowski, H.C.F. Rozendaal en P. Colijn, *Z. Metallkde.* 74, pp. 473-483.
- Mittermeijer, E.J. en J.T. Slycke 1994, Die thermodynamischen Aktivitäten von Stickstoff und Kohlenstoff auferlegt von Nitrier- und Carburiergasatmosphären, Delft.
- Pearson, W.B. 1958, A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys, Pergamon Press, London.
- Somers, M.A.J. 1989, N.M. van der Pers, D. Schalkoord en E.J. Mittemeijer, *Metall. Trans. A* 20A, pp. 1533-1539.
- Somers, M.A.J. en E.J. Mittermeijer 1995, *Metall. Mat. Trans. A* 26, pp. 57-74.
- Somers, M.A.J. 1996, B.J. Kooi, L. Maldziński, E.J. Mittemeijer, A.A. van der Horst, A.M. van der Kraan en N.M. van der Pers, Thermodynamics and long-range order of interstitials in an hcp lattice: Nitrogen in ϵ -Fe₂N_{1-z}, *Acta Materialia*, *in press*.
- Source Book on Nitriding 1977, A discriminative selection of outstanding articles from the periodical and reference literature, ASM OHIO.
- Tuinstra, P. 1993, afstudeerscriptie Materiaalkunde TU Delft, april 1993.
- Wit, L. de 1994, Ph.D. Thesis, Utrecht.



Figuur 26. Specimen displacement. Wanneer het diffracterende volume van het preparaat onder of boven het midden van de goniometercirkel is geplaatst, treedt er specimen displacement op.

BEPALING VAN STIKSTOFGEHALTE IN IJZERNITRIDES UIT XRD-METINGEN

Stikstofgehalte van γ' -Fe₄N_{1-x}

De roosterconstante, a , van γ' -Fe₄N_{1-x} hangt als volgt af van het stikstofgehalte (Somers et al., 1989):

$$a = 0,37988 + 1,482 \cdot 10^{-3} (c_N - 20) \quad (A1)$$

in nm, waarbij c_N het stikstofgehalte in at% voorstelt. Aangezien de roosterconstante de HKL-vlakkenafstand bepaalt, welke op zijn beurt de piekpositie in een XRD-scan geeft volgens

$$\frac{1}{d^2} = \frac{H^2 + K^2 + L^2}{a^2} \quad \text{en} \quad (A2)$$

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad , \quad (A3)$$

waarbij d de vlakkenafstand van {HKL}, n een geheel getal, en θ de diffractiehoek voorstelt, kunnen de piekposities in principe omgerekend worden naar een stikstofgehalte. Hierbij moet worden bedacht dat piekverschuiving ook andere oorzaken kan hebben, zoals macrospanningen, instrumentfouten, thermische uitzetting en specimen displacement (Cullity, 1978).

Verwacht wordt, dat een poreus folie dat homogeen van samenstelling is, geen macrospanningen bevat, de instrumentfouten zijn kleiner dan $0.02^\circ 2\theta$ en de invloed van temperatuur is verwaarloosbaar binnen 5 K van 293 K (lineaire uitzettingscoëfficiënt van γ' -Fe₄N_{1-x} bij 293 K is $(7,62 \pm 0,75) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Somers et al., 1989)) ten opzichte van de nauwkeurigheid van de metingen en de instrumentfouten. De specimen displacement wordt berekend met (Cullity, 1978):

$$2\theta_{\text{real}} = 2\theta_{\text{measured}} + \frac{180 \cdot s \cdot \sin(2\theta_{\text{measured}})}{\pi \cdot r \cdot \sin(\theta_{\text{measured}})} \quad (A4)$$

met r de diffractometerradius (200,0 mm voor de metingen met Co-K_{α1} en 200,6 mm voor de Cu-K_{α1,2} metingen) en s de specimen displacement, (fig. 26). Een positieve s betekent dat het preparaat uit de driehoek bron, centrum, teller ligt en een negatieve s betekent dat het preparaat in de driehoek bron, centrum, teller ligt.

Specimen displacement heeft een relatief groot effect op de bepaling van het stikstofgehalte, omdat de XRD-metingen aan (niet-vlakke) folies en aan grove poederdeeltjes zijn uitgevoerd teneinde de plastische vervorming van de genitreeerde folies zo klein mogelijk te houden. Dit laatste is noodzakelijk omdat zware plastische vervorming piekverbreding tot gevolg heeft, zodat de {111}-reflecties van ϵ -Fe₂N_{1-z} verdwijnen onder de staart bij hoge 2θ van de {111}-reflecties van γ' -Fe₄N_{1-x}.

