

IMPLANTAÇÃO IÔNICA E DIFUSÃO AUXILIADA POR RADIAÇÃO DE
ESTANHO EM FERRO E AÇOS *

Paulo Henrique Dionisio

Tese realizada sob orientação do
Dr. Israel J. R. Baumvol e apre-
sentada ao Instituto de Física
da UFRGS em preenchimento par-
cial dos requisitos para a obten-
ção do grau de Doutor em Ciências.

* - Trabalho parcialmente financiado pela Financiadora de
Estudos e Projetos (FINEP) e pelo Conselho Nacional
de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

UFRGS
Instituto de Física
Porto Alegre

1986

AGRADECIMENTOS

A todos quantos, por seu elevado espírito científico e sua aguçada consciência profissional, às custas de sacrifício pessoal e vencendo barreiras quase intransponíveis, têm conseguido fazer com que esta continue a ser uma instituição de pesquisa, de tal forma que me foi possível, em dado momento da vida, simplesmente decidir-me por completar minha formação acadêmica;

a todos quantos, por seu elevado sentido de Universidade, emprestaram-me seus equipamentos, seus livros, seus conhecimentos e sua participação;

ao Prof. I.J.R. Baumvol, por sua orientação segura, sua atenção permanente e seu empenho pessoal na realização deste trabalho;

ao pessoal de apoio, cuja participação, do preparo de amostras à confecção gráfica, foi indispensável;

a todos quantos, colegas, amigos e familiares, contribuíram com seu estímulo e seu apoio decidido,

meus sinceros agradecimentos.

Gaul Jonivis

RESUMO

O objetivo deste trabalho é estudar a composição, a estrutura e a morfologia de superfícies de ferro e aços impurificadas com estanho, tanto por implantação iônica direta como por difusão auxiliada por radiação. Amostras de ferro puro, de um aço-ferramenta e de um aço inoxidável austenítico foram tratadas por esses dois processos e analisadas por CEMS ("Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy") e RBS ("Rutherford Backscattering Spectrometry").

Em todos os casos estudados, verifica-se a formação de fases intermetálicas diferentes das obtidas mediante procedimentos convencionais sob condições de equilíbrio termodinâmico. Essas fases de não-equilíbrio são interpretadas como ligas amorfas ou soluções sólidas de estrutura cristalina fortemente danificada, constituídas basicamente de Fe e Sn, com algum conteúdo de C, Cr ou Ni, conforme o tipo de material em estudo. A tendência para a formação dessas fases de não-equilíbrio mostra-se mais pronunciada nas amostras diretamente implantadas do que nas tratadas por difusão auxiliada por radiação.

Estuda-se também a evolução térmica das superfícies tratadas. Verifica-se que, quando submetidas a temperaturas progressivamente mais elevadas, as fases de não-equilíbrio evoluem para fases idênticas às obtidas mediante procedimentos convencionais sob condições de equilíbrio termodinâmico. Os compostos intermetálicos assim obtidos tendem a sofrer decomposição a temperaturas inferiores às prescritas nos diagramas de fase de equilíbrio. No caso do ferro puro, sugere-se ainda a formação de micro-precipitados de estanho nos contornos de grão.

Os resultados obtidos são interpretados em termos de estudos recentes sobre a formação de fases intermetálicas amorfas ou meta-estáveis por implantação iônica e difusão auxiliada por radiação. Mostram-se finalmente, de forma tentativa, as possíveis conexões entre os resultados relatados e as alterações observadas nas propriedades tribológicas e na resistência à oxidação térmica do ferro e aços tratados com estanho pelos dois processos mencionados.

ABSTRACT

We study in this work the composition, the structure and the morphology of surfaces of iron and steels treated by direct ion implantation and radiation enhanced diffusion of tin. Samples of pure iron, a tool steel and a stainless steel were treated by the two above mentioned processes and then analysed by Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy (CEMS) and Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS). For all the samples studied we see the formation of intermetallic phases different from those usually obtained under conditions where thermodynamic equilibrium prevails. These non-equilibrium phases are interpreted as amorphous alloys or highly damaged solid solutions of tin in iron, probably with some content of C, Cr or Ni in the case of steels. The trend to form non-equilibrium phases is higher in the directly implanted samples.

The study of the thermal evolution of the treated surfaces shows the transformation of these non-equilibrium phases to intermetallic phases similar to those

obtained by conventional equilibrium processes. The intermetallic compounds so formed show a tendency to decompose at temperatures lower than those prescribed in the corresponding equilibrium phase diagrams. In the case of pure iron it was also suggested that tin segregates at the grain boundaries of the substrate.

These results are interpreted in terms of some empirical rules currently being developed about the formation of amorphous and metastable intermetallic phases by ion implantation and ion beam mixing. We also show tentatively the possible relations of our results with the alterations observed on the tribological behaviour and on the thermal oxidation properties of iron and steels treated with tin by the two above mentioned processes.

ÍNDICE

APRESENTAÇÃO	11
I - INTRODUÇÃO	14
I.1 - Metalurgia, Implantação Iônica e Difusão Auxiliada por Radiação	14
I.2 - Efeitos de II e RED de estanho sobre as propriedades do ferro e de aços	24
I.2a - Efeitos tribológicos	26
I.2b - Cinética de oxidação a temperaturas elevadas	34
I.3 - A proposta de trabalho e os procedimentos adotados.	40
II - A METALURGIA DO SISTEMA Fe-Sn E OUTROS SISTEMAS BINÁRIOS DE INTERESSE	44
II.1 - O sistema Fe-Sn	44
II.2 - A metalurgia do estanho	47
II.3 - Outros sistemas binários de interesse	51
III - IMPLANTAÇÃO IÔNICA E DIFUSÃO AUXILIADA POR RADIAÇÃO .	53
III.1 - Implantação Iônica ,.....	53
III.1a - O perfil de concentração dos átomos implantados.	55
III.1b - O perfil de deposição de energia	67
III.1c - Fenômenos relacionados ao bombardeamento iônico de um sólido	68
III.2 - Mixagem por bombardeamento iônico (IBM) e difusão auxiliada por radiação (RED) em interfaces	77

IV - ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE ELÉTRONS DE CONVERSÃO (CEMS) E RETROESPALHAMENTO DE RUTHERFORD (RBS)	83
IV.1 - CEMS	83
IV.2 - RBS	92
V - CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES TRATADAS POR II E RED DE Sn - O CASO DO FERRO PURO	99
V.1 - Apresentação	99
V.2 - "Direct ion implantation and radiation enhanced diffusion of tin into iron."	102
V.3 - Comentários	112
VI - CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES TRATADAS POR II E RED DE ESTANHO - O CASO DE UM AÇO FERRAMENTA	116
VI.1 - Apresentação	116
VI.2 - Amostras diretamente implantadas	117
VI.3 - Amostras tratadas por RED	122
VI.4 - Discussão	124
VII - CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES TRATADAS POR II E RED DE ESTANHO - O CASO DE UM AÇO INOXIDÁVEL	127
VII.1 - Apresentação	127
VII.2 - Amostras diretamente implantadas e analisadas por CEMS do ^{119}Sn	128
VII.3 - Amostras tratadas por RED e analisadas por CEMS do ^{119}Sn . Amostras tratadas por II e RED e analisadas por CEMS do ^{57}Fe	133
VII.4 - Discussão	140
VIII - CONCLUSÕES GERAIS E DISCUSSÃO FINAL	143
VIII.1 - Conclusões gerais	143
VIII.1a - Composição e morfologia das superfícies tratadas	143
VIII.1b - Estudos de evolução térmica	145
VIII.2 - Discussão dos resultados	146
VIII.3 - Conexão com os estudos tribológicos e de oxidação	150
BIBLIOGRAFIA	154

APÊNDICE I - "INTERMETALLIC PHASES FORMED DURING TIN IM- PLANTATION INTO IRON AND STEELS"	163
APÊNDICE II - "MODIFICATIONS OF THE MECHANISMS OF HIGH TEMPERATURE OXIDATION OF STEELS BY TIN ION IMPLANTATION AND RADIATION ENHANCE DIFFUSION. PART I - HIGH CARBON STEEL"	170
APÊNDICE III - "ANALYSIS OF UNRESOLVED RBS SPECTRA"	199

APRESENTAÇÃO

Este trabalho consiste essencialmente na reprodução dos artigos "Intermetallic phases formed during tin implantation into iron and steels", por P.H.Dionisio, B.A.S. de Barros Jr. e I.J.R. Baumvol [1] (Artigo 1), "Comparative study of intermetallic phases formed by direct ion implantation and radiation enhanced diffusion of tin in two kinds of steel", por P.H. Dionisio, B.A.S. de Barros Jr. e I.J.R. Baumvol [2] (Artigo 2) e "Direct ion implantation and radiation enhanced diffusion of tin into iron", por P.H. Dionisio, C. Scherer, S.R. Teixeira e I.J.R. Baumvol [3] (Artigo 3). Algumas circunstâncias, no entanto, levaram-nos a reorganizar e reformular parcialmente o seu conteúdo, ao invés de simplesmente reproduzi-los na forma como foram publicados.

Quando do início do trabalho, nossa motivação principal dirigia-se para os sistemas mais promissores em termos de aplicações tecnológicas, ou seja, os aços. Optamos, então, por comparar diversos sistemas submetidos ao mesmo tratamento (Artigo 1). O Artigo 2 já mostrou ser conveniente compararem-se também os resultados da aplicação de tratamentos di-

versos ao mesmo material. Mas foi apenas quando nos voltamos mais atentamente para o sistema mais simples, ou seja, o ferro puro, que alguns comportamentos básicos ficaram esclarecidos, surgindo, então, uma visão mais unificada do conjunto inteiro de dados disponíveis. Conforme exposto ao longo do trabalho, justificou-se mesmo uma reinterpretação de parte do material contido nos dois primeiros artigos.

Em vista disso, optamos por inverter aqui a ordem de apresentação de nossos resultados, iniciando justamente pelo caso do ferro puro. Isto é feito a partir do Capítulo V, que consta essencialmente da reprodução do Artigo 3; no contexto deste artigo, parte do material contido no Artigo 1 é reapresentado e reinterpretado. O Capítulo VI trata do aço-ferramenta e reúne o material referente a este sistema contido nos Artigos 1 e 2. O aço inoxidável é estudado no Capítulo VII; como a maior parte do material referente a este sistema consta do Artigo 2, este vai aí reproduzido. O Artigo 1 encontra-se reproduzido ao final da Tese, no Apêndice I. No Capítulo VIII estão as discussões finais e as conclusões gerais do trabalho.

Os quatro primeiros capítulos são introdutórios. Neles não se pretende expor detalhada e rigorosamente cada um dos assuntos tratados, mas apenas colecionar as informações básicas necessárias ao desenvolvimento das discussões posteriores. No Capítulo I é feita uma apresentação dos processos de Implantação Iônica e Difusão Auxiliada por Radiação e de suas relações com a Metalurgia. Revisam-se também aí as alterações

produzidas nos comportamentos tribológicos e frente à oxidação térmica do ferro e de aços tratados com estanho por esses dois processos, alterações essas que constituem a motivação e a justificativa para a realização do presente trabalho. No Capítulo II são apresentados alguns dados metalúrgicos sobre os sistemas metálicos envolvidos neste estudo. O Capítulo III descreve mais detalhadamente os processos de Implantação Iônica e Difusão Auxiliada por Radiação, procurando dar uma idéia fenomenológica dos mecanismos básicos envolvidos, tal como são atualmente entendidos. O Capítulo IV trata dos métodos de análise de superfície utilizados, ou seja, a Espectroscopia Mössbauer de Electrons de Conversão - CEMS ("Conversion Electron Mössbauer Specroscopy") e o Retroespalhamento de Rutherford - RBS ("Rutherford Backscattering Spectrometry"), voltando-se principalmente para aspectos relacionados com a aplicação destas técnicas no contexto do presente trabalho.

A título de complementação do trabalho, incluímos ainda mais dois apêndices. No Apêndice II reproduzimos o artigo "Modifications of the mechanisms of high temperature oxidation of steels by tin ion implantation and radiation enhance diffusion, Part I - high carbon steel", por P.H. Dionisio e I.J.R. Baumvol [4]. No Apêndice III, fazemos constar o trabalho "Analysis of unresolved RBS spectra", por C. Scherer, S. R. Teixeira e I.J.R. Baumvol [5], por descrever um algoritmo utilizado no tratamento de alguns de nossos dados.

I - INTRODUÇÃO

I.1 - Metalurgia, Implantação Iônica e Difusão Auxiliada por Radiação

A Metalurgia tem sido, ao longo dos séculos, a arte e a ciência de manipular os metais, alterando-lhes as propriedades de modo a torná-los aptos a uma maior variedade de aplicações tecnológicas. Muitas vezes, efeitos consideráveis são obtidos pela adição a um metal de base de pequenas quantidades de outras espécies atômicas, metálicas ou não. Por exemplo, a solubilidade máxima do estanho em ferro à temperatura ambiente é da ordem de 5 at.%, mas a presença de apenas 0,05at.% de Sn já produz sensível endurecimento do Fe, o que acarreta alterações em muitas de suas propriedades mecânicas [6]. Outras vezes, misturam-se duas ou mais espécies metálicas em proporções consideráveis, resultando uma liga com características inteiramente novas. Assim, os latões são feitos à base de cobre e zinco, enquanto que os bronzes são ligas de cobre com outros metais, geralmente o estanho.

Mas as propriedades de uma amostra metálica não são determinadas apenas por sua composição, mas também por to-

da sua história metalúrgica anterior. Assim, a temperatura e o tempo durante o qual a mistura de elementos é homogeneizada, a taxa de resfriamento, os tratamentos térmicos como recozimento e têmpera, bem como outros processos aos quais uma peça possa ser submetida durante a fase de preparação, influenciam a homogeneidade, a perfeição estrutural, o tamanho dos grãos cristalinos e outras características, determinando suas propriedades físicas de um modo geral. Por exemplo, tomando-se por metal de base o ferro, adicionando-lhe proporções adequadas de carbono, cromo, níquel, manganês, enxofre, vanádio e outros tantos elementos de liga, e dando-se às misturas os tratamentos adequados, podem-se produzir aços tão duros como os aços-ferramenta ou tão resistentes à corrosão como os aços inoxidáveis; podem-se obter ligas com coeficiente de dilatação térmica tão pequeno como as ligas invar; podem-se obter materiais com propriedades magnéticas tão extremas, que alguns se prestam à fabricação de ímans permanentes, outros servem como núcleos de transformadores, enquanto outros ainda são paramagnéticos, como os aços austeníticos; podem-se, enfim, fabricar materiais cujas propriedades físicas tais como condutividade elétrica, condutividade térmica, ductilidade, resistência mecânica, etc. abrangem uma faixa muito ampla, proporcionando correspondentemente uma ampla gama de aplicações tecnológicas.

Até aqui, enfatizamos as propriedades extensivas dos materiais, aquelas que caracterizam uma peça metálica como um todo ("bulk properties"). Mas é sabido que muitas propriedades importantes dos metais dependem da constituição e da

morfologia de uma camada apenas superficial; por exemplo, a dureza, a resistência à fadiga, a resistência à corrosão e as propriedades tribológicas (que se relacionam com os fenômenos de atrito e desgaste). Com o fim de controlar tais propriedades, foram desenvolvidos muitos processos de tratamento das superfícies metálicas. Entre eles estão os chamados processos termoquímicos, como a cementação, a nitretação, a carbonitretação e a boretação [7]. A nitretação, por exemplo, consiste em manter-se a peça a ser tratada a uma temperatura de cerca de 500°C sob um fluxo de amônia; a esta temperatura, a amônia se dissocia e o nitrogênio resultante se difunde termicamente até uma certa profundidade, formando precipitados de nitretos de ferro na região mais externa e ficando em solução sólida nas regiões mais profundas atingidas. A camada formada por nitretos, denominada "camada branca", é quebradiça e costuma desprender-se quando em serviço, devendo pois ser removida. Uma vez completa do o tratamento mediante a remoção da camada branca, obtém-se uma peça cujas propriedades superficiais são consideravelmente melhores do que as do aço não tratado e cujas propriedades extensivas permanecem inalteradas.

Outro tratamento de superfícies muito utilizado industrialmente é a deposição eletrolítica de espécies metálicas selecionadas, como o ouro, a prata, o cromo e o níquel. Assim, a peça tratada fica recoberta por uma fina película cujo efeito é, geralmente, ao mesmo tempo decorativo e protetor. O estanho é também muito utilizado sob a forma de revestimento superficial, principalmente na proteção de materiais ferrosos

contra a corrosão (como, por exemplo, nas chamadas folhas de Flandres). Um revestimento de estanho pode ser obtido por deposição eletrolítica, ou então pela simples submersão da peça a ser tratada em um banho de estanho fundido.

A Implantação Iônica consiste justamente na introdução de átomos estranhos na superfície de um substrato sólido, mediante o bombardeamento de um alvo por um feixe de íons energéticos. É natural, portanto, que tenha sido desde logo cogitada como alternativa para os processos metalúrgicos convencionais de tratamento de superfícies. Pelo menos em princípio, a Implantação Iônica apresenta algumas vantagens sobre os tratamentos convencionais, de modo que representa uma considerável ampliação dos recursos à disposição dos metalurgistas [8]:

(i) Trata-se de um processo universal: podem-se implantar átomos de praticamente qualquer elemento químico em qualquer substrato sólido.

(ii) A pureza da espécie atômica implantada e a ausência de contaminação do substrato atingem índices quase ideais.

(iii) Na difusão térmica, a concentração superficial e o perfil de profundidade do dopante dependem ambos da temperatura em que o processo se realiza. Na Implantação Iônica, estas duas variáveis podem ser controladas separadamente e independentemente da temperatura: o perfil de profundidade de-

pende da energia dos íons implantados e a concentração depende da densidade do feixe incidente e do tempo de duração do processo.

(iv) O processo pode ser realizado a temperaturas suficientemente baixas para que não haja alteração nas propriedades extensivas do substrato.

(v) O processo se realiza fora do equilíbrio termodinâmico. Isto significa que as regras usuais de solubilidade podem ser superadas, atingindo-se níveis de concentração de impurezas inacessíveis pelos métodos convencionais; e que se podem produzir fases meta-estáveis com estequiometrias e estruturas não usuais. Ampliam-se, assim, as possibilidades de obtenção de materiais com características inteiramente novas.

(vi) A peça tratada mantém suas dimensões originais e não requer qualquer acabamento após o tratamento por implantação.

(vii) A região tratada é parte integrante do substrato. Não há fronteira definida entre o interior do material e a camada superficial tratada, de modo que não ocorrem os problemas de aderência observados em muitos processos convencionais que criam uma interface bem definida.

(viii) A quantidade de material empregado é bem menor do que nos processos convencionais.

Dentre as dificuldades e limitações apresentadas pela Implantação Iônica, salientamos:

(i) Algumas substâncias, devido a características próprias, tal como elevada temperatura de sublimação, não se prestam à produção de feixes iônicos intensos, sendo pois difíceis de implantar.

(ii) O desgaste da superfície do substrato pelo bombardeamento iônico ("sputtering") determina que haja um limite superior para a quantidade de material que se pode implantar, uma vez que, a partir de um certo ponto, os próprios átomos implantados começam a ser expulsos do substrato.

(iii) Por envolver uma tecnologia sofisticada, a Implantação Iônica é um processo relativamente dispendioso.

Já a Difusão Auxiliada por Radiação pode ser considerada como uma alternativa para a implantação iônica direta. Consiste basicamente em depositar-se sobre a peça a ser tratada um filme fino (~100 m μ) do material que se quer implantar, bombardeando-o depois com um feixe de ions, geralmente nitrogênio ou um gás nobre. Como se sabe, o bombardeamento produzirá uma grande quantidade de defeitos pontuais, isolados ou em aglomerados, tanto no substrato como no filme. A presença desses defeitos facilita consideravelmente a difusão dos átomos que constituem o filme para dentro do substrato e vice-ver

sa, daí falar-se em difusão auxiliada por radiação. Para um da do sistema filme-substrato, a temperatura em que se realiza o processo é o principal fator determinante do resultado obtido: é necessário que ela seja tal que haja energia suficiente para ativar a migração dos defeitos produzidos pela irradiação. Embora isto seja uma desvantagem em relação à implantação direta, que pode ser realizada com o substrato a qualquer temperatura, representa ainda uma grande vantagem em relação aos tratamentos convencionais, pois a temperatura requerida é muito inferior à que seria necessária para que ocorresse a difusão tér mica das espécies na ausência dos defeitos produzidos pelo bombardeamento. A natureza do gás utilizado também influencia o processo: se os ions do feixe forem quimicamente ativos, poderão reagir com o material bombardeado.

As expressões "Difusão Auxiliada por Radiação" ("Radiation Enhanced Diffusion" - RED) e "Mixagem por Bombardeamento Iônico" ("Ion beam Mixing" - IBM) são muitas vezes usa das como sinônimas. Neste trabalho, no entanto, seguiremos uma tendência recente, qual seja a de aplicarmos uma ou outra conforme a temperatura do substrato durante o bombardeamento. Com efeito, a experiência tem demonstrado que existe uma temperatu ra crítica, abaixo da qual os defeitos possuem pouca ou nenhuma mobilidade, sendo a quantidade de material difundido determinada por efeitos balísticos e principalmente pela natureza quí mica do par filme-substrato. Nesta faixa de temperatura, a con centração de defeitos tem pouca influência sobre o processo e

a designação "Mixagem por Bombardeamento Iônico" (IBM) é mais adequada. Acima da temperatura crítica, no entanto, a mobilidade dos defeitos altera significativamente o processo e a quantidade de material difundido passa a ser função da temperatura; aplica-se então a denominação "Difusão Auxiliada por Radiação" (RED). Voltaremos a discutir estes dois processos no Capítulo III.

A Difusão Auxiliada por Radiação apresenta vantagens práticas consideráveis sobre a Implantação Iônica direta (que daqui por diante abreviaremos simplesmente por II). Frequentemente, é mais fácil depositar-se um filme do elemento que se deseja introduzir em um dado substrato, do que obter-se dele um feixe intenso de íons. Além disso, a quantidade de material que se consegue introduzir no substrato por RED é consideravelmente maior do que por II, pois cada íon do feixe incidente pode deslocar até centenas de átomos do alvo, e as limitações impostas pelo desbastamento iônico são menos drásticas. E, como o feixe de íons é obtido a partir de um gás, podem-se produzir feixes mais intensos e de grande secção transversal com equipamento menos sofisticado e a um custo bem menor. As poucas desvantagens da RED parecem estar relacionadas com o fato de que o processo só é eficiente acima de uma certa temperatura: fases estáveis somente a temperaturas mais baixas seriam de difícil obtenção, e seria pouco prático trabalhar com filmes de materiais voláteis. No entanto, antes que se comparem a RED e a II do ponto de vista da conveniência de cada

um destes processos, é necessário determinar se ambos conduzem a composições e estruturas superficiais semelhantes e se seus efeitos práticos são equivalentes. Este é justamente um dos objetivos do presente trabalho, no que diz respeito ao tratamen-
to de ferro e aços com estanho.

As experiências de II e RED em metais foram des-
de logo dirigidas para a perspectiva de possíveis aplicações
tecnológicas. Assim, os primeiros trabalhos consistiram em com
parar as propriedades mecânicas, tribológicas e a resistência
à corrosão de um dado material, uma vez submetido a diversos
tipos de tratamento. Dentre os substratos mais estudados estão
os aços e o titânio, pela grande variedade de aplicações que
apresentam. Dentre os projéteis mais utilizados, destaca-se o
nitrogênio, pois afortunadamente reúne em si duas condições es
senciais para tal: por ser abundante, de fácil obtenção e apre-
sentar-se sob forma gasosa, possibilita a produção de feixes
intensos e de grande secção transversal, ensejando o tratamen-
to eficiente de peças de dimensões consideráveis (ver Figuras
I.1 e 2); e produz alterações favoráveis nas propriedades dos ma-
teriais em cujas superfícies é introduzido [7]. Desta forma,
uma grande parcela dos estudos publicados e das aplicações in-
dustriais já em uso corrente referem-se a aços ou titânio im-
plantados com nitrogênio. Outros elementos muito utilizados,
pelas perspectivas de resultados positivos que oferecem, são: B,
C, Cr, Ni, Al, Ca, Y, Sn. Estes, juntamente com o Ti e o pró-
prio Fe, revezam-se de posição, aparecendo ora como substrato,

ora como elemento implantado, ora como filme depositado sobre outro substrato sólido e posteriormente bombardeado. Um relato das experiências já realizadas, dos resultados obtidos e das aplicações industriais já em curso foge ao propósito desta Introdução. O leitor interessado poderá recorrer a diversos textos existentes na literatura (ver, por exemplo, a Referência 8 e outras referências bibliográficas lá mencionadas).



Fig.I.1 - Um parafuso de aço do tipo largamente empregado industrialmente na injeção de plásticos. Uma ferramenta como esta durou 12 vezes mais do que o normal após ser implantada (Ref.9).

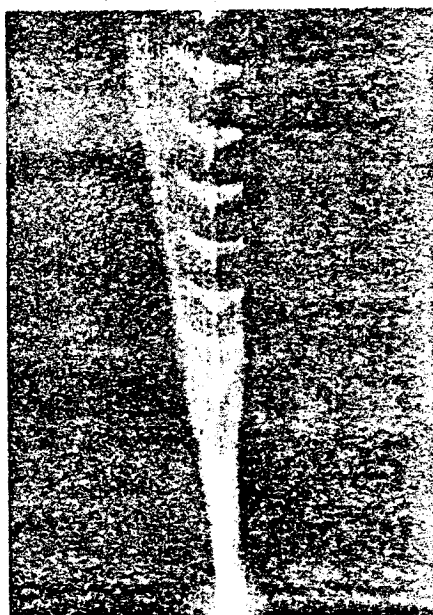


Fig.I.2 - Um parafuso para a injeção de plásticos sendo implantado com nitrogênio. O parafuso gira imerso no feixe de ions, que é dirigido obliquamente sobre ele (Ref. 9).

Consubstanciadas as perspectivas de ampla utilização tecnológica, desenvolveu-se o interesse pela descrição dos mecanismos determinantes das alterações produzidas por II

ou RED nas propriedades dos materiais. A realização de pesquisas neste sentido é essencial para que se encontrem os caminhos que levarão a realmente transcender os limites da Metalurgia Convencional. Por questões de metodologia de pesquisa, os aços foram então substituídos por um substrato mais simples, qual seja o ferro puro, e nas experiências com RED o nitrogênio deu lugar a um gás nobre, usualmente argônio, para isolar efeitos secundários devidos à sua atividade química. Atualmente, grande atenção tem sido dispensada aos fenômenos de IBM, pois sua compreensão parece ser uma etapa que deva ser vencida antes que se ataquem as situações mais complexas que envolvem a difusão das espécies atômicas através dos defeitos criados pela irradiação (RED). Esses estudos atingiram uma etapa significativa na 4ª Conferência Internacional sobre Modificação de Materiais por Bombardeamento Iônico (ver "Proceedings of the 4th International Conference on IBMM", Nucl. Instr. and Methods B-7/8 (1985), especialmente as Referências 10 e 11).

I.2 - Efeitos de II e RED de estanho sobre as propriedades do ferro e de aços

Desde as primeiras experiências sobre tratamento de aços por Implantação Iônica, o estanho esteve entre as espécies selecionadas para serem implantadas. Esta escolha justificava-se basicamente por duas circunstâncias bem estabelecidas: a ação do SnO₂ como lubrificante sólido [12,13], e o au-

mento na dureza do ferro e de aços-carbono devido à presença de Sn (ver Capítulo II). Havia, assim, a expectativa de que a implantação de estanho pudesse melhorar as propriedades tribológicas desses materiais. Com efeito, no primeiro trabalho de que se tem notícia sobre efeitos tribológicos da Implantação Iônica [14,15], datado de 1973, foi estudado o comportamento do coeficiente de atrito de um aço com baixo teor de carbono frente à implantação de S, Kr, Mo, Ag, In, Sn e Pb. O efeito mais favorável foi obtido mediante a implantação de Sn, que reduziu o coeficiente de atrito a 40% do seu valor no aço não-implantado. Posteriormente, outros autores demonstraram que tanto a implantação direta de estanho como a sua difusão auxiliada por radiação podem exercer efeitos benéficos também sobre o desgaste e a resistência à oxidação do ferro puro e de alguns aços. Alguns mecanismos explicativos têm sido propostos, e apesar da diversidade dos substratos estudados e dos processos de tratamento utilizados, algumas possíveis generalizações começam a emergir.

Esta seção contém um relato dos estudos já realizados sobre as modificações nas propriedades do ferro e de aços, decorrentes de seu tratamento por II ou RED de Sn. Evitando detalhes sobre os métodos experimentais utilizados, será dada ênfase à relevância dos efeitos observados, pois estes constituem a própria motivação deste trabalho. Descrições dos diversos processos tribológicos e dos métodos de estudo experimental podem ser encontrados nas Referências 7, 8 e 16.

I.2a - Efeitos tribológicos

O termo "Tribologia" designa o estudo dos fenômenos de atrito, desgaste e lubrificação. Embora a denominação seja recente e os estudos a respeito tenham tomado impulso nos últimos trinta anos, é sabido que a Metalurgia há muito se ocupa com tais fenômenos, especialmente quanto aos seus efeitos práticos. Assim, foram desenvolvidas ligas especiais, como os aços-carbono, resistentes ao desgaste, e foram aperfeiçoadas técnicas de tratamento de superfícies que melhoram o desempenho dos materiais sem alterar suas propriedades extensivas.

No que diz respeito ao uso de II e RED como alternativas para os processos metalúrgicos convencionais, a maior parte dos relatos existentes referem-se à implantação de nitrogênio. Interessam-nos, no entanto, os resultados obtidos com estanho. Já mencionamos o trabalho pioneiro de Hartley et al. [14,15]. Nele, mediante a implantação de $2,8 \times 10^{16} \text{ Sn}^+/\text{cm}^2$ a uma energia de 380 KeV, observou-se uma redução de 60% no valor do coeficiente de atrito de uma aço com 0,2 at.% de C, na ausência de lubrificação. Mas o efeito se mostrou pouco persistente, fato este que foi associado à observação de que o estanho implantado migrava para as regiões não implantadas da amostra. A redução no coeficiente de atrito foi explicada pela formação de uma camada de lubrificante sólido, sem qualquer menção a alterações na composição ou na estrutura do metal implantado.

Numa experiência preliminar com RED, relatada em 1981 por LoRusso et al. [17], estudou-se a taxa de desgaste de um aço com 0,38% em peso de C. A amostra recebeu a deposição de um filme fino de estanho e foi então bombardeada com 5×10^{16} N^+ /cm² a uma energia de 100 KeV. Este tratamento reduziu a taxa de desgaste, na ausência de lubrificação, a cerca de metade, enquanto que a implantação isolada da mesma dose de N não produziu qualquer efeito sensível. Novamente, explicou-se o efeito pela ação do estanho como lubrificante sólido, mas admitiu-se a possível influência da mistura de Fe e Sn induzida pelo bombardeamento na interface filme/substrato.

O comportamento de amostras de ferro puro tratadas tanto por implantação direta como por RED de Sn foi estudado por Baumvol e outros [18-20]. Estes trabalhos diferem dos anteriores por haver-se tentado elucidar os mecanismos de redução do desgaste mediante a análise da composição das superfícies tratadas e dos resíduos formados. As amostras eram discos de material tratado, que nos testes giravam atritando-se contra um pino metálico. A superfície das amostras foi analisada por CEMS e a superfície dos pinos por microscopia eletrônica e EDAX. As Figuras I.3 e 4 são representativas dos resultados obtidos. Os resultados dessas experiências podem ser assim relatados:

(i) No caso de implantação direta, apenas doses maiores do que 1×10^{16} Sn^+ /cm² produziram redução sensível na

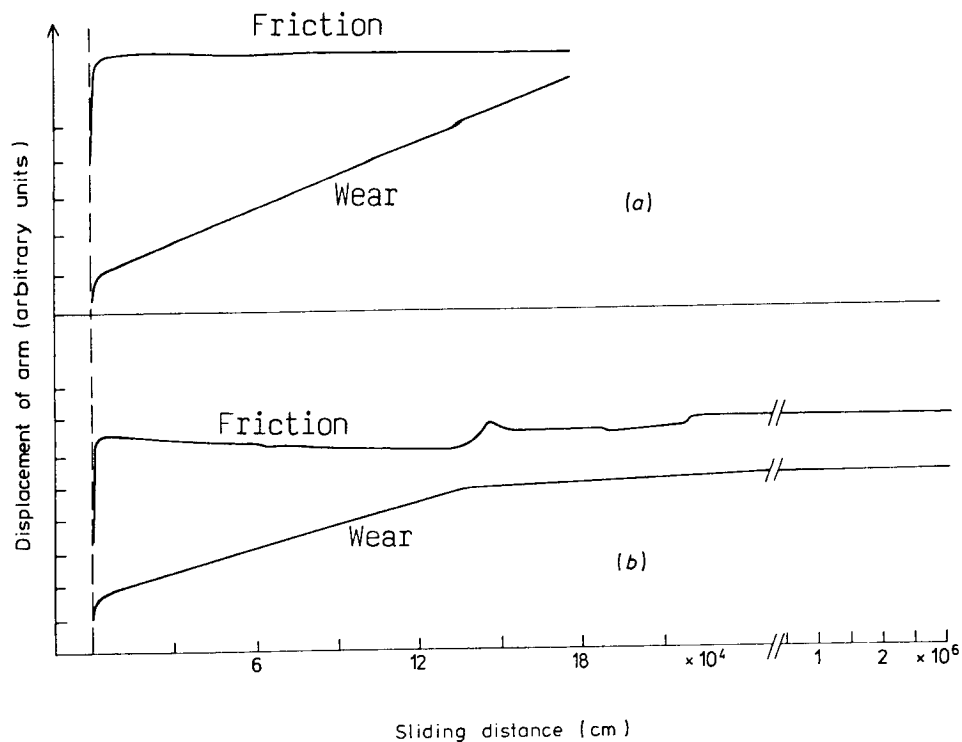


Fig. 1.3 - Força de atrito e desgaste, para um pino de ferro puro deslizando (a) contra a área não tratada e (b) contra a área implantada com $5 \times 10^{16} \text{ Sn}^+/\text{cm}^2$ a 200 KeV de um disco de ferro puro. O deslocamento do braço de suspensão do pino mede o desgaste. Vê-se que o desgaste da área tratada reduz-se drasticamente após o deslizamento por $15 \times 10^4 \text{ cm}$. (Ref. 18).

taxa de desgaste.

(ii) No caso da RED, uma redução significativa na taxa de desgaste foi observada para amostras que receberam um filme de 500 \AA de Sn e foram bombardeadas com $10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ a uma energia de 400 KeV. A simples deposição de Sn, sem o posterior bombardeamento, não produziu efeito algum.

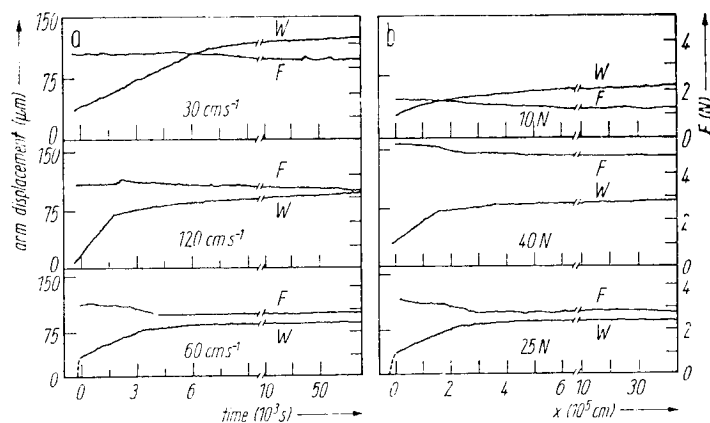


Fig. I.4 - Força de atrito e desgaste de discos de ferro puro tratados com Sn por RED e atritados contra pinos de ferro puro: (a) sob uma carga de 25 N e a várias velocidades de deslizamento; (b) deslizando a $60\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ sob várias cargas. Vê-se, em todos os casos, uma drástica redução do desgaste (Ref. 20).

(iii) Em ambos os casos, as amostras foram tratadas sob temperaturas inferiores a 200°C .

(iv) Ambos os tratamentos reduziram consideravelmente o coeficiente de atrito.

(v) Em ambos os casos, observou-se uma transição de um regime inicial de desgaste severo, comparável ao do ferro não-tratado, para um regime brando com uma taxa de desgaste uma e até duas ordens de grandeza inferior (Figuras I.3 e 4).

(vi) A análise das superfícies tratadas, antes de submetidas aos testes de desgaste, revelou a presença de fases intermetálicas de Fe e Sn, além de um provável composto de N e Sn nas amostras tratadas por RED.

(vii) A análise das superfícies tratadas, após a realização dos testes, revelou a persistência da composição anterior, acrescida da presença de SnO_2 .

(viii) Em ambos os casos (II e RED), observou-se a transferência de considerável quantidade de material das amostras para os pinos contra os quais foram atritadas.

(ix) Em ambos os casos, os resíduos do desgaste eram compostos de partículas de óxido de ferro finamente divididas (cerca de 150 \AA), ferro puro e SnO_2 .

Comparando estes resultados com os obtidos em estudos anteriores sobre o desgaste de aços convencionais, os autores acima concluíram que a presença de fases intermetálicas e a formação de óxido durante o deslizamento são fatores importantes para a redução na taxa de desgaste. Além disso, a transferência de material das peças tratadas para os pinos e a presença de óxidos nos resíduos indica tratar-se de um processo de desgaste oxidativo. Neste tipo de processo, o desgaste processa-se em três etapas: a transferência de material de uma peça para a outra, a oxidação do material transferido e o

desprendimento dos óxidos assim formados, os quais constituem então os produtos do desgaste. Desta forma, ainda segundo os mencionados autores, a contribuição do estanho para a redução da taxa de desgaste do ferro se daria em três níveis: pelo endurecimento do material, devido à precipitação de intermetálicos ("precipitation hardening"); pelas alterações nos processos de oxidação; e pela presença entre os resíduos de SnO_2 , o qual atua como lubrificante sólido. A descrição dos mecanismos mediante os quais a presença de estanho reduz o desgaste do ferro requer, então, uma caracterização precisa da composição e da morfologia das superfícies tratadas, bem como de seu comportamento frente à oxidação.

Uma confirmação desses resultados, no que se refere às amostras tratadas por RED, foi obtida com amostras de ferro puro sobre as quais se depositou um filme de 1000 Å de Sn, bombardeando-as então com $1 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ a uma energia de 100 KeV (Guzman & Scotoni, Referência 21). Nesta experiência, verificou-se que a simples implantação de nitrogênio reduzia consideravelmente o desgaste. Contudo, para as amostras previamente recobertas pelo filme de Sn, obtinha-se uma redução adicional de cerca de 40% (ver Figura I.5). Segundo outro relato interessante (ver Ref. 9, pg. 337), um componente de aço inoxidável tratado desta mesma maneira mostrou, em um teste industrial, uma redução de 320 vezes na taxa de desgaste.

Nas experiências até aqui relatadas, foi estudada

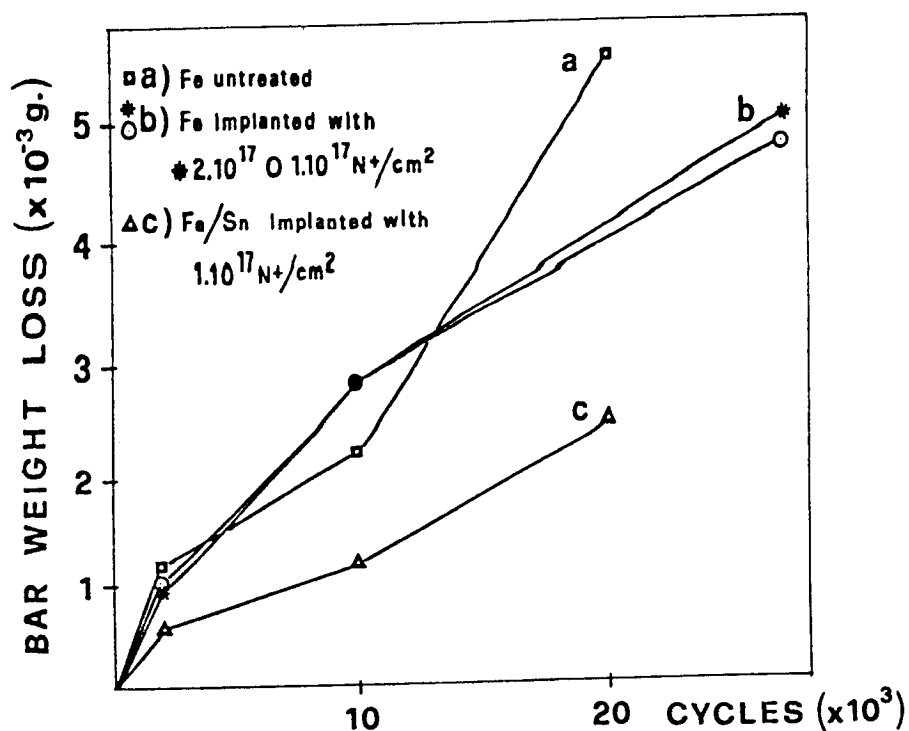


Fig. I.5 - Desgaste do ferro puro sujeito a diferentes tratamentos de superfície. A redução no desgaste é maior mediante o tratamento por RED (Ref. 21).

do o desgaste de amostras submetidas a cargas moderadas, entre 5 N e 45 N. Mais recentemente, testes especiais, em que as cargas atingiam cerca de 3 a 5×10^3 N e as pressões de contato eram da ordem de 10^8 N/m², mostraram que o tratamento com estanho é eficaz também sob condições extremas. No caso de um aço Ni - Cr com 0,35% em peso de C, conseguiu-se reduzir a taxa de desgaste a 10% de seu valor para o aço não tratado, mediante a implantação de 10^{16} Sn⁺/cm² [22]. Como se vê na Figura I.6, resultados semelhantes mediante implantação de N só são obtidos por doses quase duas ordens de grandeza maiores, o que pode significar que o tratamento com estanho é econômica

mente competitivo. Em outra experiência [23], um aço com alto teor de carbono foi tratado por RED mediante deposição de Sn e bombardeamento com N^+ , verificando-se, também por este processo, uma grande melhoria no desempenho da amostra sob condições extremas.

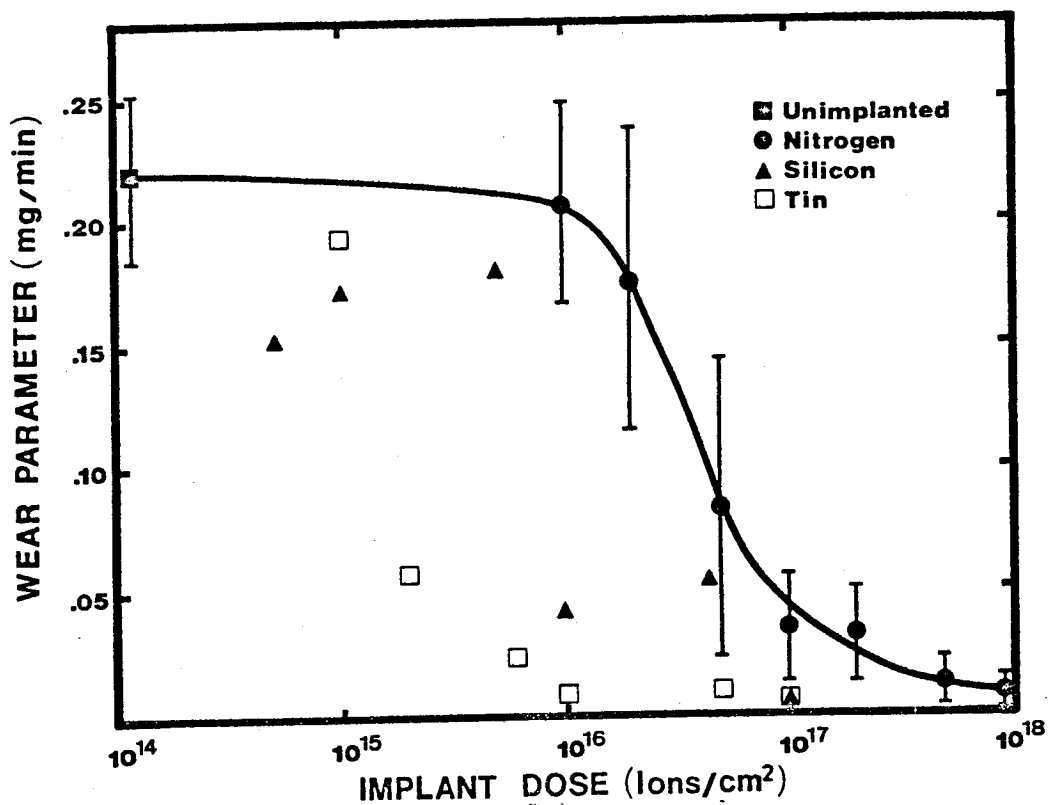


Fig. I.6 - Taxa de desgaste do ferro, sujeito a elevadas pressões de contato, em função da dose de implantação de diferentes elementos. O estanho produz efeitos mais pronunciados e a doses menores (Ref. 22).

I.2b - Cinética de oxidação a temperaturas elevadas

Praticamente todos os metais se oxidam quando expostos ao ar à temperatura ambiente. A própria camada de óxido atua como uma barreira que, ao impedir o contato direto do metal com o oxigênio do ar, protege-o de ser inteiramente consumido. Na prática, diversos fatores concorrem para que a camada de óxido apresente falhas estruturais ou venha a romper-se eventualmente, de modo que sua ação protetora é freqüentemente suplantada pela ação corrosiva do oxigênio ou de outros agentes.

Quando um metal é exposto a uma atmosfera de oxigênio a uma temperatura elevada, a difusão de cátions do metal ou de ânions de oxigênio através da camada de óxido pode ser ativada termicamente, de modo que a reação pode prosseguir indefinidamente. De um modo geral, a difusão se faz mais lenta à medida que a camada se torna mais espessa e o processo obedece a uma lei parabólica do tipo [24-26]

$$X^2 = K_p t \quad (I.1)$$

onde X representa o ganho de massa da amostra, t o tempo de oxidação, e K_p é a chamada constante parabólica que caracteriza a velocidade da reação.

A cinética de oxidação do ferro puro tratado com Sn por II e RED foi estudada por Baumvol [20,27]. As im-

plantações foram realizadas a uma energia de 200 KeV e a temperaturas abaixo de 200°C, e o processo de oxidação foi acompanhado durante 60 minutos (Figura I.7). Para uma amostra implantada com $5 \times 10^{16} \text{ Sn}^+/\text{cm}^2$, obteve-se para K_p , a 500 °C, o valor de $4,2 \times 10^{-6} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^4/\text{s}$, em contraposição $7,9 \times 10^{-5} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^4/\text{s}$ para o ferro não tratado, o que representa um fator de redução de quase 20. Para doses menores e temperaturas mais baixas, os

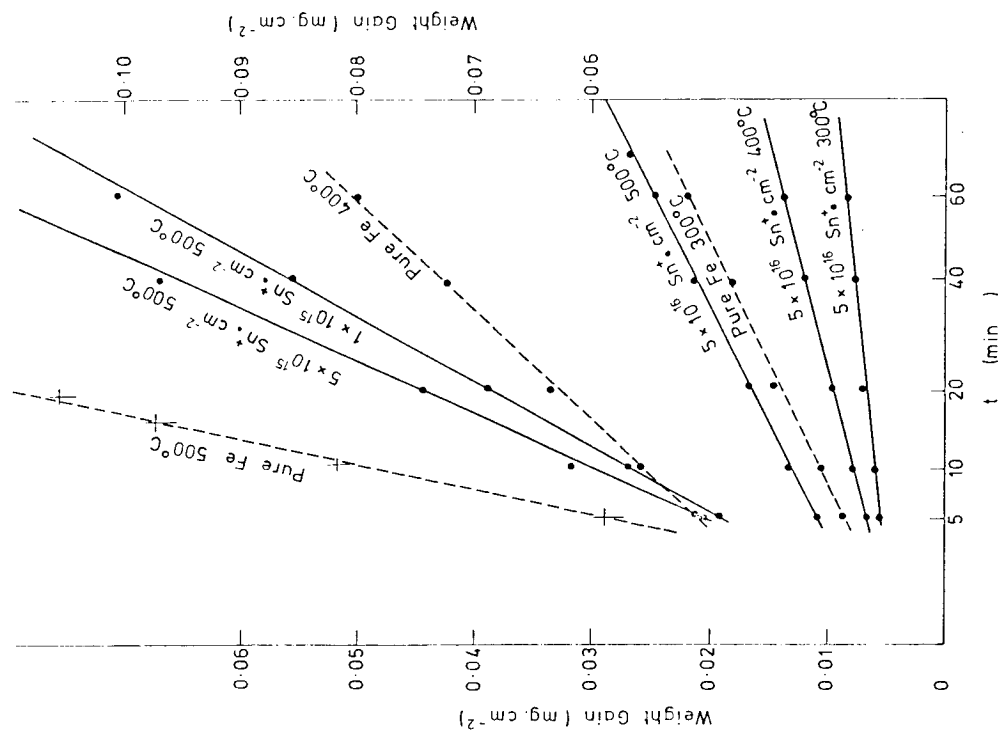


Fig. I.7 - Cinética de oxidação para amostras de Fe puro e implantadas com Sn; a escala da direita refere-se aos dados relativos ao ferro puro oxidado a 500 °C. (Ref. 27).

fatores de redução na velocidade da reação foram menores, mas ainda altamente significativos. Não se observou qualquer desvio da lei parabólica. A análise por CEMS das superfícies im-

plantadas revelou a presença de fases intermetálicas de Fe e Sn, de modo que o aumento na proteção contra a oxidação foi atribuído a um mecanismo análogo ao que ocorre no caso de revestimentos convencionais ("tinplating"): a presença de uma camada de intermetálicos representaria uma barreira a mais para a difusão de íons, aumentando o isolamento entre o substrato e a atmosfera oxidante e dificultando a reação (ver Capítulo II). No caso do tratamento por RED, resultados semelhantes foram obtidos, embora se possa perceber uma leve redução no efeito protetor (Figura I.8). As amostras estudadas foram tratadas mediante a deposição de um filme de estanho de 500 Å e bombardeadas por 1×10^{17} ions N^+ /cm² a 400 KeV e a temperaturas inferiores a 200 °C.