Voor de bepaling van het stikstofgehalte in $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ - folies worden de volgende twee methoden gevolgd.

Methode I

De piekpositie van $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ bij de grootste diffractiehoek wordt gemeten, waarna het stikstofgehalte met behulp van (A1) bepaald wordt. De grote diffractiehoek geeft een grote afhankelijkheid van het stikstofgehalte en een relatief kleine afhankelijkheid van specimen displacement. Ook effecten veroorzaakt door het niet vlak zijn van het preparaat zijn bij grote diffractiehoek minimaal. Ter bepaling van de instrumentfouten wordt de reflectie van een siliciumstandaard met vergelijkbare diffractiehoek gemeten.

Methode II

Bij de bepaling van het stikstofgehalte in $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ wordt ook de specimen displacement in rekening gebracht. Hiervoor worden de piekposities van meerdere (minimaal 3) $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ - reflecties gebruikt. De specimen displacement en het stikstofgehalte worden beiden als volgt bepaald: er worden beginwaarden aangenomen voor het stikstofgehalte, c_N , en de specimen displacement, s ($c_N = 20$ at% N, $s = 10$ μm). Voor iedere reflectie, HKL, wordt het verschil, $\Delta 2\theta$, bepaald tussen de diffractiehoek 2θ . Dit is de gemeten diffractiehoek ($2\theta_{\text{measured}}$) gecorrigeerd voor specimen displacement, s , (A4) minus de diffractiehoek 2θ , berekend voor het stikstofgehalte, c_N , (A1-3).

$$\Delta 2\theta = 2\theta(s, 2\theta_{\text{measured}}) - 2\theta(c_N, \text{HKL}) \quad . \quad (\text{A5})$$

Vervolgens wordt

$$\sum_{\text{HKL}} (\Delta 2\theta)^2 \quad (\text{A6})$$

geminimaliseerd met behulp van een simplex routine door de specimen displacement en het stikstofgehalte te variëren. De kwaliteit van de fit volgt uit de fout in het stikstofgehalte δc_N (95% betrouwbaarheidsinterval):

$$\delta c_N = t_{n-2} \sqrt{\sum_{\text{HKL}} \Delta c_N^2 / n(n-1)} \quad (\text{A7})$$

met t_{n-2} de student-t factor voor twee vrijheidsgraden, n het aantal reflecties dat meegenomen wordt en Δc_N het verschil tussen het stikstofgehalte volgens de fit en het stikstofgehalte berekend voor reflectie HKL waarbij de specimen displacement die uit de fit volgt in rekening wordt gebracht.

Op dezelfde manier wordt de fout in de specimen displacement bepaald:

$$\delta s = t_{n-2} \sqrt{\sum_{HKL} \Delta s^2 / n(n-1)} \quad (A8)$$

waarbij Δs het verschil is tussen de specimen displacement volgens de fit en de specimen displacement berekend voor reflectie HKL waarbij het stikstofgehalte dat uit de fit volgt in rekening wordt gebracht.

Eerst worden alleen de sterkste reflecties meegenomen. De zwakkere kunnen toegevoegd worden wanneer de kwaliteit van de fit daardoor verbetert (en de fout in het stikstofgehalte afneemt).

Stikstofgehalte in $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$

De roosterstanten $a\sqrt{3}$ en c van $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ zijn gerelateerd aan het stikstofgehalte volgens (Somers et al., 1996)

$$a\sqrt{3} = 0.44709 + 0.0673 \cdot y_N \quad \text{en} \quad (A9a)$$

$$c = 0.42723 + 0.0318 \cdot y_N \quad (A9b)$$

met $a\sqrt{3}$ en c in nm en waarbij y_N de fractie bezette stikstofplaatsen van het stikstofsubrooster voorstelt en gerelateerd is aan het stikstofgehalte, c_N , volgens

$$y_N = \frac{c_N}{100 - c_N} \quad (A10)$$

waarbij c_N in at% is gegeven.

Op dezelfde manier als bij de stikstofgehaltebepaling in $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ zijn de roosterconstanten gerelateerd aan de diffractiehoek voor een gegeven vlakkenschaar. In preparaten die voornamelijk uit $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ bestaan is het aandeel van $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ zo klein dat alleen de sterkste pieken, namelijk de $\{111\}$ en de $\{200\}$, meetbaar zijn en methode II niet zinvol is voor slechts twee pieken (twee vrijheidsgraden fitten dan altijd).