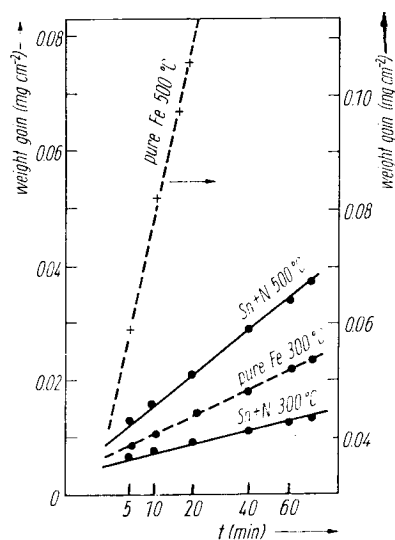


Fig. I.8 - Cinética de oxidação para amostras de ferro puro e tratadas com Sn por RED; a escala da direita refere-se aos dados relativos ao ferro puro oxidado a 500°C (Ref. 20).

Em um estudo mais recente [28], amostras de ferro tratadas por evaporação de 600 Å de Sn e bombardeadas por $5 \times 10^{15} \text{ Xe}^+/\text{cm}^2$ a uma energia de 100 KeV sofreram uma redução de um fator de 5 na taxa de oxidação, um efeito semelhante ao obtido mediante implantação direta de $1 \times 10^{16} \text{ Sn}^+/\text{cm}^2$ por Baumvol. Neste trabalho, o processo de oxidação foi acompanhado durante 15h e observou-se um pequeno desvio da lei parabólica, no sentido de tornar a reação mais lenta com o passar do tempo (Figura I.9). O aumento no efeito protetor foi explicado em termos da formação de uma camada intermetálica de Fe e Sn na superfície da amostra. Implantações isoladas de Xe^+ não mostraram qualquer efeito sobre a taxa de oxidação.

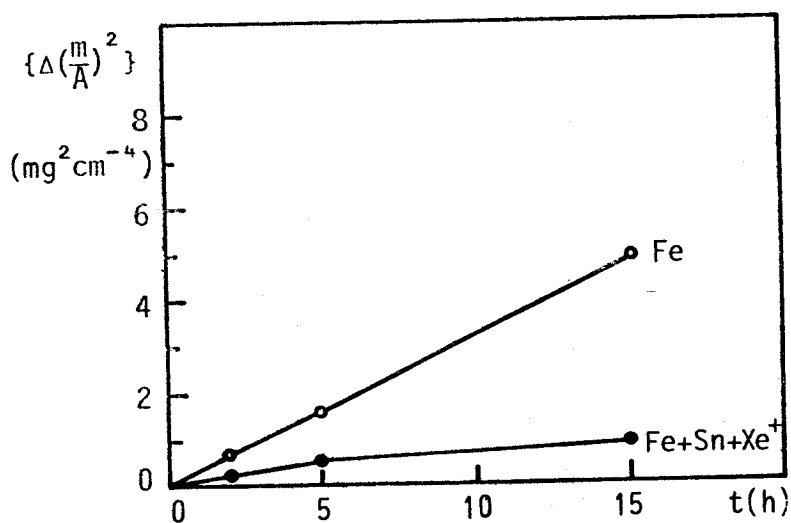


Fig. I.9 - Cinética de oxidação a 500 °C para Fe puro e tratado por RED de estanho, segundo Giacomozzi et al. (Ref. 28).

Em um estudo sobre um aço ferramenta do tipo NSOH (1% em peso de C, além de outros elementos de liga em proporção pouco significativa), observou-se uma redução por um fa

tor de 30 na taxa de oxidação a 500 °C, tanto por II como por RED [Referências 4 (Apêndice II) e 16]. As implantações foram realizadas a uma energia de 250 KeV e a menos de 200 °C; os resultados indicaram a dose de $5 \times 10^{16} \text{ Sn}^+/\text{cm}^2$ como a mais conveniente. O tratamento por RED foi feito mediante a deposição de um filme de 600 Å de Sn e bombardeamento com $1 \times 10^{17} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ a 300 KeV, com a temperatura da amostra mantida abaixo de 300 °C. Além desta considerável proteção contra a oxidação, verificou-se também que a camada de óxido apresentava enorme aderência sobre as amostras tratadas, o que pode estar relacionado com seu comportamento tribológico. A análise por CEMS mostrou um fato peculiar: os óxidos de ferro desenvolvidos sobre as amostras tratadas apresentam uma granulação muito fina, com partículas de diâmetro estimado de até 50 Å. Esta característica morfológica certamente terá importância na descrição dos mecanismos de proteção contra a oxidação e, principalmente, na compreensão do aumento na aderência do óxido ao substrato. É importante observar que nestas experiências o tempo de oxidação chegou a 232 horas, sem que se observasse qualquer tendência de regressão do efeito protetor.

Já no caso de um aço inoxidável austenítico 18/8 (.15C, 18Cr, 8Ni e 2Mn), os mesmos tratamentos aplicados ao aço ferramenta produziram efeitos contrários [16,29]. Embora não haja sido levantada uma curva de ganho de massa, o processo foi acompanhado por CEMS e verificou-se que enquanto o aço não tratado permanece praticamente imune mesmo após oxidação

por 2h a 800 °C, os aços tratados já se oxidam a 500 °C, sendo mais pronunciado o ataque às amostras tratadas por RED (Figuras I.10 e 11).

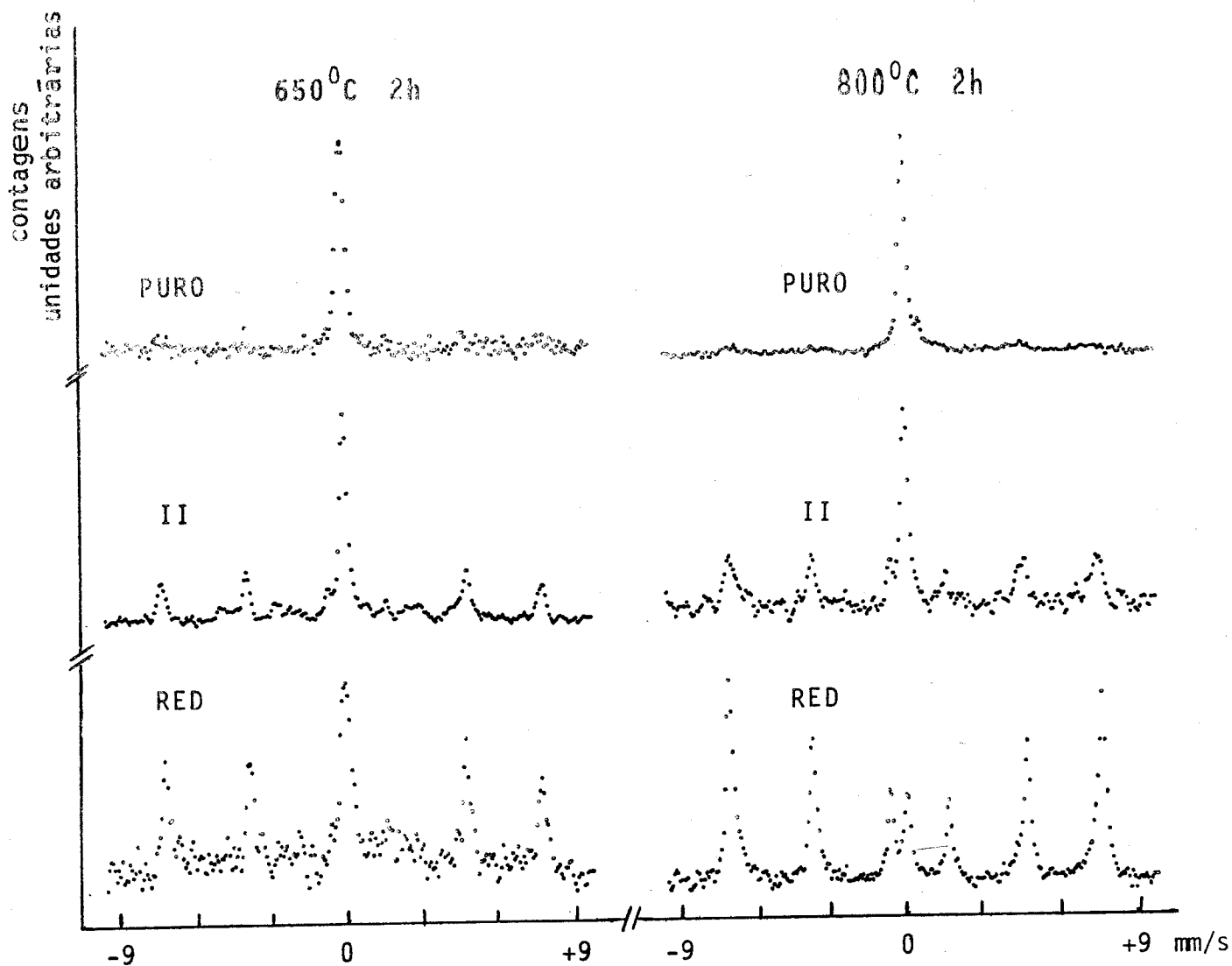


Fig. I.10 - Espectros CEMS (^{57}Fe) para amostras de aço inoxidável submetidas a tratamentos diversos e oxidadas a duas temperaturas diferentes. O crescimento das seis linhas de ressonância associadas ao Fe_2O_3 revela o desenvolvimento da camada de óxido.

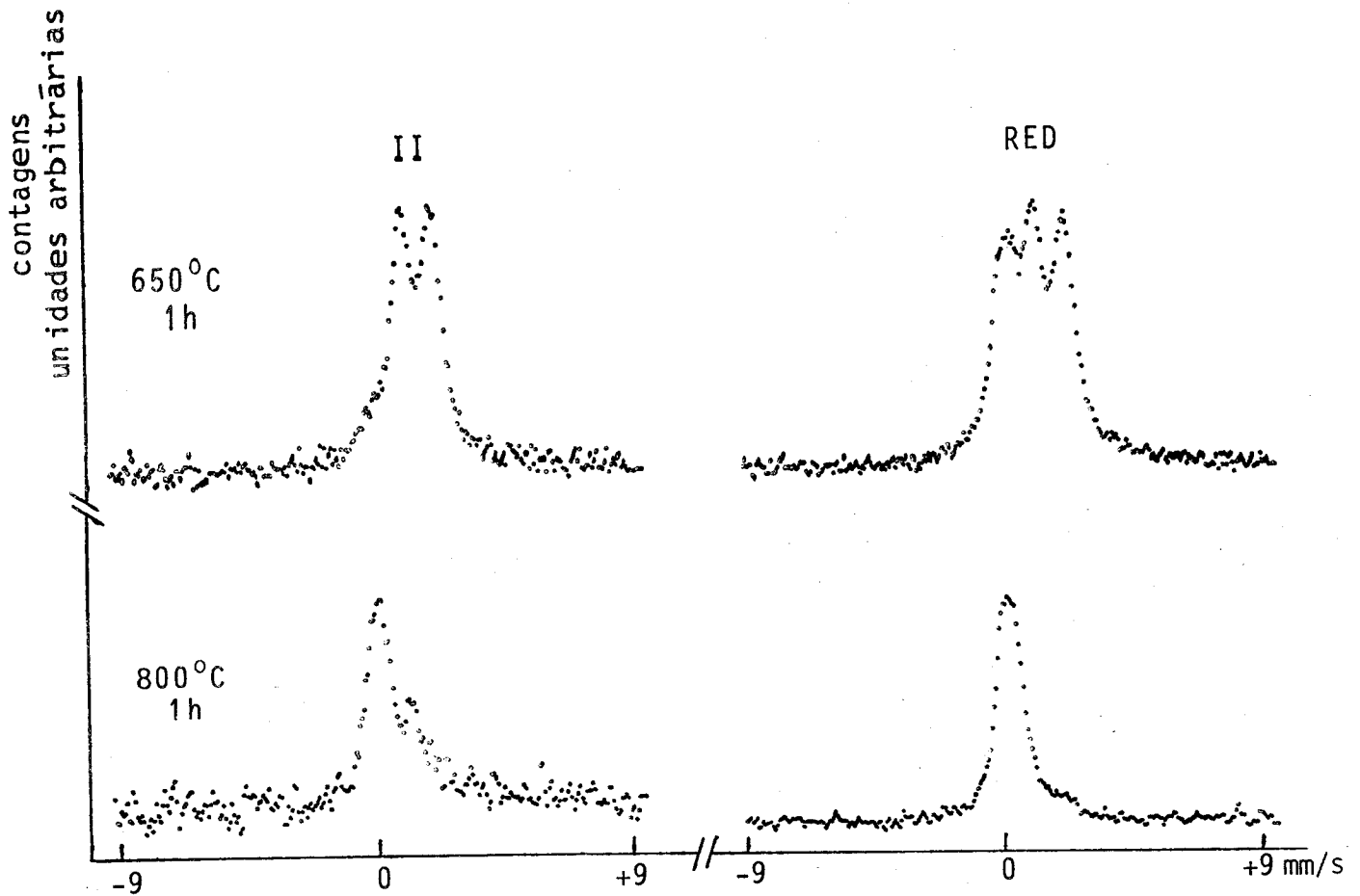


Fig.I.11 - Espectros CEMS (^{119}Sn) para amostras de aço inoxidável submetidas a tratamentos diversos e oxidadas a duas temperaturas diferentes. O crescimento da linha de ressonância no centro do espectro revela o desenvolvimento do óxido de estanho (SnO_2).

I.3 - A proposta de trabalho e os procedimentos adotados

Apesar da variedade dos materiais estudados e da diversidade das condições de tratamento adotadas, os relatos contidos na seção anterior deixam claro que o tratamento de ferro e aços por II ou RED de estanho é um recurso promissor no sentido de melhorar as propriedades de superfície desses materiais. Fica claro, também, que um estudo mais sistemá-

tico e aprofundado ainda está por ser feito. A partir do ponto que já foi atingido, parece-nos que os estudos subseqüentes de verãõ prosseguir ao longo de duas direções paralelas:

(i) uma direção mais pragmática, que requer a realização de pesquisas sistemáticas e exaustivas com o objetivo de determinar que materiais podem melhor se beneficiar com esses tratamentos, qual a espessura de filme mais adequada, qual a dose de implantação e a energia mais favoráveis, qual a temperatura de tratamento mais conveniente, enfim, quais as condições ótimas para que os efeitos práticos sejam os mais significativos.

(ii) uma direção de pesquisa mais fundamental, em que, mediante a análise acurada das superfícies tratadas, antes e depois dos testes práticos, se venha a obter uma descrição física consistente dos fenômenos envolvidos e uma explicação para os efeitos observados.

Da interação entre essas duas linhas, com os resultados obtidos em um sentido orientando e delimitando as pesquisas realizadas no outro, é que se poderá obter o máximo proveito, tanto em termos de conhecimentos fundamentais como de utilização prática. Neste contexto, propusemo-nos estudar amostras de ferro e aços tratadas sob condições que já haviam provado modificar significativamente suas propriedades, na tentativa de contribuir para o entendimento dos mecanismos básicos envolvidos. Nosso trabalho insere-se, então, na segunda dire-

ção antes indicada. Para tanto, procedemos da seguinte forma:

(i) Selecionamos para estudo três materiais de composição e propriedades bem diversas, sobre cujo desempenho já existem informações: o ferro puro, um aço-ferramenta com alto teor de carbono e um aço inoxidável austenítico.

(ii) Amostras desses materiais foram tratadas conforme as condições prescritas pelos trabalhos anteriormente relatados: implantação direta de íons Sn^+ de 200-300 KeV, a doses da ordem de 10^{16} a 10^{17} íons/cm²; deposição de filmes de estanho com espessura de centenas de Å e bombardeamento por feixes de argônio ou nitrogênio de cerca de 300 KeV a doses da ordem de 10^{17} íons/cm²; substratos mantidos a temperaturas inferiores a 200-300 °C durante os tratamentos.

(iii) As superfícies tratadas foram analisadas por espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS). Os parâmetros obtidos do ajuste dos espectros foram comparados com dados existentes na literatura sobre compostos intermetálicos estequiométricos e homogêneos, na tentativa de identificar as fases formadas.

(iv) Para simular os efeitos do aquecimento sofrido pelos materiais durante os testes tribológicos e de oxidação, as amostras foram submetidas a recozimentos sucessivos a várias temperaturas, repetindo-se sempre a análise por CEMS.

Estudamos, assim, a evolução térmica das superfícies tratadas. Os resultados obtidos foram discutidos em termos dos diagramas de fases em equilíbrio dos sistemas envolvidos.

(v) Algumas amostras foram também analisadas por retroespalhamento de Rutherford (RBS), obtendo-se assim informações sobre a concentração e a difusão do estanho nos substratos.

Outras informações sobre as condições de trabalho com cada material em particular serão dadas nos capítulos correspondentes.

II - A METALURGIA DO SISTEMA Fe-Sn E OUTROS SISTEMAS BINÁRIOS DE INTERESSE

II.1 - O sistema Fe-Sn [30-32]

A Figura II.1 mostra o diagrama de fases em equilíbrio para o sistema binário Fe-Sn [30]. O eixo vertical à esquerda corresponde às fases apresentadas pelo ferro puro (0% Sn). Nas temperaturas mais baixas, o ferro apresenta-se na fase denominada por α , ferromagnética, de estrutura cúbica de corpo centrado, com parâmetro de rede $a = 2,87 \text{ \AA}$. Acima de sua temperatura de Curie ($769 \text{ }^\circ\text{C}$), o ferro mantém-se ainda com estrutura b.c.c, e essa fase paramagnética é às vezes designada por β . Elevando-se a temperatura acima de $910 \text{ }^\circ\text{C}$, o ferro sofre uma transformação estrutural, tornando-se cúbico de faces centradas e assim mantendo-se até $1390 \text{ }^\circ\text{C}$; temos aí a fase γ . Acima de $1390 \text{ }^\circ\text{C}$ e até o ponto de fusão ($1534 \text{ }^\circ\text{C}$), o ferro apresenta sua fase δ , novamente b.c.c..

No outro extremo do diagrama de fases (100% Sn),

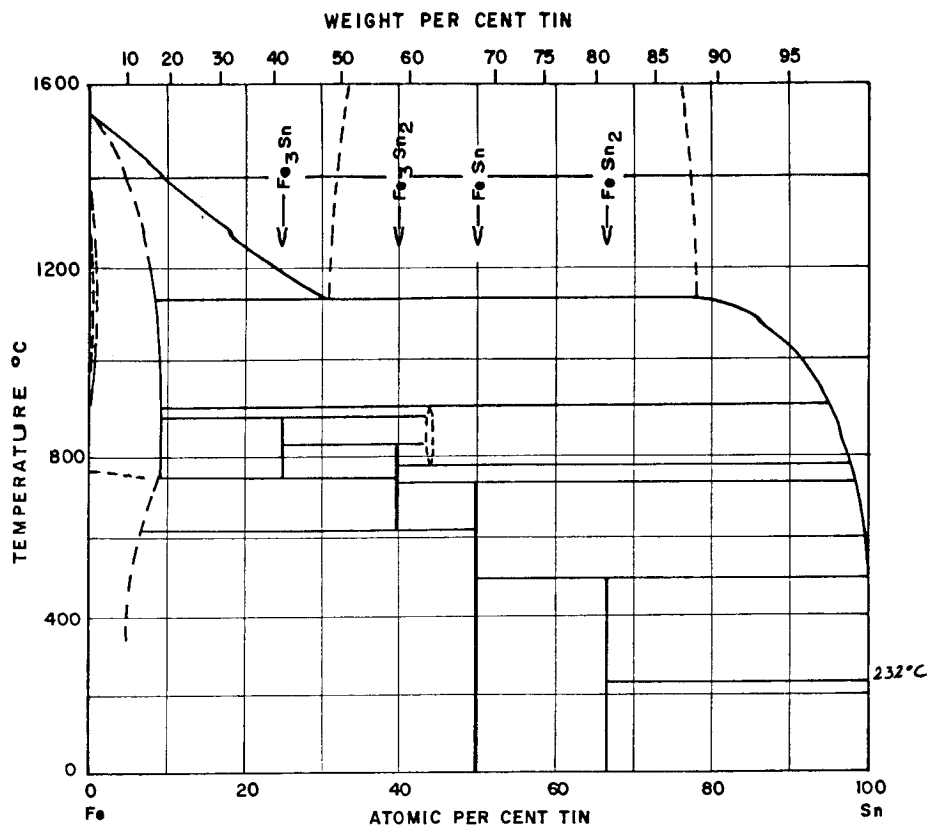


Fig. II.1 - O diagrama de fases em equilíbrio do sistema Fe-Sn (Ref. 30).

vemos que o estanho puro funde-se a 232 °C. Abaixo desta temperatura, ocorre a fase β -Sn, tetragonal, com parâmetros de rede $a = 5.83 \text{ \AA}$ e $c = 3.18 \text{ \AA}$. Abaixo de 13° C o estanho transforma-se para uma fase α (não representada na figura) de estrutura cúbica.

A solubilidade sólida do Sn na fase α -Fe varia entre menos de 5 at.% à temperatura ambiente até cerca de 9at.% na região entre 760 °C e 900 °C, quando novamente passa a decrescer. Na fase γ -Fe, o estanho é muito pouco solúvel; concentrações acima de 1,3 at.% inibem a transformação $\beta \rightarrow \gamma$, fazen-

do com que o sistema se apresente com estrutura f.c.c. a qualquer temperatura abaixo do ponto de fusão. Já a solubilidade de sólida do ferro em estanho é praticamente nula a qualquer temperatura [31].

Para concentrações variáveis de estanho, ocorre a formação de diversos compostos intermetálicos, dos quais apenas FeSn e FeSn_2 são estáveis à temperatura ambiente. É interessante notar que tais compostos apresentam um estequiometria muito bem definida. Para concentrações fora da estequiometria ideal, ocorre a coexistência de mais de uma fase, em quantidades que dependem das concentrações dos constituintes. Assim, para concentrações de Sn desde o limite de solubilidade sólida em $\alpha\text{-Fe}$ até 40 at.% e para temperaturas abaixo de 620 °C, ocorre a coexistência de solução sólida FeSn e de precipitados do composto FeSn . Nesta faixa de concentração, para temperaturas acima de 620 °C, FeSn reage com o ferro livre para formar um composto mais rico em ferro, ou seja, Fe_3Sn_2 . Para concentrações acima de 40 at.% de Sn, o composto FeSn permanece estável até 740 °C. Já para concentrações de Sn entre 67 at.% e 100% e temperaturas até 496 °C, teremos precipitados do composto FeSn_2 embebidos na matriz de estanho metálico ou em estanho líquido, conforme estejamos abaixo ou acima do ponto de fusão deste. Acima de 496 °C o FeSn_2 decompõe-se em FeSn e Sn livre.

Experiências recentes indicam que o limite supe

rior para a estabilidade do FeSn_2 situa-se na verdade em torno de 515°C [33,34]. É interessante notar que, quanto mais ricos em Fe os compostos, mais elevadas as temperaturas em que são estáveis. Do ponto de vista cristalográfico, FeSn é hexagonal com $a = 5,30\text{\AA}$, $c = 4,45\text{\AA}$ e FeSn_2 é tetragonal com $a = 6,53\text{\AA}$, $c = 5,32\text{\AA}$ [35].

II. 2 - A metalurgia do estanho

O Estanho é, sem dúvida, um metal que apresenta uma grande variedade de aplicações metalúrgicas, antigas e bem sucedidas. Já mencionamos seu uso na constituição de ligas, como os bronzes, e em revestimentos protetores de outros metais ("tinplating"). Sua utilização é também muito difundida como solda, justamente por formar ligas e compostos intermetálicos com uma grande variedade de outros metais, e também por seu baixo ponto de fusão.

Interessam-nos aqui especialmente as situações em que o estanho aparece associado ao ferro e materiais ferrosos. Um de seus usos mais freqüentes é, sem dúvida, na formação de um revestimento protetor contra a corrosão, como nas folhas de Flandres utilizadas na conservação de alimentos. Tais revestimentos são obtidos basicamente por dois processos: pela simples imersão da peça a ser tratada em um banho de estanho fundido, ou por deposição eletrolítica. As camadas obtidas por deposição eletrolítica são porosas, de modo que a peça necessi

ta de acabamento mediante um aquecimento rápido a uma temperatura acima do ponto de fusão do estanho. Em ambos os casos, ocorre o contato do ferro com o estanho a uma temperatura tal que se forma uma camada intermediária do composto intermetálico FeSn_2 [36]. O efeito protetor obtido pode ser entendido tomando-se por base o processo de oxidação térmica. Aquecendo-se a lâmina tratada em presença de uma atmosfera oxidante, a reação do estanho superficial com o oxigênio produzirá uma camada de SnO_2 . Como em todo o processo de oxidação térmica, esta camada de óxido é protetora na medida em que separa os reagentes: a reação só pode prosseguir mediante a difusão de ions através do óxido, tornando-se mais lenta à medida que a espessura do óxido aumenta. A função desempenhada pelo FeSn_2 consiste em separar o ferro do estanho que o recobre, impedindo que cátions de ferro se difundam para fora e venham a participar do processo de oxidação [37]. Em um estudo recente [34], verificou-se a existência de uma fina película de FeSn na interface FeSn_2/Fe , a qual se desenvolve por difusão de ions de Sn no sentido $\text{FeSn}_2 \rightarrow \text{Fe}$ e não de ions de Fe no sentido contrário. Este processo também se torna mais lento à medida que a película de FeSn se desenvolve, sendo esta, de fato, a primeira barreira que impede a migração de átomos de Fe para o exterior. A Figura II.2 ilustra esquematicamente esses mecanismos.

Já os efeitos da presença do estanho na composição do ferro e dos aços têm sido estudados mais em função de suas inconveniências do que de suas vantagens. Com efeito, a progressiva carência de matéria prima força a reutilização de

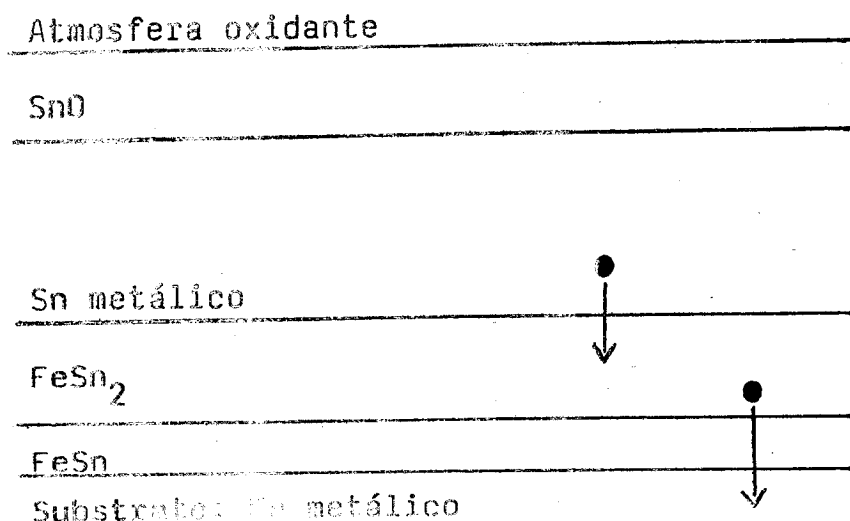


Fig. II.2 - As sucessivas camadas existentes sobre uma lâmina de ferro recoberta com estanho e aquecida em presença de uma atmosfera oxidante. Na interface FeSn₂/Fe, íons de Sn (representados por •) difundem-se para dentro do Fe, dando origem a uma película intermediária de FeSn; os íons de ferro não se difundem para fora. A camada de FeSn₂ é recomposta por íons de Sn provenientes do estanho metálico. Na interface Sn/O, a película de óxido protege a peça do contato direto com a atmosfera oxidante (escala irreal).

materiais em escala cada vez maior; e como o teor de estanho como contaminante em materiais reciclados tende a aumentar, em decorrência de seu uso freqüente em revestimentos protetores e em soldas, é necessário determinar de que modo sua presença pode limitar a aplicabilidade de tais materiais.

O estanho, quando em solução sólida no ferro, aumenta a dureza deste ("solid solution hardening"); mas, ao mesmo tempo, o estanho torna o ferro quebradiço e impróprio para a laminação, menos dútil e menos resistente ao impacto [6]. Tais efeitos têm sido explicados pela segregação intergranular de parte do estanho contido no ferro [38].

Em aços com baixo teor de carbono, o estanho produz efeitos semelhantes aos observados no ferro puro, acrescidos de um sensível aumento na resistência à tração [6]. Em um estudo sobre aços inoxidáveis, viu-se que a adição de estanho a um aço de composição 12% Cr - 0,1% C produz também aumento na resistência à tração e redução na ductilidade; mas nenhum efeito significativo foi observado em um aço do tipo 18% Cr - 8% Ni [39]. Este último resultado pode ser tomado como uma primeira indicação de que a presença de Ni de alguma forma inibe ou altera os efeitos do Sn, e é interessante confrontá-lo com o relato contido no Capítulo I, segundo o qual um aço do tipo 18/8 protagonizou o único caso observado de efeito negativo em suas propriedades devido ao tratamento por II ou RED de Sn.

Um estudo dos efeitos do Sn sobre as propriedades de uma liga Invar (64% Fe, 36% Ni) revelou também um aumento na dureza do material [40]. Mas, neste caso, o efeito foi atribuído à precipitação do composto intermetálico Ni_3Sn_2 , cuja presença foi revelada por espectroscopia Mössbauer. Este é um exemplo típico do mecanismo denominado "endurecimento por

precipitação" ("precipitation hardening"), em oposição ao "endurecimento por solução sólida" ("solid solution hardening") observado no caso do Fe puro. Esta observação reveste-se de importância por evidenciar mais uma vez que a presença de Ni altera essencialmente os mecanismos de atuação do Sn. Mencione-mos de passagem que, neste caso, a presença de Sn foi considerada benéfica, pois é muitas vezes conveniente obter ligas Invar de maior dureza; e embora tenha ocorrido um aumento no coeficiente de expansão térmica da liga, este pode ser compensado pela adição de uma quantidade adicional de Ni equivalente à empregada na precipitação do Ni_3Sn_2 .

II.3 - Outros sistemas binários de interesse [30-32]

A Figura II.3 mostra o diagrama de fases de equilíbrio do sistema Ni-Sn. Vemos que estes dois metais podem formar três compostos, todos estáveis ao longo de uma larga faixa de temperaturas, desde a temperatura ambiente. É interessante notar que, neste caso, os compostos admitem uma certa margem de variação em suas composições, isto é, podem existir fora da estequiometria nominal.

Já Sn e Cr não formam nenhum composto e são mutuamente insolúveis. O mesmo vale com relação a Sn e C. Com o nitrogênio, o estanho forma o composto Sn_3N_4 , que é estável até 360 °C.

O sistema Fe-Cr também apresenta algum interesse. Estes dois metais são mutuamente solúveis a quaisquer concentrações, mas não formam nenhum composto intermetálico ou fase ordenada.

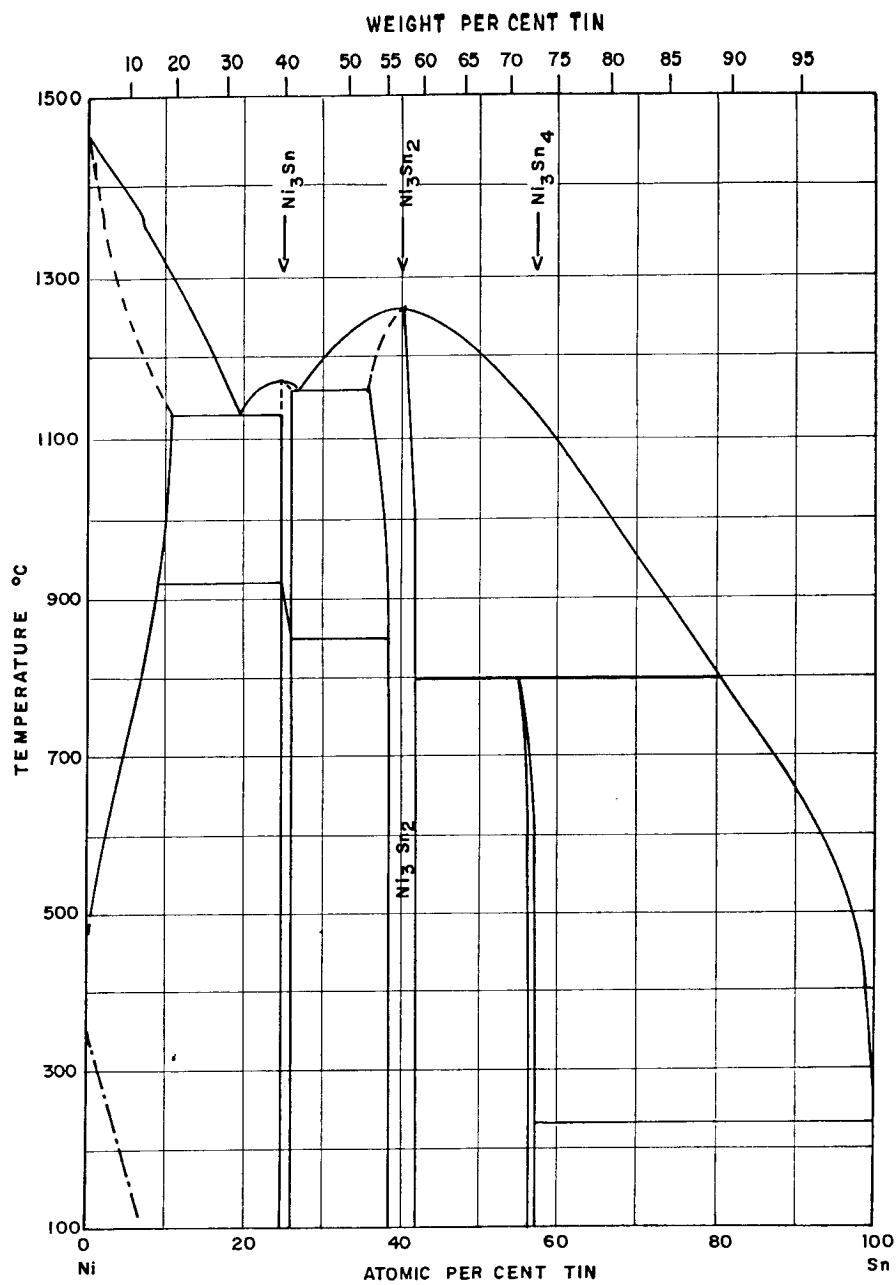


Fig. II.3 - O Diagrama de Fases de Equilíbrio do Sistema Ni-Sn (Ref. 30).

III - IMPLANTAÇÃO IÔNICA E DIFUSÃO AUXILIADA POR RADIAÇÃO

Neste capítulo, descreveremos mais detalhadamente os dois processos básicos de tratamento a que foram submetidas nossas amostras. Embora nosso trabalho tenha sido orientado para os efeitos dos tratamentos, discutiremos os mecanismos básicos envolvidos. Procuraremos dar à discussão um caráter abrangente, mencionando alguns efeitos correlatos que ocorrem quando um alvo sólido é atingido por um feixe de íons energéticos, cujo conhecimento pode ser útil para a interpretação de nossos resultados.

III.1 - Implantação Iônica

Conforme já foi dito no Capítulo I, a Implantação Iônica consiste na introdução de átomos estranhos na superfície de um substrato sólido, mediante o bombardeamento por um feixe de íons energéticos ($10^2 - 10^3$ KeV). Um implantador de íons compreende, basicamente, quatro etapas (para mais detalhes, ver, por exemplo, as Referências 41 e 42):

(i) Fonte de íons. É o dispositivo mediante o qual se obtém um plasma contendo uma certa quantidade do material que se quer implantar. As características da fonte de íons determinam basicamente a versatilidade do implantador: há fontes simples e de baixo custo para a produção de feixes de elementos gasosos, e há fontes de tecnologia sofisticada para praticamente qualquer elemento, ou mesmo para alguns tipos de moléculas. Também a intensidade do feixe depende da capacidade de produção de plasma da fonte.

(ii) Analisador. Dispositivo que permite separar, dentre os íons extraídos da fonte, apenas os que possuem a relação desejada entre massa e carga elétrica. Bons analisadores permitem que se implante um único isótopo de um dado elemento.

(iii) Acelerador. É a etapa do implantador onde o feixe de íons é acelerado até a energia desejada. Se a fonte de íons determina a capacidade do implantador em termos de intensidade do feixe, o acelerador determina sua capacidade em termos de energia, ou seja, de profundidade de implantação.

(iv) Câmara de Alvos. Nela são colocadas as amostras, de modo a serem atingidas pelo feixe de íons acelerados. Pode ser projetada de modo a servir a finalidades específicas, como permitir que se varie a orientação da amostra, que se controle sua temperatura, que se realizem medidas "in situ" etc.

Do ponto de vista físico, interessa caracterizar o estado final das superfícies implantadas, determinando -se, por exemplo, o perfil de concentração dos átomos implantados, o tipo, a quantidade e a distribuição dos defeitos estruturais produzidos, a estrutura do substrado pós-implantação, a formação de precipitados etc. Em termos experimentais, já há técnicas que permitem atingir tal caracterização sob muitos aspectos. Por exemplo, o perfil de concentração dos átomos implantados pode ser determinado por espalhamento de Rutherford (RBS) e a ocorrência de precipitados pode ser vista por microscopia eletrônica. Teoricamente, no entanto, não há ainda modelos capazes de descrever o processo de implantação, seus mecanismos e seus resultados em toda a sua complexidade. A descrição dos mecanismos fundamentais, no entanto, é essencial para que se possam compreender os resultados e as aplicações da Implantação Iônica. Nas seções seguintes, revisaremos resumidamente os desenvolvimentos nesse sentido.

III.1a - O perfil de concentração dos átomos implantados

Os textos básicos sobre este tópico são os trabalhos de Lindhard et al. [43,44] e Ziegler et al. [45]. Informações adicionais podem ser encontradas ainda nas Referências 7, 16, 41 e 46 a 49.

Quando um íon acelerado penetra através da su-

perfície de um sólido, fica sujeito a uma série de interações, mediante às quais vai transferindo sua energia. A Figura III.1 mostra a trajetória típica de um íon de velocidade inicial v_0 que penetra na superfície em O e atinge o repouso em P [43]. Sua trajetória é a linha quebrada cujo comprimento R denomina-se "alcance total" do íon. Seu deslocamento dentro da amostra é medi

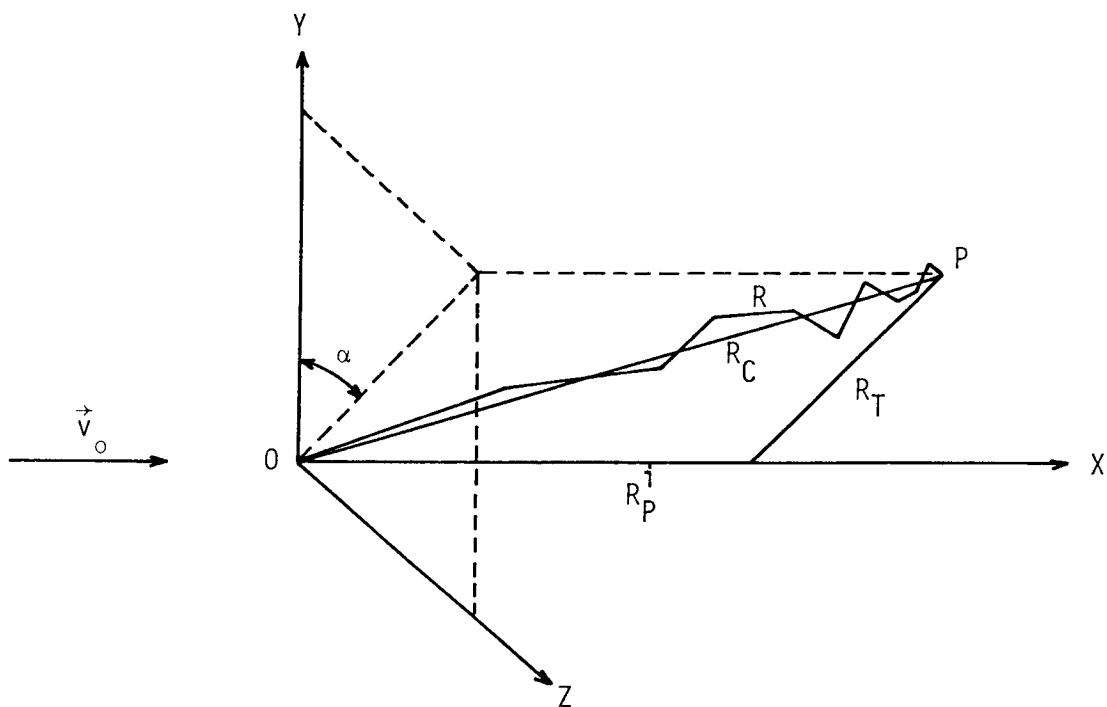


Fig. III.1 -Um íon de velocidade inicial v_0 atinge a superfície de uma amostra em O, percorre a trajetória quebrada R e atinge o repouso em P. O plano XZ coincide com a superfície da amostra [43].

do pelo comprimento R_C . R_P^i é o "alcance projetado", ou seja, a projeção de R_C sobre a direção de incidência. R_T é o deslocamento transversal.

A localização final de um íon fica, então, ca-

racterizada pelas coordenadas polares R_p^i , R_T e α . À medida que se implantam muitos íons, os valores individuais de R_T e α tendem a se compensarem, enquanto que os valores de R_p^i flutuam em torno de um valor médio R_p . Admitindo-se que os valores R_p^i obedecem a uma distribuição gaussiana de probabilidades, pode-se descrever o perfil de concentração dos átomos implantados, em função da profundidade atingida, como [41]:

$$N(x) = N_m \exp [-(x-\Delta R_p)^2/2 \Delta R_p^2] \quad (\text{III.1})$$

onde $N(x)$ é a concentração em átomos/cm³ a uma profundidade x , N_m é a concentração no pico da distribuição (que corresponde a $x = R_p$) e ΔR_p é o desvio padrão da distribuição.

Pode-se relacionar N_m com a quantidade total de átomos implantados. Se C_S é a dose total de implantação em ions/cm²,

$$N_m = C_S / \sqrt{2\pi} \Delta R_p \cong 0,4 C_S / \Delta R_p \quad (\text{III.2})$$

As grandezas R_p e ΔR_p estão relacionadas com o chamado "poder de freamento" dE/dR , ou seja, a taxa de variação da energia do ion com a distância percorrida dentro do substrato. O poder de freamento é, então, o elemento de conexão entre a teoria e a experiência, pois determina R_p e ΔR_p e pode ser calculado com base em modelos teóricos para as interações do ion incidente com a matéria do substrato.

O ponto de partida para o cálculo teórico de dE/dR , e portanto de R_p e ΔR_p , é o reconhecimento de que, dentre os vários processos possíveis mediante os quais um íon perde energia ao propagar-se em um sólido, dois são relevantes em termos de Implantação Iônica. São eles a transferência de energia para os átomos do substrato mediante choques elásticos, e os processos inelásticos de excitação eletrônica e ionização. Cada um desses processos oferece uma contribuição para o poder de freamento. Ou seja, teremos um poder de freamento elástico ou nuclear, usualmente designado por S_n , e um poder de freamento inelástico ou eletrônico S_e .

As interações entre o íon incidente e os átomos do substrato podem ser tratadas pela Mecânica Clássica. Isto significa, por um lado, que as colisões sucessivas podem ser consideradas como independentes, podendo-se desprezar efeitos de espalhamento coerente pela rede cristalina. Por outro lado, o poder de freamento nuclear poderá ser expresso, então, em termos da seção de choque clássica para o espalhamento do íon incidente por átomos do substrato:

$$(dE/dR)_n = NS_n(E) = N \int T(E,\theta) d\sigma(E,\theta) \quad (\text{III.3})$$

onde N é o número de centros espalhadores por unidade de volume, T é a energia transferida pelo íon de energia E ao ser espalhado de um ângulo θ e $d\sigma$ é a seção de choque diferencial para o processo.

No entanto, T e $d\sigma$ dependem da forma particular assumida para o potencial de interação entre o íon e os átomos do substrato. Em geral, este potencial pode ser escrito como:

$$V(r) = (Z_1 Z_2 e^2 / r) \phi(r) \quad (\text{III.4})$$

onde Z_1 e Z_2 são os números atômicos do íon incidente e do átomo espalhador, respectivamente, e $\phi(r)$ é uma função de blindagem conveniente. São dois, portanto, os passos a serem vencidos: encontrar uma função de blindagem que descreva adequadamente os potenciais interatômicos, e obter soluções para as equações de movimento, e, portanto, para $S_n(E)$. Este, no entanto, é um problema em aberto, pois não se conhecem soluções exatas para potenciais realísticos.

Uma primeira abordagem consistente foi proposta por Lindhard, Scharff e Schiott [43], no que se usa chamar de Teoria LSS. Esses autores propuseram a adoção das grandezas reduzidas adimensionais

$$\epsilon = [aM_2 / Z_1 Z_2 e^2 (M_1 + M_2)] E \quad (\text{III.5})$$

e

$$\rho = [4\pi a^2 N M_1 M_2 / (M_1 + M_2)^2] R \quad (\text{III.6})$$

com

$$a = 0,8853 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2} a_0 \quad (\text{III.7})$$

onde M_1 e M_2 são as massas atômicas do projétil e do alvo, respectivamente, e a_0 é o raio atômico de Bohr. Em termos destas grandezas e da variável

$$t^{1/2} = \epsilon \text{ sen } (\theta/2) \quad (\text{III.8})$$

a seção de choque diferencial para o espalhamento nuclear foi expressa como

$$d\sigma = (\pi a^2 / 2t^{3/2}) f(t^{1/2}) dt \quad (\text{III.9})$$

onde a função $f(t^{1/2})$ depende do tipo de função de blindagem $\phi(r)$ escolhido. A seção de choque assim expressa é dita universal, pois independe do par íon/substrato com o qual se esteja trabalhando, e conduz, através de uma relação análoga à III.3, a um poder de freamento nuclear, expresso em termos de $d\epsilon/dp$, igualmente universal.

Lindhard et al. calcularam $f(t^{1/2})$ para o caso de uma função de blindagem do tipo Thomas-Fermi. Foi sugerida, para este caso, o uso da aproximação analítica [50]

$$f_A(t^{1/2}) = \lambda' t^{1/6} [1 + (2\lambda' t^{2/3})^{2/3}]^{-3/2} \quad (\text{III.10})$$

com

$$\lambda' = 1,309.$$

A curva correspondentemente obtida para $s_n = (d\varepsilon/d\rho)_n$ está mostrada na Figura III.2.

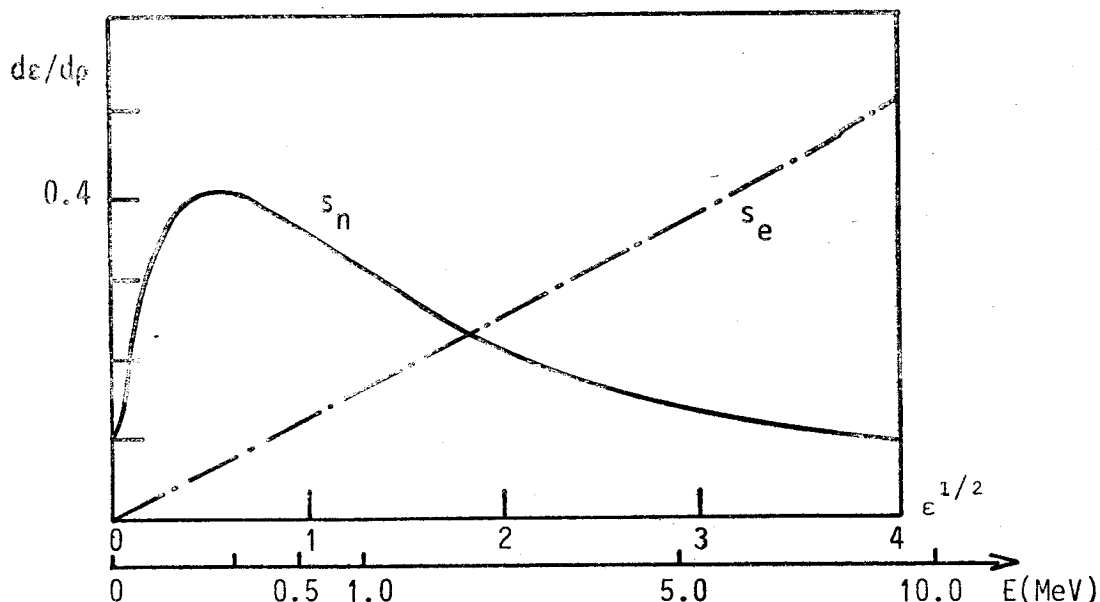


Fig. III.2 - Poder de freamento teórico $d\varepsilon/d\rho$ [43]. s_n foi calculado para um potencial de Thomas-Fermi e aplica-se a qualquer par íon-alvo. s_e foi traçado para $k = 0,127$ que corresponde ao caso Sn em Fe; para outros pares, k será ligeiramente diferente. A abscissa $\varepsilon^{1/2}$ é proporcional à velocidade do íon incidente. No eixo inferior, mostra-se a conversão da escala de ε para E , no caso particular de implantação de Sn em Fe.

O cálculo do poder de freamento eletrônico é mais complicado, pois envolve a descrição das interações do íon incidente com os elétrons do substrato, que devem ser tratadas quanticamente. Lindhard et al. supuseram que os elétrons do substrato se comportam como um gás de elétrons e, novamente

considerando o modelo atômico de Thomas-Fermi, obtiveram

$$s_e = (d\epsilon/d\rho)_e = k\epsilon^{1/2} \quad (\text{III.11})$$

onde k é um parâmetro que varia lentamente com Z_1 e Z_2 , dado por

$$k = \frac{0,0793 z_1^{2/3} z_2^{1/2} (M_1 + M_2)^{3/2}}{(z_1^{2/3} + z_2^{2/3})^{3/4} M_1^{3/2} M_2^{1/2}} \quad (\text{III.12})$$

Estas relações são válidas se $\epsilon < 10^3$. Para o caso da implantação de Sn em Fe, teremos

$$\epsilon = 1,684 \times 10^{-3} E, \quad (\text{III.13})$$

onde E é a energia em KeV dos íons de Sn, o que justifica o uso de III.12, resultando $k = 0,127$. s_e está representado na Figura III.2, juntamente com s_n . Vê-se que implantações de Sn em Fe até cerca de 600 KeV situam-se na faixa $\epsilon < 1$, podendo assim ser consideradas de "baixa energia" e caracterizando-se pelo predomínio da perda de energia nuclear sobre a eletrônica.

A obtenção dos alcances a partir do poder de freamento requer o uso de uma teoria de transporte. Definindo-se uma função $p(R,E)dR$ como a probabilidade de um íon de energia E possuir um alcance entre R e $R+dR$, pode-se obter a

seguinte equação integro-diferencial:

$$\partial p(R,E)/\partial R = N \int d\sigma_{n,e} [p(R,E-T_n-T_e) - p(R,E)] \quad (\text{III.14})$$

onde $d\sigma_{n,e}$ é a seção de choque para transferência de energia T_n aos núcleos e T_e aos elétrons do substrato. Em princípio, deve-se resolver III.14 para obter a função $p(R,E)$, cujos momentos $\langle R^m \rangle = \int_0^\infty R^m p(R,E) dR$ definem o perfil de distribuição dos íons implantados. Novamente, no entanto, a dificuldade consiste em encontrar soluções exatas para seções de choque realísticas. Alternativamente, Lindhard et al. encontraram uma relação de recorrência para os momentos da distribuição, que, numa aproximação de primeira ordem, resulta nas seguintes expressões para o alcance e sua dispersão:

$$\langle R \rangle = \int_0^E \frac{dE'}{NS(E')} \quad (\text{III.15})$$

$$\langle R^2 \rangle = \int_0^E \frac{\Omega^2(E') dE'}{N^2 S^3(E')} \quad (\text{III.16})$$

onde $S(E') = S_n(E') + S_e(E')$ é o poder de freamento total e $\Omega^2(E') = \int T^2 d\sigma_{n,e}$

Lindhard et al. analisaram extensivamente o comportamento das grandezas "alcance" e "alcance projetado" em função da energia, em termos das grandezas universais ρ e ϵ . Vá-

rios autores desenvolveram tabelas que permitem calcular, de maneira prática, as grandezas R_p e ΔR_p em função da energia de implantação E para um dado par íon-alvo. Por exemplo, a Referência 41 apresenta, no Apêndice III, tabelas para o cálculo de R_p e ΔR_p , assumindo-se uma função de blindagem do tipo Thomas-Fermi e obtendo-se S_e da expressão III.11. A Tabela III.1 apresenta os resultados para o caso da implantação de Sn em Fe a várias energias.

Tabela III.1 - Valores de R_p e ΔR_p para implantação de Sn em Fe calculados por LSS, conforme Apêndice III da Ref. 41.

$E(\text{KeV})$	$R_p(\text{Å})$	$\Delta R_p(\text{Å})$
100	182	74
200	322	128
300	457	178
400	592	225
500	729	271

Um considerável avanço no sentido de obterem-se valores de R_p e ΔR_p em melhor acordo com a experiência foi obtido por Ziegler, Biersack e Littmark [45,49] (ZBL). Sem entrar em detalhes a respeito do trabalho desses autores, mencionamos que sua proposta consiste em alterar os procedimentos de LSS basicamente em três aspectos:

(i) A Função de Thomas-Fermi não descreve adequadamente a interação interatômica para quaisquer pares de íons. Dentre os cerca de $8 \cdot 10^3$ pares possíveis, os autores escolheram aleatoriamente 522, para os quais realizaram cálculos detalhados do potencial interatômico. Procuraram, então, uma função analítica que melhor se ajustasse a esses 522 potenciais, à qual denominaram de "potencial interatômico universal". Desse potencial, no mesmo espírito da Teoria LSS, derivaram uma expressão para $(d\epsilon/d\rho)_n$, à qual denominaram de "poder de freamento nuclear reduzido universal". Para $\epsilon > 1$, este novo s_n não difere significativamente do obtido de um potencial de Thomas-Fermi; para valores de ϵ menores, $s_n(ZBL)$ é progressivamente menor do que o de Thomas-Fermi.

(ii) Os cálculos de Lindhard et al. para o poder de freamento eletrônico, que resultam, segundo a eq. III.11, em um valor proporcional à velocidade do íon incidente, baseiam-se em um modelo de gás de elétrons livres. Não se aplicam, portanto, para sólidos cujas bandas eletrônicas apresentam descontinuidades ("gaps") pronunciadas, tipicamente os semicondutores. Além disto, foi obtida sob condição válidas apenas para íons de velocidade baixa. Ziegler et al. propuseram, então, um tratamento diferenciado para a obtenção de s_e , conforme o caso estudado.

(iii) Os cálculos de R_p e ΔR_p baseiam-se não em soluções analíticas das equações de movimento, mas em proce

dimentos numéricos ou de simulação.

A Tabela III.2 apresenta os valores de R_p e ΔR_p calculados por ZBL para implantação de Sn em Fe a várias energias. Os alcances são ligeiramente maiores do que os obtidos por LSS (Tab. III.1), pois, sendo $\epsilon < 1$, o s_n universal é menor do que o de Thomas-Fermi, e s_e é pouco significativo. Apresentamos também os valores para as concentrações de pico previstas pela eq. III.2, para uma dose de implantação de $5 \cdot 10^{16}$ at./cm². Como, no limite de solubilidade sólida, a concentração de Sn em Fe é da ordem de 5×10^{21} at.cm⁻³, vemos que, em todos os casos, prevê-se que tal limite seja ultrapassado.

Tabela III.2 - Valores de R_p e ΔR_p para implantação de Sn em Fe, calculados por ZBL [51] e correspondentes valores para a concentração de pico conforme eq. III.2 ($C_S = 5 \cdot 10^{16}$ at/cm²).

$E(\text{KeV})$	$R_p(\text{Å})$	$\Delta R_p(\text{Å})$	$N_m(\text{at.cm}^{-3} \cdot 10^{22})$
100	200	74	2,7
200	350	121	1,7
250	427	144	1,4
315	525	173	1,2
400	650	209	1,0
500	810	253	0,8

III.1b - O perfil de deposição de energia

Winterbon, Sigmund e Sanders [50] desenvolveram uma teoria para o cálculo do perfil de deposição de energia, seguindo os mesmos passos de LSS, usualmente designada por WSS. Definindo uma função distribuição de energia F de tal forma que $F(\vec{r}, \vec{v})d^3r$ representa a energia média depositada no elemento de volume d^3r centrado em \vec{r} depois que o projétil e todos os átomos do alvo tenham atingido uma energia cinética arbitrariamente pequena, deduziram a equação integro-diferencial:

$$(-\vec{v}/v) \partial F(\vec{r}, \vec{v}) / \partial r = N \int d\sigma [F(\vec{r}, \vec{v}) - F(\vec{r}, \vec{v}') - F(\vec{r}, \vec{v}'')] \quad (\text{III.17})$$

onde \vec{v} é a velocidade inicial do íon, \vec{v}' é a velocidade do íon espalhado e \vec{v}'' é a velocidade do átomo do substrato após a colisão. Novamente, o conhecimento de $F(\vec{r}, \vec{v})$ permite o cálculo de seus momentos, os quais definem o perfil de deposição de energia. Mas, como no caso de LSS, não se conhecem soluções exatas para potenciais realísticos. Os autores apresentam soluções exatas para o caso em que o potencial inter-atômico pode ser expresso por $V(r) \sim r^{-1/m}$, desprezando-se o freamento eletrônico, e fornecem expressões e tabelas que permitem o cálculo, no mesmo contexto, tanto do perfil de distribuição dos átomos implantados ($R_D, \Delta R_D$) como do perfil de deposição de energia ($R_D, \Delta R_D$). A Tabela III.3 apresenta alguns valores obtidos para o caso Sn em Fe, tomando-se $m = 1/2$ que, segundo os autores, é uma aproximação razoável para qualquer par íon-alvo. Apesar de sua irrerealidade, esses valores ilustram a relação entre os dois perfis em questão: por exemplo, no caso de $E=200\text{KeV}$,

Tabela III.3 - Valores de R_p e ΔR_p , R_D e ΔR_D obtidos para implantação de Sn em Fe a várias energias, com base na teoria de WSS, para $V(r) \sim r^{-2}$ [$\phi(r) \sim r^{-1}$] e desprezando-se o freamento eletrônico.

$E(\text{KeV})$	$R_p(\text{\AA})$	$\Delta R_p(\text{\AA})$	$R_D(\text{\AA})$	$\Delta R_D(\text{\AA})$
100	195	91	165	104
200	391	183	330	209
300	586	274	494	313
400	781	366	559	417
500	977	457	823	522

R_D é 16% menor do que R_p , mas ΔR_D é 14% maior do que ΔR_p .

Cálculos mais detalhados indicam que o perfil de deposição de energia não é simétrico, apresentando uma cauda pronunciada em direção à superfície da amostra [52]. Mas não há ainda um tratamento válido sob condições mais realísticas, como no caso dos perfis de concentração dos átomos implantados. Além disto, dada a complexidade dos efeitos decorrentes da interação do íon com o alvo (ver seção seguinte), o perfil de deposição de energia oferece poucas informações sobre o resultado final do processo de implantação, pois relaciona-se essencialmente com sua etapa inicial.

III.1.c - Fenômenos relacionados ao bombardeamento iônico de um sólido

Quando um feixe de íons energéticos atinge um

alvo sólido, uma grande variedade de efeitos pode ocorrer. Tais efeitos apresentarão características peculiares e alguns serão mais significativos do que outros, dependendo de várias circunstâncias: o tipo de alvo, sua temperatura durante o bombardeamento, o íon utilizado, sua energia, sua atividade química, a corrente e a dose de implantação etc. Procuraremos, a seguir, caracterizar brevemente os fenômenos envolvidos, sem pretendermos ser rigorosos na descrição dos mecanismos físicos nem abrangentes em toda a sua variedade. A exposição que segue baseia-se principalmente nas Referências 10, 11, 48 e 52 a 58, onde o leitor encontrará uma descrição mais detalhada e documentada.

Ao penetrar no sólido, um íon choca-se, ao longo de sua trajetória, com um número muito grande de átomos do substrato, deslocando-os de sua posição na rede cristalina. Cada um destes átomos, por sua vez, chocar-se-á com outros, e assim por diante, ocorrendo então um processo de transferência de energia em cascata, cujo resultado final pode ser descrito, tipicamente, como uma região com alta concentração de vacâncias (ou aglomerados de vacâncias) decorada por intersticiais. Esta etapa é dominada por efeitos balísticos, cuja descrição teórica segue essencialmente os métodos expostos nas seções III.1a e III.1b, e sua duração pode ser estimada em 10^{-13} s. Segue-se, então, uma etapa de relaxação, que dura aproximadamente 10^{-11} s, durante a qual o excesso de energia cinética dos átomos envolvidos na cascata deve ser termalizado. Os fenôme-

nos que ocorrem nesta etapa são complexos, e dependem de como se processou a fase balística. Íons leves e poucos energéticos produzem uma cascata rarefeita, que se termaliza mediante movimentos atômicos de curto alcance como, por exemplo, a aniquilação de pares vacância-intersticial remanescentes da etapa anterior. Mas processos envolvendo íons e alvos razoavelmente pesados ($Z > 20$) e energias > 100 KeV) levam à formação de cascatas densas, cuja temperatura local pode atingir 10^4 K, suficiente para liqüefazer o material, apesar do considerável aumento de pressão (já que se trata de um processo a volume constante). A termalização consiste, então, em um processo de resfriamento rápido ($\sim 10^{15}$ K/s).

O tempo médio decorrido entre a incidência de dois íons consecutivos sobre a amostra, nas condições usuais de implantação, é também da ordem de 10^{-11} s. Como a área abrangida pela cascata é algumas ordens de grandeza menor do que a superfície implantada, é pouco provável a superposição de duas cascatas antes que se complete a termalização. Como, no entanto, a implantação é um processo contínuo, é possível a aniquilação de defeitos contrários produzidos em cascatas vizinhas e, dependendo da dose, podem ser significativos os efeitos de superposição de cascatas. O resultado final da implantação, no entanto, dependerá fortemente da temperatura média da amostra. Se esta for pequena, de modo que os defeitos produzidos possuam pouca ou nenhuma mobilidade, o estado final da superfície implantada refletirá essencialmente a situação atingida imedia

tamente após a termalização das cascatas. Mas se a temperatura da amostra for suficiente para que os defeitos adquiram mobilidade, atingir-se-á um regime estacionário no qual a concentração de defeitos será determinada, por um lado, por sua taxa de produção, que será função das massas atômicas do projétil e do alvo, da energia e da corrente de implantação; e, por outro lado, por sua taxa de aniquilação, que dependerá basicamente de sua concentração e de sua mobilidade, bem como da existência de sumidouros fixos (contornos de grão, dislocações, a própria superfície da amostra). A concentração de defeitos neste regime estacionário pode ser descrita por equações de balanço, do tipo das usadas em teoria atômica da difusão (ver, por exemplo, a Referência 59); é importante notar que o perfil de concentração de defeitos não corresponderá então ao perfil de deposição de energia durante o regime balístico, descrito na seção III.1b.

Assim, o processo de implantação iônica pode resultar em uma grande variedade de efeitos. Dependendo das condições de implantação, podem-se formar defeitos simples, como vacâncias e intersticiais, ou defeitos mais complexos como aglomerados de vacâncias, circuitos fechados ("loops") de intersticiais, dislocações, ou pode-se mesmo atingir a destruição do caráter cristalino. Dependendo da temperatura da amostra, os defeitos assim produzidos podem ficar "congelados", ou podem, mesmo durante a implantação, sofrer um processo dinâmico de produção, aniquilação, redistribuição e reordenação. A movimentação dos defeitos implica na movimentação dos átomos do mate-

rial, e o estado físico final da superfície implantada depende rá da maneira como se comportam os átomos que a constituem frente a todos estes processos. Para se ter uma idéia, a Figura III.3 mostra resultados típicos do cálculo do coeficiente de difusão de impurezas em Ni, em função da temperatura, no regime estacionário durante o bombardeamento [56]. Abaixo de cerca

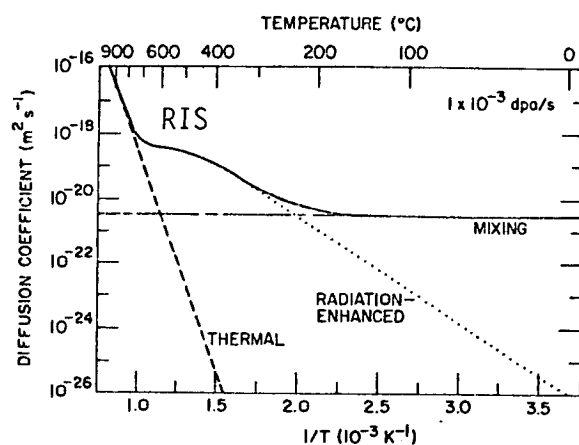


Fig. III.3 - O coeficiente de difusão de impurezas em Ni durante o regime estacionário sob bombardeamento, em função da temperatura [56].

de 200 °C, os defeitos não possuem mobilidade e a difusão é determinada por efeitos balísticos, sendo portanto independente da temperatura. Acima de 200 °C e até cerca de 400 °C, a mobilidade dos defeitos determina a difusividade das espécies atômicas, que aumenta, então, com a temperatura e é algumas ordens de grandeza superior à simples difusão térmica que ocorreria na ausência dos defeitos produzidos pela irradiação. Acima de 400 °C, a aniquilação de defeitos em sumidouros fixos adquire papel predominante, fazendo com que sua concentração fique bastante reduzida, resultando um menor aumento no coeficiente

de difusão. Finalmente, acima de 700 °C temos a simples difusão térmica das impurezas.

De posse dessas informações, passemos à descrição sumária de alguns dos fenômenos mais importantes relacionados com a Implantação Iônica.

(i) Reflexão. Quando se bombardeia um alvo de átomos pesados com íons leves ($M_1 < M_2$), uma grande porção destes será refletida. Embora este fenômeno não seja importante do ponto de vista das alterações produzidas no alvo, deve ser levado em conta ao projetar-se uma implantação, pois, dependendo do caso, a dose efetivamente retida no substrato poderá ser até 30% menor do que a dose utilizada.

(ii) Desbastamento iônico ("sputtering"). Ao contrário da reflexão, este efeito é mais significativo quando $M_1 > M_2$, especialmente a baixas energias. Quando um íon penetra no substrato, provocando uma cascata de colisões, alguns átomos eventualmente adquirirão movimento em direção à superfície com energia suficiente para serem dela ejetados. Assim, a superfície do alvo vai sendo desbastada e o perfil de implantação vai se tornando fortemente assimétrico. No caso de implantação a altas doses, chega-se a um ponto em que os próprios átomos implantados começam a ser ejetados em quantidade equivalente aos que chegam, atingindo-se assim um limite para a dose efetivamente retida no substrato. No caso do bombardeamento

de ligas, pode ocorrer a ejeção preferencial de um dos componentes e o conseqüente enriquecimento da superfície nos demais componentes.

(iii) Difusão auxiliada por radiação. Se a implantação for realizada a uma temperatura suficientemente elevada, os próprios átomos implantados terão sua difusividade auxiliada pela mobilidade dos defeitos, fazendo com que seu perfil de distribuição final seja afetado. Este é o fenômeno denominado "difusão auxiliada por radiação". Se a temperatura do substrato atingir valores da ordem de seis décimos da temperatura de fusão, poderemos ter a difusividade térmica das espécies até mesmo para regiões não afetadas pelo bombardeamento, com a concentração dos átomos implantados tendendo a se homogeneizar sobre todo o volume da amostra. A difusão auxiliada por radiação pode ser descrita teoricamente de maneira análoga aos fenômenos de difusão atômica, levando-se em conta a presença dos defeitos (ver, por exemplo, Ref. 60).

(iv) Segregação Induzida pela Radiação ("Radiation Induced Segregation" - RIS). As vacâncias costumam difundir-se em direção a sumidouros fixos, que são os contornos de grão, as dislocações e mesmo a superfície da amostra. Alguns tipos de átomo poderão ligar-se fortemente às vacâncias, formando uma espécie de molécula átomo-vacância e difundindo-se com elas. Outros átomos se difundirão em sentido contrário ao fluxo de vacâncias. Assim, quando se irradia uma liga metálica

a uma temperatura suficiente para que as vacâncias se movimentem, pode ocorrer que um dos componentes da liga se difunda com as vacâncias, o que acarreta sua segregação naqueles locais e a progressiva destruição da liga.

(v) Transformações estruturais. Conforme já foi dito, o impacto de um único íon desloca uma grande quantidade de átomos de sua posição na rede cristalina, provocando uma considerável desordem local. A tendência será no sentido de o material reorganizar-se mediante a continuidade do bombardeamento, especialmente se a temperatura da amostra for alta. Em metais e ligas metálicas de estrutura cristalina simples, o caráter cristalino é recuperado. Mas em semi-condutores e em muitas ligas e compostos intermetálicos bombardeados a temperaturas suficientemente baixas, o resultado pode ser a amorfização da superfície. Em alguns casos, podem ocorrer mudanças estruturais menos drásticas. Por exemplo, um aço inoxidável austenítico pode sofrer uma transformação martensítica [61,62].

O comportamento de ligas e compostos intermetálicos sujeitos ao bombardeamento merece um comentário especial. Ligas formadas pela solução sólida de metais de solubilidade muito limitada e compostos que admitem pouca ou nenhuma margem de variação em sua composição, amorfizam-se quando irradiados. Do contrário, permanecem cristalinos. Por outro lado, ligas e compostos de estrutura cristalina complexa são mais suscetíveis de amorfização. Ambos estes comportamentos apontam no sen

tido de uma interpretação baseada na hipótese da fusão do material no volume das cascatas. Conforme foi visto antes, o resfriamento se dá de forma extremamente rápida, não proporcionando o necessário tempo de nucleação para estruturas mais complexas ou que exigem concentrações críticas para se formarem, "congelando-se" então uma fase amorfa.

(vi) Fases Formadas por Implantação. Os resultados obtidos mediante a implantação dependem de uma grande variedade de fatores, como o par íon/alvo, a dose, a corrente de implantação, a temperatura da amostra e assim por diante. Não existem teorias nem observações sistemáticas que permitam prever o que ocorrerá. De um modo geral, se o material implantado for solúvel no substrato, obter-se-á a correspondente solução sólida. Se a concentração atingida for superior ao limite de solubilidade sólida, pode-se obter a precipitação do material implantado na matriz do substrato. Se o diagrama de fases do sistema em questão compreender a existência de compostos, estes poderão ocorrer na superfície implantada. Assim, o estudo do comportamento do sistema sob condições de equilíbrio termodinâmico pode dar indicação sobre as estruturas e composições que serão atingidas.

No entanto, o processo de implantação é por excelência um processo de não equilíbrio, e isto se reflete frequentemente nos seus resultados. Fases metaestáveis, de composição e estrutura não convencionais, são muitas vezes formadas.

Um exemplo extremo é a amorfização de superfícies, como ocorre quando da implantação de B, Si e P em Fe [63] ou Ti e C em Fe [64].

Em vista do que foi dito antes sobre os processos balísticos e de relaxação, talvez se pudesse conjecturar que, sob condições tais que haja uma suficiente concentração e mobilidade dos defeitos, os processos de difusão auxiliada por radiação levariam o sistema a situações análogas às obtidas mediante tratamentos térmicos convencionais a temperaturas bem mais elevadas, justificando-se assim a razoável concordância com os diagramas de fases de equilíbrio, muitas vezes observada. Caso não sejam essas as condições, o sistema "congelaria" as fases metaestáveis não usuais atingidas mediante a termalização das cascatas. Com efeito, um esquema interpretativo semelhante a este foi proposto para os fenômenos de mixagem por bombardeamento iônico (IBM) [65], situação a respeito da qual existe uma quantidade bem maior de estudos experimentais (ver próxima seção).

III.2 - Mixagem por bombardeamento iônico (IBM) e difusão auxiliada por radiação (RED) em interfaces

Interessam-nos nesta seção os fenômenos que ocorrem quando se bombardeia com um feixe de íons energéticos a superfície de contato de dois meios diferentes. Tipicamente, as experiências consistem em recobrir-se um substrato sólido

com um filme fino ($\sim 500 \text{ \AA}$) de outro material, sendo então o conjunto bombardeado com íons de um gás inerte a energias suficientes para que atinjam a interface. O assunto tem sido extensivamente tratado, por exemplo, nas Referências 57 e 65 a 69.

Quando um íon energético atinge a interface, produz aí uma cascata de colisões envolvendo átomos de ambos os lados, repetindo-se todos os fenômenos já descritos para o caso do bombardeamento de um alvo de composição homogênea. A continuidade do bombardeamento provoca a progressiva mistura dos materiais, sendo novamente o resultado do processo fortemente dependente da temperatura, na medida em que esta afeta a difusividade dos defeitos e, por via de consequência, das espécies atômicas. A maneira mais simples de caracterizar o processo é através da denominada "curva Q" (Figura III.4), que representa a variação da quantidade de material misturado por íon incidente Q em função da temperatura. Vê-se que abaixo de uma certa temperatura crítica T_c o processo é independente da temperatura

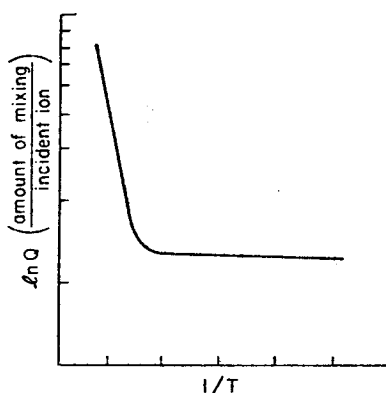


Fig. III.4 - Curva Q esquematizada [69]

ra do substrato, mas acima de T_C o processo é termicamente ativado.

Abaixo de T_C e na ausência de outros fatores que promovam a interdifusão das espécies, a mistura ocorre devido a efeitos balísticos, e tem-se o que comumente se denomina de implantação por recuo. Como resultado deste processo, o material do filme se redistribui de tal modo que sua concentração fica elevada na superfície do substrato e cai exponencialmente com a profundidade, atingindo tipicamente cerca de 100Å. O tratamento teórico segue os mesmos passos dos cálculos do perfil de implantação [70, 71]. Experiências recentes, no entanto, mostram que esta é uma situação pouco freqüente, pois uma série de outros fatores se superpõem aos efeitos balísticos mesmo na ausência da ativação térmica, provocando uma interdifusão bem mais acentuada do que a prevista por esses cálculos [57]. Verificou-se, por exemplo, que pares filme/substrato de características balísticas semelhantes apresentam uma miscibilidade proporcional à sua afinidade química, medida pelo calor de formação de ligas binárias [72] ou pela diferença de eletronegatividade [73]. Foram observados também efeitos correlacionados com a energia de coesão média dos dois materiais [74].

Além desses efeitos relacionados com a natureza química do par filme/substrato, outras observações têm sido feitas quanto à composição e à morfologia das misturas obtidas, ainda no regime de baixas temperaturas. Tem sido dada gran

de ênfase à formação de fases amorfas, tanto no caso de semi-condutores como de metais. Assim, se o filme e o substrato são compostos por elementos de estrutura cristalina diferente, ou se o seu diagrama de fases de equilíbrio mostra a ocorrência de muitas fases estequiométricas intermediárias, obtém-se, mediante o bombardeamento, fases amorfas. Este fato tem sido explicado fenomenologicamente em termos do alto grau de desordem produzido na interface durante os processos balísticos. Uma vez terminado este, o sistema deve reorganizar-se em cerca de 10^{-11} s, mas a competição entre as várias possíveis estruturas frustra a cristalização [68]. Por outro lado, sistemas que cristalizam sob a forma de estruturas não muito simples, ou cujas fases de equilíbrio não admitem variações em sua estequiometria, também resultam em fases amorfas. Aqui, a explicação é dada em termos do tempo de nucleação requerido por estas estruturas, bem maior do que a duração da fase de termalização das cascatas [65].

Acima da temperatura crítica, a interdifusão é fortemente influenciada pela presença de defeitos móveis. O material do filme penetra mais profundamente e em maior quantidade no substrato. O fenômeno tem sido descrito teoricamente da mesma forma que a difusão térmica convencional, levando-se em conta a contribuição dos defeitos para o coeficiente de difusão (ver, por exemplo, Ref. 75). No entanto, como no caso da implantação por recuo, tais tratamentos são de aplicabilidade limitada, pois não levam em conta efeitos como solubilidade e

atividade química dos materiais. A rigor, sua validade está limitada às situações em que os materiais do filme e do substrato são mútua e completamente solúveis e não formam compostos de estequiometria definida. As experiências demonstram que, quando a solubilidade é limitada, ocorre a precipitação do material do filme na matriz do substrato; e que, quando os materiais envolvidos reagem quimicamente, ocorre a formação dos compostos previstos no correspondente diagrama de fases. Tal comportamento tem sido entendido com base no fato de que, em presença de uma grande concentração de defeitos, a difusividade das espécies atômicas é algumas ordens de grandeza superior à difusividade térmica à mesma temperatura, havendo então condições para que os átomos migrem, se reorganizem e reajam de maneira análoga ao que ocorre nos tratamentos térmicos usuais, originando-se assim os mesmos tipos de precipitados e compostos.

Em resumo, os estudos sobre IBM e RED encontram-se em um estágio experimentalmente bastante avançado, havendo mesmo um conjunto de regras empíricas [10, 65, 69] que permitem prever com boas chances de acerto o resultado a ser obtido para um dado par filme/substrato a uma certa temperatura. A descrição dos processos envolvidos tem sido feita em termos fenomenológicos, havendo razoável compreensão dos mecanismos microscópicos e da maneira como eles determinam os resultados. Mas não há ainda teorias que descrevam o fenômeno formalmente, em toda a sua complexidade. Johnson et al. [11] propuseram um

modelo que consiste basicamente em incluir no cálculo dos coeficientes de difusão o calor de formação de ligas constituídas pelos elementos do sistema filme/substrato, o que representa um passo no sentido de justificar os diferentes comportamentos de pares com propriedades dinâmicas semelhantes mas com comportamento químico diferente. Este modelo, no entanto, aplica-se apenas ao regime independente de temperatura, isto é, abaixo de T_C . Tentativas de descrever formalmente todos os efeitos observados sob um tratamento unificado foram recentemente apresentadas por Collins [76] e Wang & Zhang [58].

IV - ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE ELÉTRONS DE CONVERSÃO (CEMS) E RETROESPALHAMENTO DE RUTHERFORD (RBS)

IV.1 - CEMS

A espectroscopia Mössbauer é hoje uma técnica de análise das interações hiperfinas bem estabelecida e bastante difundida. A técnica baseia-se na possibilidade de ocorrência de absorção ressonante de radiação eletromagnética por núcleos atômicos e encontra-se descrita e discutida em vários textos [77-82], tendo sido objeto de revisão em diversos trabalhos apresentados em nosso Instituto [7, 16, 83-85].

Quando um núcleo atômico absorve ressonantemente a radiação, a desexcitação subsequente pode dar-se por dois processos concorrentes: pela emissão de um fóton γ , ou via conversão interna de um elétron. No caso do isótopo ^{57}Fe , 91% dos decaimentos se dão por conversão interna; no caso do ^{119}Sn , esta fração atinge a 83% [86]. Os processos de conversão interna são seguidos da emissão de elétrons Auger e de raios-X decorrentes do rearranjo da coroa eletrônica. Assim, as ressonâncias podem ser observadas mediante dois tipos de arranjos geo-

métricos: por meio de espectros de absorção, em que se mede a redução na intensidade do feixe de raios- γ que passa através da amostra; ou por meio de espectros de re-emissão, em que se coletam os fótons ou os elétrons decorrentes da desexcitação nuclear.

A Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão (CEMS) consiste justamente em observarem-se as ressonâncias nucleares mediante a detecção dos elétrons emitidos em decorrência dos processos de desexcitação. Embora de utilização mais recente do que a espectroscopia por transmissão, há também na literatura tratados detalhados [86-89] e revisões a nível local [7,16].

A Espectroscopia Mössbauer tem sido extensivamente utilizada em metalurgia, pela circunstância de ser o ferro o material metalúrgico mais importante e de ser o ^{57}Fe um dos isótopos Mössbauer de mais fácil manipulação (ver, por exemplo, as Referências 90 a 93). A análise por CEMS é de grande conveniência quando se trata de estudar fenômenos de superfície em amostras espessas, como oxidação térmica e corrosão, tratamentos superficiais de aços, Física de filmes finos e, particularmente, Implantação Iônica. Deve-se isto ao fato de os elétrons emitidos em decorrência dos processos de desexcitação nuclear possuírem alcance limitado na matéria. No caso do ^{57}Fe , os elétrons de conversão da camada K, que representam 81% dos eventos, possuem energia de 7,3 KeV, o que limita em cerca de 2.000 Å a profundidade abaixo da superfície que se pode analisar [86]. Já no caso do ^{119}Sn , 83% dos eventos resultam em

conversão de elétrons da camada L, cuja energia é de 19.6 KeV, sendo superior a 2 μm a espessura de amostra a respeito da qual se obtém informação [86].

Um espectrômetro CEMS difere de um espectrômetro Mössbauer destinado à obtenção de espectros de transmissão apenas pelo detetor (ver Figura IV.1). Utilizamos um contador proporcional a gás construído de tal forma que a superfície da amostra é exposta à radiação dentro do detetor. O gás utilizado é uma mistura de He com 5% de metano que flui constantemente através do contador.

A fonte radioativa é adaptada a um transdutor eletromecânico que lhe imprime o movimento necessário à variação, por efeito Doppler, da energia dos fótons γ que emite. Este transdutor é alimentado por um servo-amplificador que recebe um sinal periódico de um gerador de onda. Em nosso caso, utilizamos uma onda triangular, de modo que a fonte radioativa desenvolve um movimento de vai-e-vem com aceleração constante. Cada evento de absorção ressonante na amostra tem como consequência a produção de um pulso elétrico que, após ser eletronicamente processado, é contado por um analisador multi-canal que opera no modo MCS ("multi-channel scaling"). Neste modo de operação, o multi-canal tem a sua varredura sincronizada com a mesma onda triangular que comanda o movimento da fonte radioativa, de tal modo que, a cada instante, o sinal recebido é endereçado e contado em um canal que corresponde à velocidade rela

tiva entre a fonte e a amostra no momento em que se deu a absorção ressonante. Como resultado deste procedimento, obtém-se

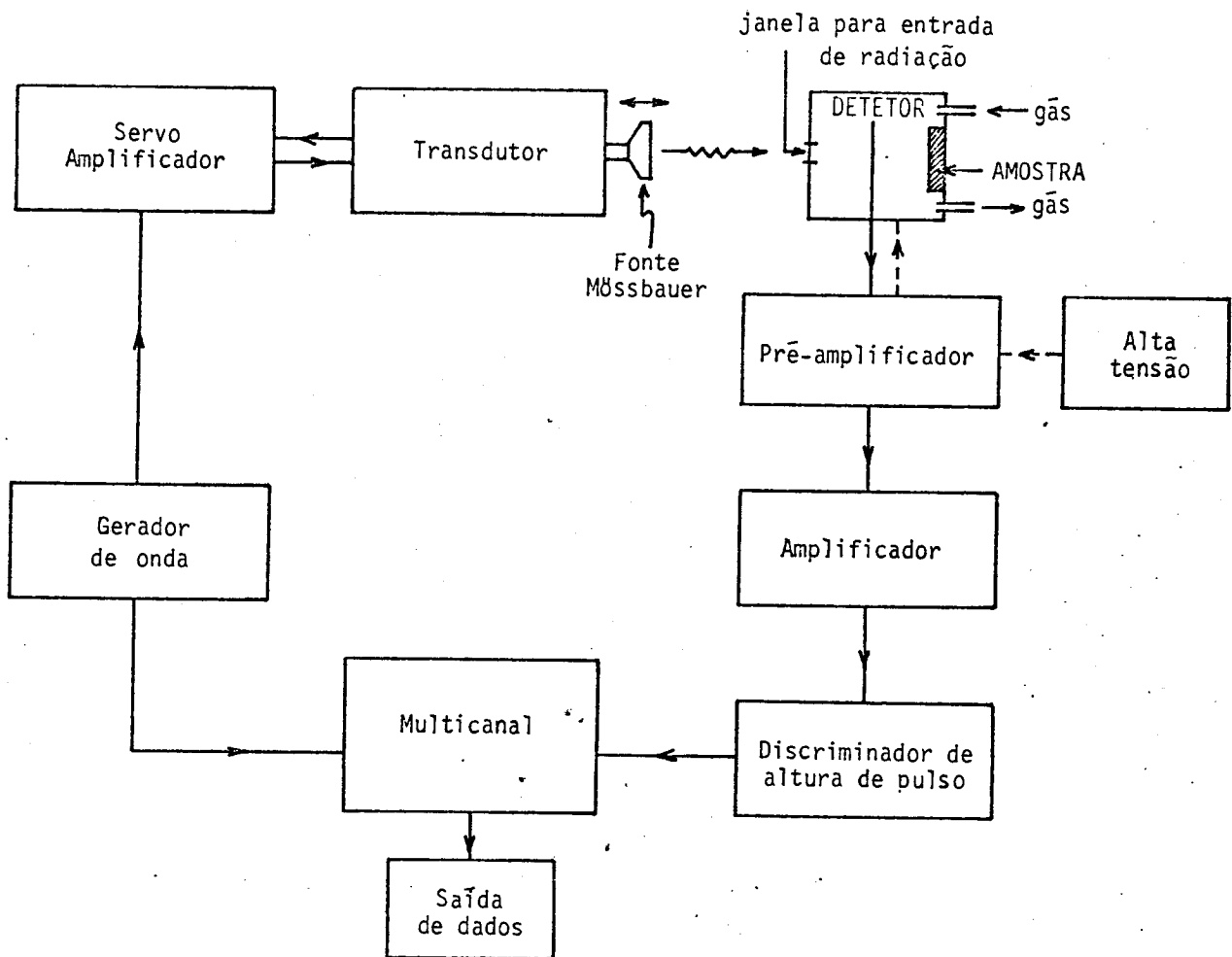


Fig. IV.1 - Diagrama esquemático de um espectrômetro CEMS

um gráfico do número de contagens x velocidade relativa, ao qual se denomina espectro Mössbauer.

Como existe uma correspondência entre a velocidade da fonte e a energia dos fótons por ela emitidos, o espectro Mössbauer representa, na verdade, as energias de ressonância dos núcleos na amostra, medidas em relação à energia dos decaimentos radioativos dos núcleos na fonte. Exemplifiquemos com o caso simples de um espectro obtido para uma amostra de estanho metálico, sendo a fonte constituída por núcleos de ^{119m}Sn em uma matriz de BaSnO_3 (Figura IV.2). Observa-se uma ressonância, nesse caso, quando a velocidade relativa de aproximação entre a fonte e a amostra vale 2,56 mm/s. Diz-se, então, que o deslocamento isomérico do estanho metálico em relação ao BaSnO_3 é 2,56 mm/s. Como, para a radiação de 23,8 KeV do ^{119}Sn , cada

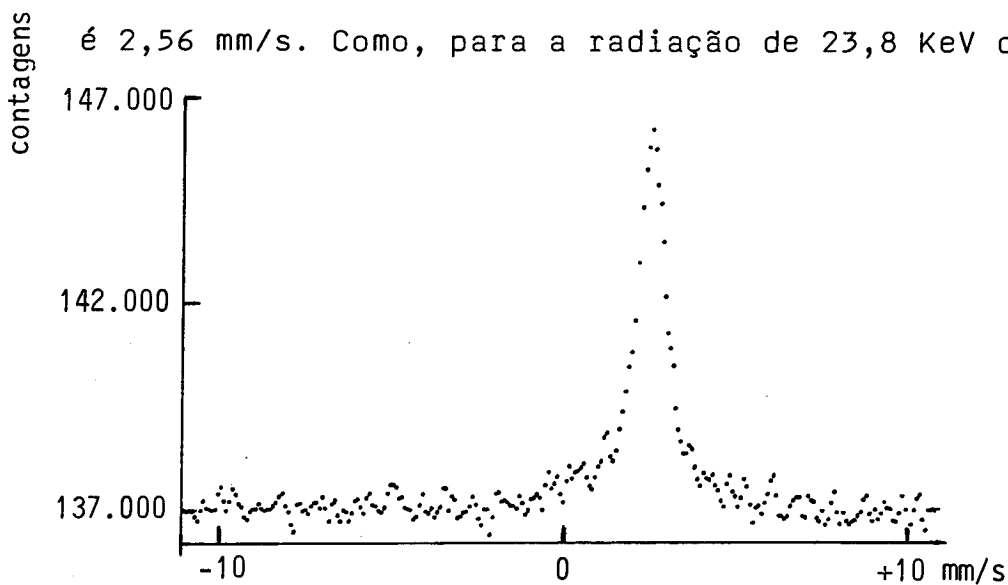


Fig. IV.2 - Espectro CEMS obtido com uma fonte de ^{119m}Sn em BaSnO_3 e uma amostra de estanho metálico

mm/s de velocidade da fonte corresponde a uma energia Doppler de $7,9 \times 10^{-8}$ eV, isto significa, na verdade, que a diferença entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado de um núcleo de Sn é $2,56 \times 7,9 \times 10^{-8} \cong 2 \times 10^{-7}$ eV maior se ele es

tiver em uma matriz de estanho metálico do que se ele estiver em uma matriz de BaSnO_3 . No caso de ^{57}Fe , interessa-nos a transição de 14,4 KeV, de modo que 1 mm/s corresponde a $4,8 \times 10^{-8}$ eV.

O efeito Mössbauer permite também a medida do desdobramento quadrupolar elétrico, isto é, do desdobramento dos níveis de energia nucleares pelo fato de estarem os núcleos sujeitos a um gradiente de campo elétrico externo. Tanto no caso do ^{119}Sn como no caso do ^{57}Fe , a transição utilizada se dá entre um estado fundamental de spin 1/2 e um primeiro estado excitado de spin 3/2, de modo que tal desdobramento origina duas ressonâncias, cuja diferença, expressa em mm/s, é geralmente designada por ΔE_Q . Já o efeito Zeeman nuclear origina seis linhas de ressonância; de um modo geral, como se conhecem os momentos de dipolo magnético dos estados nucleares envolvidos na transição, obtem-se do espectro Mössbauer o valor de H, o campo magnético hiperfino que atua sobre os núcleos na amostra.

Não é difícil antever-se que medidas acuradas do deslocamento isomérico δ , do desdobramento quadrupolar ΔE_Q e do campo magnético hiperfino H fornecem informações importantes sobre as ligações químicas e sobre as interações hiperfinas de um elemento num composto ou numa liga. Outras características do espectro Mössbauer, como a razão entre as intensidades das linhas, por exemplo, contém informações igualmente importantes. Nossa proposta de trabalho no entanto, é bem mais

simples. Como existem na literatura dados disponíveis sobre os valores de δ , ΔE_Q e H para compostos de Fe e Sn e de Ni e Sn, pretendemos identificar as fases intermetálicas formadas nas superfícies de nossas amostras mediante a simples comparação dos valores obtidos de seus espectros com os existentes na literatura. A Tabela IV.1 apresenta uma amostragem desses valores, conforme obtidos por vários autores, para compostos homogêneos e estequiométricos à temperatura ambiente. As medidas referem-se ao sítio do estanho, isto é, foram obtidas com fontes cujos núcleos ativos eram de ^{119m}Sn .

Tabela IV.1 - Parâmetros Mössbauer característicos de vários compostos de Fe e Sn e de Ni e Sn à temperatura ambiente, obtidos a partir de espectros de transmissão com fontes de ^{119m}Sn .

Sistema	Composto	H(kOe)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	Referência
Fe-Sn	FeSn	-	1.6	1.76	94
	FeSn ₂	25	≠ 0	2.1	95
		23.4	0.86	2.21	96
Ni-Sn	Ni ₃ Sn	-	-	1.52	97
	Ni ₃ Sn ₂	-	1.26	1.76	97
	Ni ₃ Sn ₄	-	1.16	1.91	97

A título de ilustração, as Figuras IV.3, 4 e 5 mostram, através de simulações, espectros CEMS típicos. Na Fi-

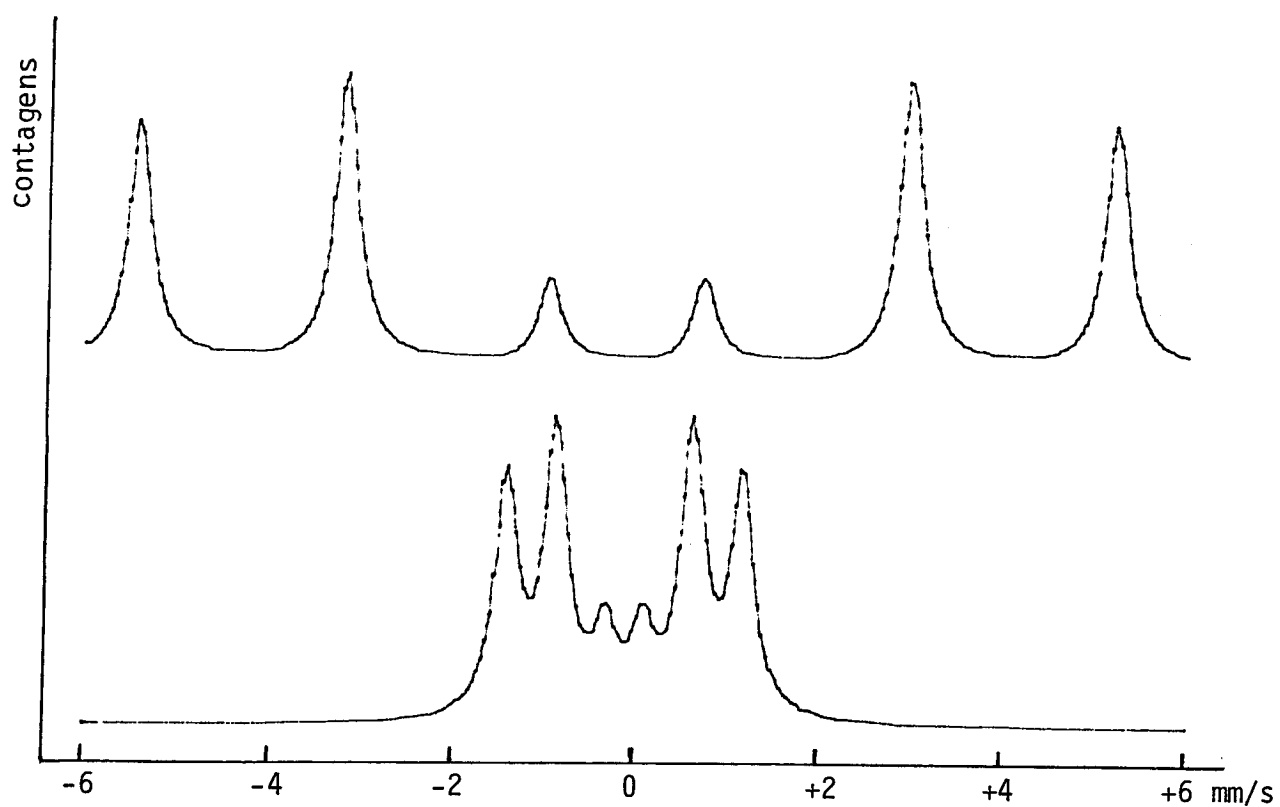


Fig. IV.3 - Espectros CEMS típicos obtidos com fonte de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Em (a), para uma amostra de ferro puro ($H=330 \text{ KOe}$). Em (b), para um composto hipotético em que $H=80 \text{ KOe}$. Em ambos os casos, $\delta = -0,11 \text{ mm/s}$ (que corresponde ao deslocamento isomérico do Fe em relação ao Rh), $\Delta E_Q = 0$ e Γ (largura de linha) = $0,3 \text{ mm/s}$.

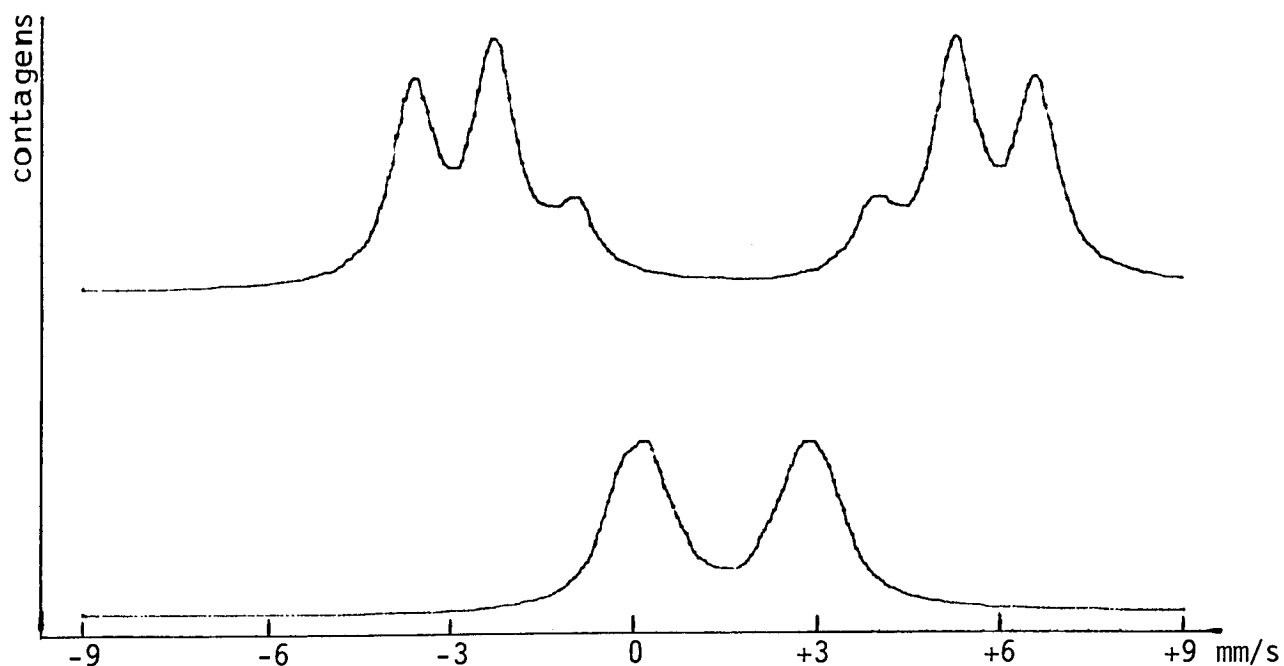


Fig. IV.4 - Espectros CEMS típicos obtidos com fonte de ^{119}Sn em BaSnO_3 . Em (a), para uma solução sólida diluída de Sn em Fe ($H=75\text{ KOe}$) e em (b), para uma amostra em que o campo magnético hiperfino no sítio do estanho fosse equivalente ao do FeSn_2 ($H=25\text{ KOe}$); em ambos os casos $\delta = 1,5\text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 0$ e $\Gamma = 0,85\text{ mm/s}$.

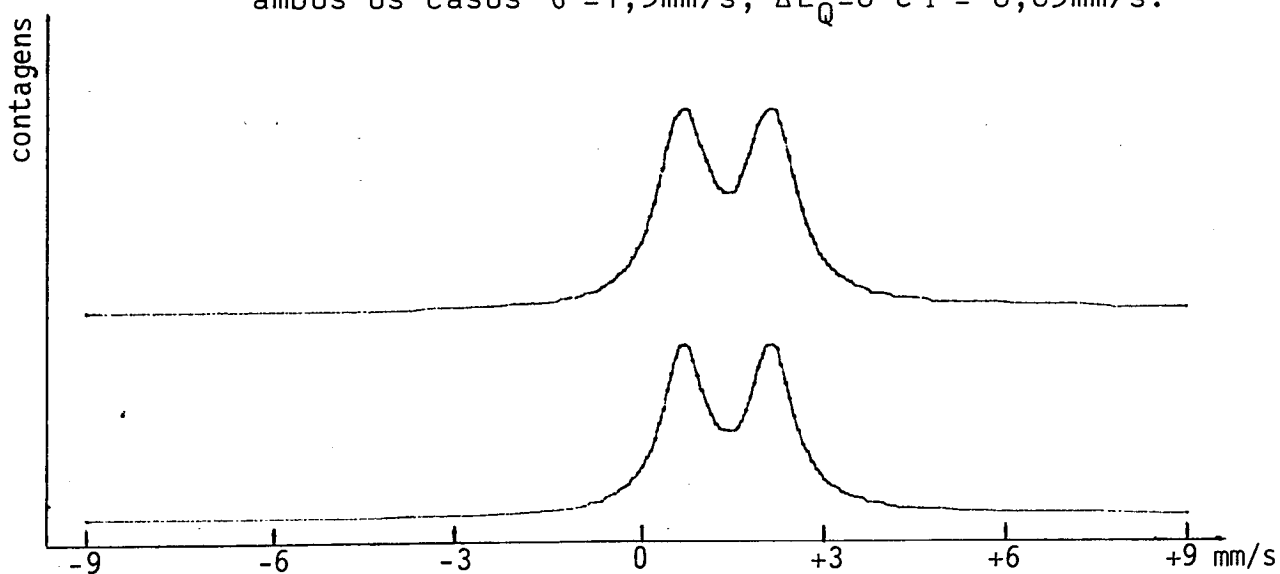


Fig. IV.5 - Espectros CEMS de ^{119}Sn para $H=13\text{ KOe}$ e $\Delta E_Q = 0$ (a); e para $H=0$ e $\Delta E_Q = 1,42\text{ mm/s}$ (b). Em ambos os casos, $\delta = 1,7\text{ mm/s}$ e $\Gamma = 0,86\text{ mm/s}$. A situação ilustra a dificuldade de decidir-se, em muitas situações práticas, entre duas interpretações alternativas para um mesmo espectro.

gura IV.3, mostra-se um espectro obtido com uma fonte de ^{57}Fe para uma amostra de ferro puro (a) e para um composto hipotético no qual os átomos de ferro estivessem sujeitos a um campo magnético hiperfino cerca de quatro vezes menor (b). Na Figura IV.4, vê-se em (a) um espectro típico obtido com fonte de $^{119\text{m}}\text{Sn}$ para uma solução sólida diluída de Sn em Fe; em (b), para um composto no qual os átomos de Sn estivessem sujeitos a um campo 3 vezes menor, como o medido no caso do FeSn_2 (o deslocamento isomérico não corresponde ao deste composto). É interessante observar que, em virtude dos valores particulares dos momentos de dipolo magnéticos nucleares do ^{119}Sn e do ^{57}Fe , as linhas de absorção estão dispostas de maneira diferente nos respectivos espectros. Por serem mais juntas as linhas do Sn, e por ser maior sua largura de linha natural, e mais difícil estabelecer-se o valor exato de campos magnéticos hiperfinos de menor valor quando se trabalha com este elemento. No caso de campos ainda menores do que 25 K0e, a situação se agrava, pois torna-se difícil distinguir até mesmo entre uma interação magnética e uma interação quadrupolar elétrica; a Figura IV.5 ilustra esta situação.

IV.2 - RBS

O Retroespalhamento de Rutherford ("Rutherford Backscattering Spectrometry" - RBS) é outra técnica de análise de superfícies bem estabelecida e bastante difundida. Seu cam-

po de utilização abrange, tipicamente, a determinação do perfil de dopantes introduzidos em substratos sólidos mediante Implantação Iônica ou processos convencionais, a determinação da espessura de filmes finos, medidas de concentração relativa dos componentes de uma liga etc. Uma exposição completa sobre a técnica, seus fundamentos e sua utilização pode ser encontrada na Referência 98.

Tomaremos como exemplo a análise por RBS de um filme homogêneo constituído de igual quantidade de átomos de dois elementos de números atômicos z e Z e massas atômicas m e M , respectivamente, com $Z > z$ [ver Fig. IV.6 (a) e (b)]. Um feixe de partículas α de energia E_0 incide sobre a superfície do filme segundo um ângulo φ com a normal, sendo que um detector coleta as partículas espalhadas segundo um ângulo $\theta = \pi - 2\varphi$. Cada partícula α que penetra no detector produz um pulso elétrico de amplitude proporcional à sua energia, de modo que o resultado da experiência é um gráfico de número de contagens x energia, que constitui o que se chama de espectro RBS. A Figura IV.6 (c) mostra o espectro correspondente à situação esquematizada em (a) e (b), conforme passaremos a explicar. Por simplicidade, ignoraremos a presença do substrato.

São três os fatores que determinam a relação entre uma dada estrutura física e seu espectro RBS: o fator cinemático K , o poder de freamento das partículas α , dE/dx , e a seção de choque para o espalhamento das partículas α segundo o

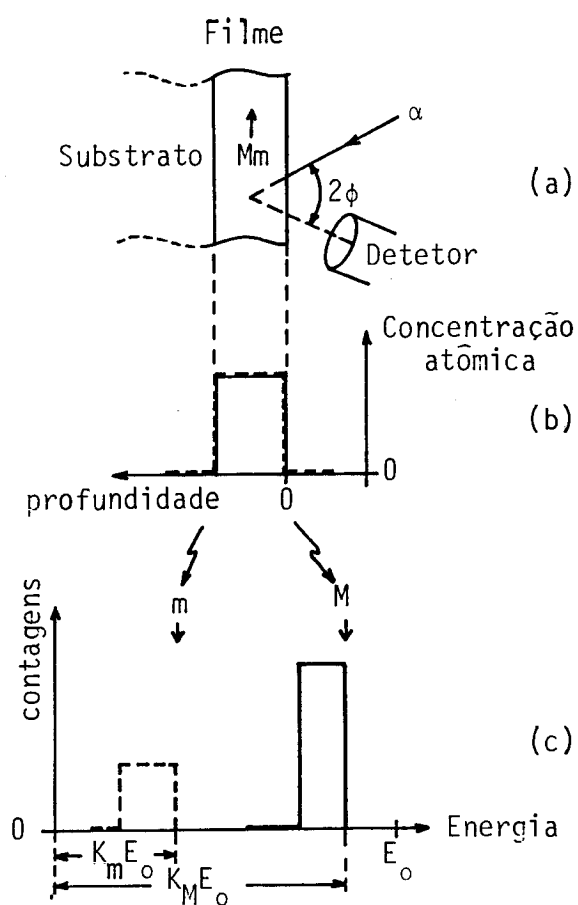


Fig. IV.6 - Um feixe de partículas α incide em um filme homogêneo composto por átomos de massa m e M , em iguais concentrações (a). Os perfis de concentração são mostrados em (b). O espectro de energia das partículas coletadas no detetor é mostrado em (c). Ver o texto para maiores explicações.

ângulo considerado.

Quando um projétil de massa m_p com energia E colide com um átomo de massa M_a estacionário no alvo, sob as condições experimentais usuais ocorre um choque elástico que pode ser descrito de acordo com a Mecânica Clássica. Demonstra-se, então, que a energia E_1 da partícula α espalhada vale

$$E_1 = KE \quad (\text{IV.1})$$

onde K , chamado de fator cinemático, é dado por

$$K = \left(m_p \cos \theta + \sqrt{M_a^2 - m_p^2 \sin^2 \theta} / m_p + M_a \right)^2 \quad (\text{IV.2})$$

onde θ é o ângulo de espalhamento no sistema laboratório. No nosso exemplo, m_p é a massa das partículas α , θ é determinado pela geometria da experiência e M_a pode assumir os valores m ou M . K é obviamente sempre menor do que 1, e é tanto mais próximo de 1 quanto maior for a massa do átomo alvo. Assim, os átomos da superfície, que recebem o impacto de partículas α com energia E_0 , espalham-nas com energia $K_m E_0$ ou $K_M E_0$. Se m for suficientemente diferente de M , estas energias aparecerão bem resolvidas, como na figura, sendo imediata a identificação dos elementos constituintes do filme.

As partículas α que penetram mais profundamente no substrato interagem inelasticamente com os elétrons do meio,

perdendo energia a uma taxa dE/dx , sem no entanto sofrerem alteração em sua trajetória. Assim, ao sofrerem um impacto com um átomo, sua energia terá um valor E , que será tanto menor do que E_0 quanto mais profundamente se der o espalhamento. Serão, então, espalhadas com energia KE , sendo finalmente detetadas com uma energia E_1 menor do que KE , pois continuarão sendo desaceleradas em sua trajetória de volta para fora do filme. Formalmente, temos que

$$E = E_0 - \int_0^{t/\cos \varphi} (dE/dx) dx \quad (\text{IV.3})$$

$$E_1 = KE - \int_0^{t/\cos \varphi} (dE/dx) dx \quad (\text{IV.4})$$

onde t é a profundidade onde ocorreu o espalhamento. O valor de dE/dx é característico do material de que é feito o filme. Existem tabelas de dE/dx para substratos simples e regras práticas que permitem estimar dE/dx com boa precisão para substratos compostos. Assim, como E_0 e φ são determinados pelas condições da experiência, a medida de E permite calcular a profundidade em que ocorreu o espalhamento. Na Fig. IV.6c, qualquer dos sub-espectros (o relativo aos átomos m ou o relativo aos átomos M) permitiria, então, o cálculo da espessura do filme em questão.

O terceiro fator relevante no processo é a seção de choque para os espalhamentos elásticos. Esta seção de choque é essencialmente proporcional ao quadrado do produto dos números atômicos do projétil e do alvo. Em nosso exemplo, o número atômico do projétil é 2, de modo que a relação entre as seções de choque para espalhamento por átomos do tipo M ou m valerá

$$\sigma_M / \sigma_m = \text{cte} \times (Z/z)^2 \quad (\text{IV.5})$$

Assim, embora a concentração atômica de m e M sejam idênticas em nosso filme, o número de contagens reflete a diferença na seção de choque.

Muitas vezes é conhecida a identidade dos componentes de uma amostra, e o que se deseja obter são os perfis de concentração individuais. Por exemplo, quando se implanta um dado elemento em um substrato simples, pode-se transformar o espectro (número de contagens x energia) em um perfil de concentração (concentração x profundidade). Isto, no entanto, nem sempre pode ser feito de maneira imediata. Por exemplo, se as massas envolvidas forem próximas, os sub-espectros não estarão bem resolvidos como na figura IV.6c, mas aparecerão superpostos, sendo então difícil estabelecer a contribuição de cada um dos tipos de átomo para o espalhamento a uma dada energia. Esta situação ocorreu no caso de amostras de ferro tratadas com estanho por difusão auxiliada por radiação e analisadas com um

feixe de partículas α de 760 KeV (ver Cap. V). Nesse caso, embora as massas fossem bem diferentes, a energia das partículas α foi insuficiente; partículas espalhadas por átomos de estanho localizados profundamente na amostra saiam com a mesma energia que partículas espalhadas por átomos de ferro junto à superfície. Para situações como esta, Scherer et al. (Referência 5, Apêndice III) desenvolveram um algoritmo e um programa de computador que permite obter, mediante um procedimento iterativo, os perfis de concentração individuais.

V - CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES TRATADAS POR II e RED DE ESTANHO - O CASO DO FERRO PURO

V.1 - Apresentação

Este capítulo consta essencialmente da reprodução do artigo "Direct ion implantation and radiation enhanced diffusion of tin into iron", por P.H. Dionísio, C. Scherer e I. J.R. Baumvol [3] aceito para publicação em "Nuclear Instruments and Methods - Section B". Antes, no entanto, alguns esclarecimentos se fazem necessários.

Os dados relativos à implantação de $5 \times 10^{16} \text{ Sn}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ foram publicados anteriormente, com uma interpretação diferente da aqui apresentada [1,19]. Na ocasião, procurou-se interpretar os espectros de retroespalhamento Mössbauer com base na formação de fases previstas no diagrama de fases de equilíbrio do sistema Fe - Sn. Embora tal interpretação fosse aceitável para essa situação em particular, houve dificuldades em prossequir-se com ela quando do estudo de amostras implantadas com uma dose maior ($1 \times 10^{17} \text{ Sn}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$) e tratadas termicamente

a temperaturas diferentes das então utilizadas. A discordância entre os parâmetros obtidos pelo ajuste dos espectros experimentais e os valores tabelados na literatura para as fases de equilíbrio indicava a necessidade de uma nova abordagem.

No que diz respeito à difusão auxiliada por radiação de estanho em ferro, usou-se inicialmente o bombardeamento por nitrogênio, ao invés de um gás nobre, pois desejava-se estudar o processo potencialmente melhor indicado para fins industriais. Também nesse caso a interpretação dos espectros de retroespalhamento mediante a identificação de fases de equilíbrio mostrou-se conveniente [20], especialmente porque o espectro obtido antes de qualquer tratamento térmico era dominado por um dubleto identificado como devido a um composto de nitrogênio e estanho, qual seja Sn_3N_4 . No entanto, quando se tentou abstrair a influência do nitrogênio no processo, bombardeando-se as amostras com Ar^+ , tornou-se novamente difícil relacionar os espectros obtidos com a presença de fases de equilíbrio do sistema Fe-Sn.

Mais recentemente, surgiram na literatura estudos relativos à formação de fases amorfas em sistemas metálicos mediante a difusão auxiliada por radiação. Tais estudos aparecem publicados em grande quantidade na 4ª Conferência Internacional sobre Modificação de Materiais por Feixes Iônicos (4th IBMM), conforme pode ser visto nas Referências 10 e 11. Ao mesmo tempo, autores que estudavam a difusão auxiliada por radia

ção de Sn em Fe mediante outras técnicas que não o Efeito Mössbauer indicaram a presença de uma fase amorfa (ver artigo a seguir reproduzido). Pareceu-nos, então, que a adoção desta nova abordagem, qual seja a interpretação dos espectros de retroespalhamento Mössbauer como indicativos da presença de fases amorfas ou pelo menos de estrutura cristalina fortemente danificada, tanto nas amostras tratadas por RED como por implantação direta, conduzia a uma visão mais unificada e consistente do conjunto inteiro de dados disponíveis. Esta foi, então, a abordagem adotada no presente trabalho.

Embora tais esclarecimentos estejam de certa forma contidos no artigo cuja reprodução se segue e a nova abordagem adotada esteja ali justificada, consideramos oportuno tornar explícito que houve uma mudança de perspectiva na análise dos dados e na interpretação dos resultados, no sentido de reconhecer-se que os processos de I.I. e R.E.D. levam à obtenção de fases intermetálicas diferentes das formadas nos processos usuais em que prevalecem as condições de equilíbrio termodinâmico.

V. 2 - DIRECT ION IMPLANTATION AND RADIATION ENHANCED DIFFUSION OF TIN INTO IRON *

P.H. DIONISIO, C. SCHERER, S.R. TEIXEIRA and I.J.R. BAUMVOL

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

Received 4 September 1985 and in revised form 24 January 1986

The surface layers of pure iron samples treated by both direct ion implantation of Sn^+ and radiation enhanced diffusion of tin are analyzed by means of Rutherford backscattering and ^{119}Sn conversion electron Mössbauer scattering. It is argued that both processes produce amorphous alloys of iron and tin on the treated surfaces. The presence of amorphous phases is more pronounced on the directly implanted samples, while on the radiation enhanced diffused samples there is a marked tendency for the formation of intermetallic compounds. These results are consistent with some empirical rules currently developed for predicting the formation of amorphous intermetallic phases by ion beam mixing. The thermal evolution of the phases formed on the treated surfaces is consistent with the equilibrium phase diagram for the Fe-Sn system, in spite of a certain tendency for precocious decomposition. One unifying aspect is the fact that all the samples here studied show a similar CEMS spectrum after annealing in vacuum at 550°C , when only an unidentified singlet ($\delta = 1.60 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) is observed; this is interpreted as being due to tin segregation at the grain boundaries of the substrate.

1. Introduction

The introduction of tin atoms into the surface layers of iron and steels by means of direct ion implantation (II) or radiation-enhanced diffusion (RED) has been reported by many authors as responsible for significant modifications of the tribological and high-temperature oxidation behaviour of these metals [1-10]. The improved resistance to high-temperature oxidation was associated, in analogy with tinplating, with the presence of FeSn_2 , which acts as a barrier between the active iron substrate and the oxidizing environment [4,5]. It was suggested that the reduction in the wear rate can be influenced by this reduction in oxidation, since in oxidative wear the factor that determines the wear rate is the rate of oxidation of the material transferred between the two members of the tribological couple before it is removed. Precipitation hardening is another possible mechanism for wear reduction, since second phase precipitates such as FeSn_2 and FeSn have been identified on the surface layers treated by both processes [1,3,5]. Finally, the reduction in the friction coefficient can be explained by the presence of SnO_2 which acts as a good solid lubricant [3].

These introductory remarks indicate the importance of characterizing the phases formed on the iron surfaces treated with tin by the two above mentioned processes, as well as the transformations they undergo when submitted to temperatures typical of the practical working

conditions. Such a knowledge is essential for understanding the mechanisms responsible for the protective effects that are observed and also in predicting the most promising applications.

An important feature of II and RED is the possibility of formation of new phases, different from those attainable under conditions where thermodynamic equilibrium prevails. A great deal of attention has recently been given to the formation of amorphous layers on metallic specimens by ion-beam mixing bilayer or multilayer systems or by bombarding intermetallic compounds or alloys. As many experiments have already been performed, some empirical rules have emerged which permit one to predict whether or not a given couple of metals will develop an amorphous layer under irradiation [11-14]. These rules could be stated shortly and not rigorously as follows. The formation of an amorphous phase can be expected if the metals in the multilayered sample:

- (i) present different crystalline structures;
- (ii) form several intermetallic compounds;
- (iii) their mutual solubility is low and their compounds exist under narrow compositional ranges;
- (iv) the crystalline structure of their compounds is not very simple.

Johnson et al. [15] proposed a model for describing the mixing process in the case of reasonably heavy metals ($Z \geq 20$) bombarded by heavy energetic ions ($E \geq 100 \text{ keV}$) and were able to justify some of these rules under their assumptions. It must be emphasized that amorphous layers are expected to form when irradi-

* Work supported in part by CNPq and FINEP

ation is performed at low temperatures, typically at room temperature. At temperatures at which defects begin to become mobile, the system tends to approach thermodynamic equilibrium as a consequence of radiation-enhanced diffusion effects. For temperatures of the order of two thirds of the absolute melting temperature, perfect accordance with the equilibrium phase diagram is to be expected. Further discussions about mixing phenomena and the proposed empirical rules are beyond the scope of this article and we refer the reader to References [11–20].

In this paper we shall present the results of RBS and CEMS measurements performed on iron samples into which tin atoms have been introduced by direct ion implantation or by radiation enhanced diffusion. We intend to show that these results are consistent with the hypothesis of the surfaces of the treated samples reaching a rather amorphous state at the particular temperatures at which the irradiations were performed. Comparison with recent results obtained by means of scanning electron microscopy and X-ray analysis performed by other authors substantiate this hypothesis in the case of samples treated by radiation enhanced diffusion [10,21]. These observations are useful in interpreting the enhancement of the tribological and high-temperature oxidation performances of iron, as described in the beginning of this Introduction. Thermal annealing experiments were also performed in order to study the evolution of the surface composition under temperatures typical of the practical working conditions. We discuss the resulting modifications of the surface compositions in terms of the equilibrium phase diagram for the Fe–Sn system.

2. Experimental details

Samples in the form of 20–25 mm diameter discs were cut from a 99.91% pure iron bar. The discs were ground and mechanically polished, electrochemically polished and then annealed.

Some samples were directly implanted with 250 keV $^{119}\text{Sn}^+$ ions, to doses of 5×10^{16} and 1×10^{17} ions cm^{-2} . The rest of the samples were implanted by radiation-enhanced diffusion of tin films, nominally 800 Å thick, bombarded with N^+ or Ar^+ ions using many different sets of implantation parameters are specified in the next section. The treatment of these samples can best be characterized as radiation enhanced diffusion rather than as ion beam mixing, as the bombardments were performed at temperatures at which vacancy diffusion is already expected to occur.

The RBS technique was used in order to determine the Sn concentration depth profiles into the Fe substrate. A 760 keV He^{2+} beam was used at normal incidence. The scattered particles were detected at an

angle of 160° with the direction of incidence. The detector resolution in all the measurements was 14 keV. All the implantations, bombardments and RBS measurements were performed at the Porto Alegre High Voltage Engineering Europe (HVEE-400) 400 keV accelerator.

The CEMS spectra were obtained in a backscattering geometry by mounting the samples on the black plate of a proportional counter through which $\text{He}-5\% \text{CH}_4$ was allowed to flow. Measurements were taken with the sample and source at room temperature. A conventional constant acceleration Mössbauer spectrometer was used. Further experimental details can be obtained in refs. [22–24]. The Mössbauer sources used were ^{119}Sn in BaSnO_3 and CaSnO_3 ; all isomer shifts are quoted with respect to these sources.

To study the thermal evolution of the phases formed during bombardment, the samples were submitted to successive annealings for one hour in a vacuum of 10^{-5} Pa at progressively higher temperatures ranging from 200 to 650°C . After each annealing a CEMS spectrum was recorded.

3. Experimental results

3.1. RBS measurements

The results obtained from the RBS measurements performed on various samples are displayed in figs. 1 and 2. The left hand sides of the figures show the original RBS spectra and the right hand sides present the corresponding Fe and Sn concentration depth profiles as calculated from the experimental data, using a computer program specially developed for this purpose [25].

Fig. 1 presents the RBS spectra and the concentration depth profiles for radiation-enhanced diffused samples bombarded to different fluences with 200 keV Ar^+ ions with the sample temperatures kept at 170°C during bombardment. Figs. 1(a) and (f) are for an 800 Å ZnO thick tin film deposited on a pure iron substrate before bombardment. The broadening of the interface can be explained as a-consequence both of the roughness of the iron surface and tin deposit, and of the energy resolution of the RBS spectrometer. In figs. 1(c) and (h) we note that the removal of surface layers by sputtering is already significant at 5×10^{16} Ar^+ cm^{-2} . So, although the Ar^+ ions energy was initially chosen such that these ions would have a maximum deposition of energy at the Fe–Sn interface, this would not remain so during the whole experiment. Due to sputtering, the maximum of energy deposition moves forward into the iron substrate. Also at the fluence of 5×10^{16} cm^{-2} one can clearly see from the concentration profiles that radiation enhanced diffusion is acting, moving the Sn atoms

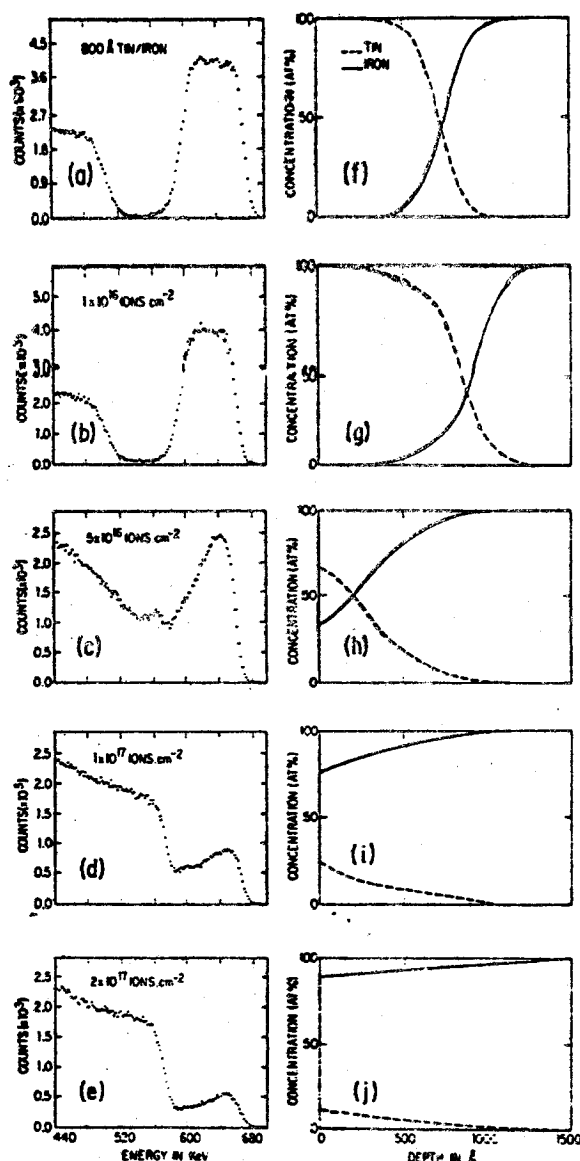


Fig. 1. RBS spectra and concentration depth profiles for radiation enhanced diffusion of an 800 Å tin film on iron bombarded with Argon ions: (a) and (f) as deposited; (b) and (g) to (e) and (j) after bombardment with different doses of 200 keV Ar^+ . The sample temperature was kept at 170°C during bombardment (see text).

deep into the iron substrate. Figs. 1(d) and (i), (e) and (j) are for higher bombardment doses.

The RBS spectra recorded after successive annealings at different temperatures during 1h are shown in fig. 2 for a sample bombarded with $5 \times 10^{16} \text{Ar}^+ \text{cm}^{-2}$ at 200 keV (keeping the sample temperature at 270°C during bombardment). Figs. 2(a) and (f) are for the as bombarded sample. It shows a deeper distribution of tin atoms than Figs. 1(c) and (h), illustrating the effect of a higher sample temperature during bombardment. Note that the annealing at increasing temperatures causes

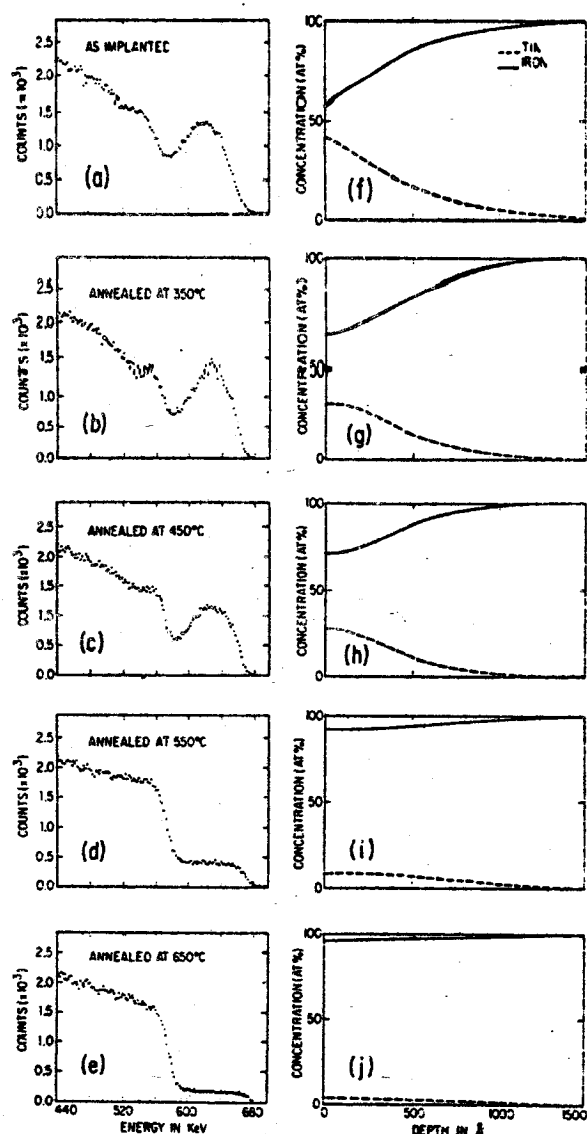


Fig. 2. RBS spectra and concentration depth profiles for radiation enhanced diffusion of an 800 Å tin film on iron bombarded with 200 keV, $5 \times 10^{16} \text{Ar}^+ \text{cm}^{-2}$ (keeping the sample temperature at 270°C): (a) and (f) as bombarded; (b) and (g) to (e) and (j) after successive 1 h annealings at the indicated temperatures (see text).

mostly out-diffusion and evaporation of tin from the iron surfaces.

3.2. CEMS analyses

The analyses of the ^{119}Sn CEMS spectra recorded for samples directly implanted and radiation enhanced diffused with tin, as described in Section II, will be presented here. For comparison, we first present the data existent in the literature about transmission Mössbauer spectroscopy performed on homogeneous, stoichiometric samples of the intermetallic phases of iron and tin that are stable below 600°C [26–28]. Solid solutions of

tin in iron are characterized by hyperfine magnetic fields from 55.7 to 75 kOe, for tin concentrations between 7.8 at.% to 2.1 at.% respectively, with an extrapolated value of 79.4 kOe for zero tin concentration; isomer shifts are of the order of 1.4 mm/s [29]. FeSn presents a spectrum that can be fitted essentially by a quadrupole doublet with $\Delta E_Q = 1.6$ mm/s and isomer shift $\delta = 1.76$ mm/s [30]. In FeSn₂, the tin atoms are submitted to a magnetic field $H = 25$ kOe with isomer shift around 2.1 mm/s [31]. Further information about Mössbauer studies on the Fe-Sn system can be obtained in ref. [32].

For all the CEMS spectra displayed in the following figures, the continuous lines represent least squares fits to the experimental points. The parameters obtained from these fits are given in the corresponding tables, as pointed out below. Some of these spectra were analysed by the usual Mössbauer computer data reduction procedure called "stripping" [33], as exemplified in figs. 3(a) to (c) for the case of a sample directly implanted and annealed at 420°C. In fig. 3(a), the experimental curve is displayed with the best fit to its central part only; the two components of the fitting are shown separately. Fig. 3(b) represents the spectrum that results by subtracting the continuous line from the experimental points in fig. 3(a). In fig. 3(b), the continuous line represents the best fit to the spectrum that resulted after subtraction; the individual components of this new fitting are also shown. By subtracting the continuous line from the experimental points in fig. 3(b) we generate the points of fig. 3(c), showing that there is not a significant structure remaining from the original spectrum. In fig. 3(d) to (f) the same procedure is applied to the same sample after annealing at 550°C.

The spectra for the radiation-enhanced diffused sam-

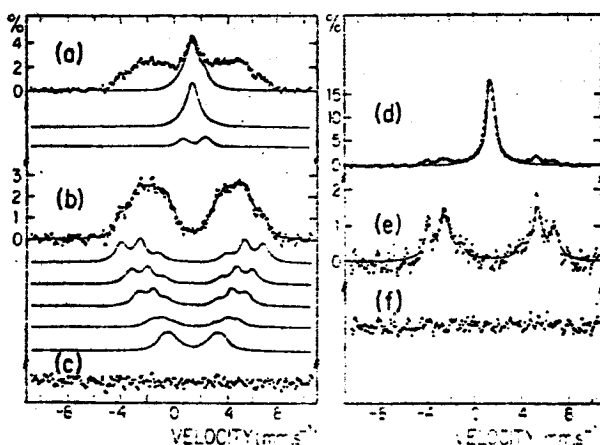


Fig. 3. Examples of "stripping" procedures for data reduction of ¹¹⁹Sn CEMS spectra: (a) to (c) sample implanted with 250 keV, 1×10^{17} Sn⁺·cm⁻², after annealing at 420°C; (d) to (f) the same sample after annealing at 550°C. See text and table 2.

ples are displayed in figs. 4(b) to (e) for the Ar⁺ and in figs. 4(f) to (i) for the N⁺ bombarded samples. The corresponding fitting parameters are quoted in table 1. Fig. 4(a) presents a typical spectrum taken for an 800 Å tin layer deposited on iron. It shows two singlets with isomer shifts zero and 2.56 mm·s⁻¹ which are associated with SnO₂ and metallic Sn, respectively [34].

For the sample bombarded with Ar⁺ ions at 170°C, the spectrum obtained before annealing can be fitted with three components: a doublet with $\Delta E_Q = 1.75$ mm/s and $\delta = 1.88$ mm/s, a magnetic component with $H = 31$ kOe and $\delta = 1.97$ mm/s and a singlet at $\delta = 1.95$ mm/s. By comparing these parameters with those quoted in the literature for the phases of the Fe-Sn system, one can see that the doublet is close to that of FeSn, the magnetic component has an isomer shift similar to that of FeSn₂, in spite of a value for H considerably greater, and the singlet has also an isomer shift close to that of FeSn₂. So, the phases present in the bombarded surface cannot be immediately identified. For the moment, we shall state that the doublet is an evidence of the formation of FeSn, while the two other components must be related to some kind of phases with stoichiometry close to FeSn₂, as their isomer shifts are close to the one of this compound.

Annealing the Ar⁺ bombarded sample at 300 and 420°C shows a progressive enhancement of the contribution of the FeSn doublet to the total area of the spectra, with a concomitant reduction on the contribution of the components associated with a FeSn₂-like phase. Annealing at 550°C, however, leads to only one singlet with $\delta = 1.60$ mm/s, which cannot be identified

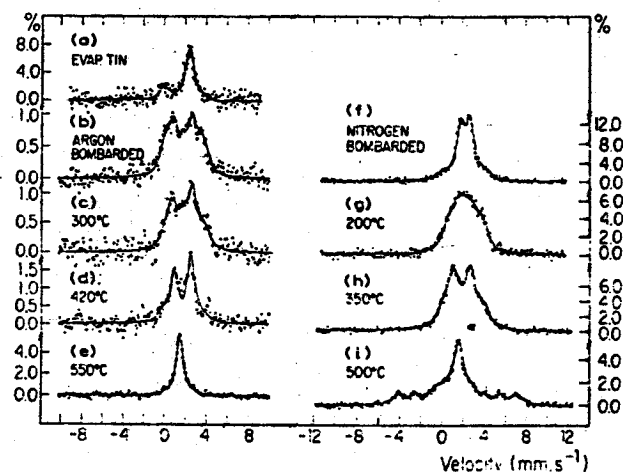


Fig. 4. ¹¹⁹Sn CEMS spectra for radiation enhanced diffused samples, as bombarded and after successive annealings at various different temperatures: (a) typical spectrum for an 800 Å tin film deposited on iron; (b) to (e) bombarded with 200 keV, 1×10^{17} Ar⁺·cm⁻² ($T = 170^\circ\text{C}$); (f) to (i) bombarded with 400 keV, 1×10^{17} N⁺·cm⁻² ($T < 200^\circ\text{C}$). See text and table 2.

Table 1

Mössbauer parameters from the fitting of the ^{119}Sn CEMS spectra for the samples treated by RED, as bombarded and after successive annealings in vacuum at different temperatures during 1 h. The isomer shifts are given with respect to SnO_2 . Uncertainties are of the order of 5% on H and ΔE_Q and 3% in δ .

Ar ⁺ bombarded						N ⁺ bombarded							
Anneal. temp. (°C)	H (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Relat. area (%)	Phase	Anneal. Temp. (°C)	H (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Relat. area (%)	Phase
As	31	-	1.97	1.0	53	} (FeSn_2) ^{a)}	As	37	-	1.96	0.8	14	(FeSn_2) ^{a)}
Bombarded	-	-	1.95	1.4	21		Bombarded	-	0.87	2.24	0.9	86	Sn_3N_4 ^{b)}
300	31	-	2.10	1.0	28	} (FeSn_2) ^{a)}	200	27	-	2.29	0.8	46	(FeSn_2) ^{a)}
	-	-	2.00	1.4	35			-	0.86	2.21	1.2	54	Sn_3N_4 ^{b)}
	-	1.94	1.84	0.8	36	FeSn	350	31	-	2.09	0.8	31	(FeSn_2) ^{a)}
420	32	-	1.93	0.9	14	(FeSn_2) ^{a)}		-	1.73	1.75	0.9	69	FeSn
	-	1.63	1.86	0.9	86	FeSn	500	83	-	1.53	1.0	29	FeSn < 2at. %
550	-	-	1.60	0.9	100	-		-	1.80	1.70	1.0	14	FeSn
								-	-	0.08	0.9	7	SnO_2
								-	-	1.60	0.9	50	-

^{a)} The Mössbauer parameters quoted in the literature for FeSn_2 are $H = 25$ kOe and $\delta = 2.10$ mm/s. We interpreted our results as evidence of the existence of small, superparamagnetic grains of this compound, as well as of amorphous phases richer in iron than FeSn_2 . See the text for full explanation.

^{b)} There are no available Mössbauer data referring to this compound in the literature. See the text for justification of this interpretation of our data.

with any of the Mössbauer spectra of the Fe-Sn system available in the literature. Further annealing at 650°C results in a very poorly defined spectrum that cannot be fitted. This might well be due to the loss of tin from the surface of the sample, as seen in the RBS spectra of fig. 2.

The nitrogen-bombarded sample presents a rather different behaviour, as can be seen from figs. 4(b) and (f) and table 1. Before annealing, in addition to a magnetic component with $H = 37$ kOe and $\delta = 1.96$ mm · s⁻¹, similar to the one present in the spectrum for the Ar⁺ bombarded sample, a doublet emerges whose parameters ($\Delta E_Q = 0.87$ mm/s, $\delta = 2.24$ mm/s) are different from those of any iron-tin compound quoted in the literature. This doublet is responsible for most of the area of the spectrum of the as-bombarded samples; after annealing at 200°C its contribution falls to about one half of the area of the spectrum, and completely disappears by annealing at 350°C. At this last annealing temperature, the spectrum of the nitrogen-bombarded samples becomes very similar to that of the argon-bombarded sample at 420°C, the main difference being a greater contribution of the magnetic component to the total area of the spectrum. Annealing at 500°C results in the presence of a hyperfine magnetic field of $H = 83$ kOe and $\delta = 1.53$ mm/s, and of the already mentioned

unidentified singlet at $\delta = 1.60$ mm/s. The magnetic component with $H \approx 31$ kOe is absent after annealing at 500°C.

To complete this description of the results obtained for the RED samples, we must point out the similarity of the thermal evolution of the Ar⁺ and the N⁺-bombarded samples. This can be seen by inspection of fig. 4 and table 1. For annealing temperatures from 300°C up, both samples follow exactly the same scheme, the only difference being the presence of a small contribution due to oxide in the N⁺-bombarded sample. So, the quadrupole doublet ascribed to FeSn increases its contribution up to 420°C, then decreasing to 14% of the total area of the spectrum at 500°C and completely disappearing at 550°C. The components related to a FeSn₂-like phase decrease continuously and are absent at 500°C. The unidentified singlet ($\delta = 1.60$ mm · s⁻¹) emerges at 500°C and dominates the spectrum at 550°C. Solid solution of tin in iron is only seen at 500°C. The absorption coefficients are greater for the N⁺-bombarded sample because it was prepared by evaporation of tin enriched in the isotope ^{119}Sn .

Fig. 5 presents the ^{119}Sn CEMS spectra for the samples implanted with 5×10^{16} $^{119}\text{Sn}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ (left) and 1×10^{17} $^{119}\text{Sn}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ (right). Spectra are displayed for the samples as-implanted and after successive annealings. The

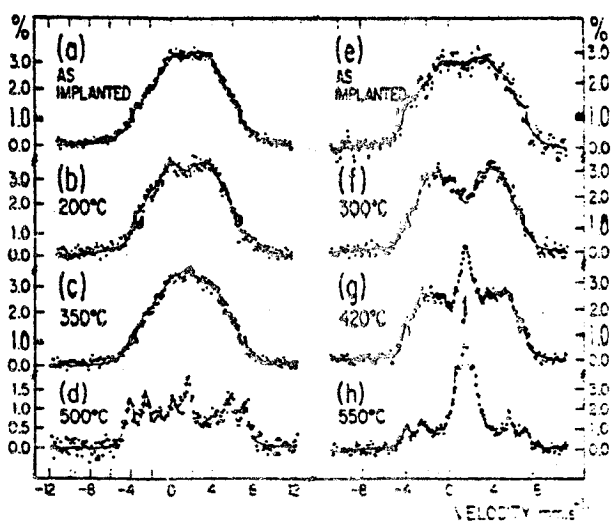


Fig. 5. ^{119}Sn CEMS spectra for samples directly implanted with 250 keV $^{119}\text{Sn}^+$ ions ($T < 200^\circ\text{C}$), as implanted and after successive annealings at various different temperatures: (a) to (d) implanted with 5×10^{16} ions $\cdot \text{cm}^{-2}$; (e) to (h) implanted with 1×10^{17} ions $\cdot \text{cm}^{-2}$. See text and table 2.

parameters extracted from the fittings of these spectra are quoted in table 2.

In the case of the sample implanted with 1×10^{17}

ions $\cdot \text{cm}^{-2}$ [figs. 5(e) to (h)], one sees that the spectrum taken before annealing can be fitted by a distribution of hyperfine magnetic fields ranging from 12 to 80 kOe, with isomer shifts between 1.43 and 1.69 mm/s. Annealing at 300°C does not modify this picture, the only difference being the lower limit of the magnetic field distribution which is raised to 19 kOe. After annealing at 420°C , however, important differences arise. While the lower limit of the hyperfine field distribution rises to 35 kOe, two new components are present in the fitting: an electric quadrupole doublet with $\Delta E_Q = 1.74$ mm/s and $\delta = 1.66$ mm/s, and a singlet with $\delta = 1.59$ mm/s and a rather large linewidth. The individual components of this fitting are shown in figs. 3(a) to (c) as an illustration of the stripping procedure. Annealing at 550°C leads to only two components: a hyperfine magnetic field with $H = 80$ kOe and $\delta = 1.54$ mm $\cdot \text{s}^{-1}$ and the singlet ($\delta = 1.58$ mm $\cdot \text{s}^{-1}$) that appeared after annealing at 420°C [see also figs. 3(d) to (f)]. Annealing at 650°C results again in a very poorly defined spectrum that could not be fitted.

Implantation at a lower dose, namely 5×10^{16} $^{119}\text{Sn}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$, gives no essential modification in the previously described behaviour. This sample was an-

Table 2

Mössbauer parameters from the fitting of the ^{119}Sn CEMS spectra for the samples directly implanted with tin, as implanted and after successive annealings in vacuum at different temperatures during 1 h. The isomer shifts are given with respect to SnO_2 . Uncertainties are of the order of 5% on H and ΔE_Q and 3% in δ .

Implanted with 5×10^{16} $\text{Sn}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$							Implanted with 1×10^{17} $\text{Sn}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$						
Anneal. temp. ($^\circ\text{C}$)	H (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Relat. area (%)	Phase	Anneal. temp. ($^\circ\text{C}$)	H (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Relat. area (%)	Phase
As Implanted	81		1.51	1.5	19		As Implanted	80		1.51	1.5	26	
	71		1.45	1.5	11	amorphous $\text{FeSn}^{\text{a)}$		68		1.43	1.5	13	amorphous $\text{FeSn}^{\text{a)}$
	46		1.56	1.5	21			48		1.69	1.5	18	
	28		1.61	1.5	25			31		1.56	1.5	22	
	9		1.59	1.5	24			12		1.64	1.5	21	
200	83		1.62	1.5	20			300	82		1.52	1.1	
	72		1.43	1.5	14	amorphous $\text{FeSn}^{\text{a)}$		71		1.44	1.3	19	amorphous $\text{FeSn}^{\text{a)}$
	52		1.57	1.5	18			54		1.40	1.3	18	
	31		1.65	1.5	29			44		1.55	1.5	23	
	11		1.57	1.5	19			19		1.63	1.5	26	
350	80		1.49	1.5	21			420	81		1.51	1.5	
	71		1.48	1.5	14	amorphous $\text{FeSn}^{\text{a)}$		69		1.49	1.3	17	amorphous $\text{FeSn}^{\text{a)}$
	51		1.58	1.5	23			60		1.53	1.3	16	
	32		1.56	1.5	27			49		1.67	1.3	9	
	16		1.52	1.5	11			35		1.52	1.3	13	
			1.60	1.2	4					1.74	1.66	0.9	
500	81		1.49	0.9	58	$\text{FeSn} < 2\text{at.}\%$				1.59	1.2	18	-
		1.75	1.85	0.9	6	FeSn	550	80		1.54	0.9	21	$\text{FeSn} < 2\text{at.}\%$
			0.03	0.9	13	SnO_2				1.58	0.9	79	-
			1.60	0.9	23	-							

^{a)} There are no similar Mössbauer parameters quoted in the literature for the Fe-Sn system. We interpreted our results as corresponding to an amorphous state of the implanted surfaces, as justified in the text.

nealed at intermediate temperatures and, as can be seen from figs. 5(a) to (d), it follows the same thermal evolution scheme; the only difference is the appearance of a singlet with $\delta = 0.03$ mm/s after annealing at 500°C. This can be ascribed to the formation of a thin oxide film during annealing.

The components of the spectra for the as-implanted samples are even more difficult to identify as phases from the Fe-Sn system than in the case of the argon-bombarded sample. Annealing at higher temperatures, however, clearly defines the presence of FeSn, represented by the quadrupole doublet that appears at 420°C, and of solid solution of tin in iron, associated with the hyperfine magnetic fields about 80 kOe. Glancing at the whole sequence of spectra in fig. 5, we note that the doublet associated with FeSn is present after annealing at 420°C but disappears at 550°C. On the other hand, the singlet with δ around 1.60 mm/s begins to emerge after annealing at 350°C, is rather pronounced after annealing at 420°C and represents the major contribution to the spectral area after annealing at 550°C. The absorption coefficient is being reduced from 420°C, due to the already mentioned tin diffusion and evaporation from the implanted surfaces.

Confirmation of these results was attempted by ^{57}Fe CEMS measurements on the samples but this was without success. This is most probably because the proportions of intermetallic phases formed were too small to produce enough absorption to be seen in the presence of the magnetic contribution from the substrate.

4. Discussions and conclusions

Before discussing the results of the present work, let us summarize briefly the findings recently published by other authors concerning radiation enhanced diffusion of tin into iron.

Samples bombarded with nitrogen were studied by means of electron microscopy and X-ray diffraction [21]. The formation of "islands" of precipitates with well defined stoichiometry, such as needles of FeSn_2 or prismatic blocks of FeSn, was described. The results are strongly temperature dependent: for samples bombarded at 550°C, only FeSn blocks are present. For samples bombarded at temperatures between 200 and 400°C, the "islands" are formed by both types of structure. Below 200°C no "islands" were observed and the surface composition could not be determined. In this case, the authors suggest the use of more sensitive techniques, like CEMS. For samples bombarded with xenon at limited bulk temperatures, Auger electron microscopy gives a surface composition which changes with depth, varying from FeSn to FeSn_2 [10]. X-ray diffratograms indicate that the phases present in the near-surface

region have an amorphous structure.

Unambiguous identification of the phases present in the surface of the RED samples by means of ^{119}Sn CEMS is not possible. This was clearly pointed out in section 3.2. for the case of the sample bombarded with Ar^+ at 170°C before annealing. It is possible, however, to give an interpretation to the corresponding CEMS spectrum which is entirely consistent with the findings just referred. The component with $H = 31$ kOe and $\delta = 1.97$ mm \cdot s $^{-1}$ reveals the presence of a phase with composition close to FeSn_2 , although richer in iron, as its hyperfine magnetic field is greater than the one quoted in the literature for this compound. However, taking into account that FeSn_2 can only exist under a very narrow compositional range (in fact, it is a line compound), this lack of stoichiometry implies that this phase must be highly disordered or even amorphous. The component with $H = 0$ and $\delta = 1.95$ mm \cdot s $^{-1}$ indicates the precipitation of very small (10–200 Å) superparamagnetic grains of FeSn_2 [35], while the doublet with $\Delta E_Q = 1.75$ mm \cdot s $^{-1}$ and $\delta = 1.88$ mm \cdot s $^{-1}$ can be ascribed to the precipitation of FeSn. It is reasonable to suppose that FeSn precipitates also in the form of very small grains, which would justify the discrepancy between the measured value for ΔE_Q and the one quoted in the literature for this compound. Then, the physical picture that emerges is the following: the bombardment produces a highly disordered, amorphous phase with composition FeSn_x ($1 \leq x \leq 2$), with very small grains of FeSn and FeSn_2 precipitated in it.

The peculiar composition presented by the N^+ bombarded sample at the lower annealing temperatures can only be explained by the formation of a tin-nitrogen compound, namely Sn_3N_4 [1,5]. There are no Mössbauer data referring to this compound in the literature. However, the assumption that the doublet appearing in our spectra is due to its presence is consistent with the fact that it is the only existent tin nitride and that it decomposes at 360°C [26–28].

As pointed out in section 3.2, the field distributions that fit the spectra for the implanted samples are even more difficult to associate with phases of the Fe-Sn system than the components present in the spectra for the bombarded sample. It is not possible to give a conclusive description of the physical state of the implanted samples on the basis of CEMS measurements only. However, a comparison between the directly implanted samples and the Ar^+ bombarded sample can indicate a possible way. In the former case, a distribution of large hyperfine magnetic fields up to 80 kOe, centered at about 1.55 mm/s persists. This is the isomer shift characteristic of solid solutions of tin in iron. In the latter case, a distribution of lower fields, limited at 31 kOe and centered at about 2.00 mm/s, which is the isomer shift corresponding to FeSn_2 , persists. In the second case, we decided in favour of the presence of

phases richer in tin, such as the proposed nonstoichiometric, quite amorphous, finely dispersed FeSn_x ($1 \leq x \leq 2$). So, in the first case we must conclude that a highly disordered, amorphous solid solution of tin in iron exists. One possible reason for the difference in the surface compositions obtained by the two sample treatments may be the smaller tin concentration reached by direct ion implantation, as can be seen in RBS measurements [5].

Broad distributions of hyperfine magnetic fields are frequently interpreted as indicating amorphization of magnetic samples. For instance, the ^{57}Fe Mössbauer spectrum for amorphous $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ was fitted by a superposition of five magnetic components with H ranging from 199 to 294 kOe [36]. Janot [37] reports on ^{57}Fe Mössbauer measurements performed on Fe-Sn amorphous alloys. For $\text{Fe}_{72}\text{Sn}_{28}$ the spectrum was analysed in terms of a distribution of hyperfine magnetic fields. For alloys richer in tin, a superposition of both magnetic and quadrupole components was necessary to fit the spectra. Unfortunately, there are no available ^{119}Sn Mössbauer measurements to compare with our results.

The formation of amorphous phases of iron and tin by RED is consistent with the empirical rules briefly stated in the Introduction, in view of the properties of these two metals [26–28]. They have different crystalline structures; the solubility of tin in iron is limited to 7 at.% up to 600°C; iron is practically insoluble in tin; they may form many intermetallic compounds; these compounds exist under very narrow compositional range (they are in fact line compounds); the structure of these compounds is not very simple. On the other hand, accepting as valid the hypothesis of formation of amorphous phases in the directly implanted samples as well, this is an indication that these rules are also valid in the case of implantation of metal species into a metallic substrate.

The thermal evolution of the phases formed near the sample surfaces, as identified by CEMS, can be compared with the phase diagram of the Fe-Sn system [26]. According to the phase diagram, FeSn is stable at room temperature and should decompose at 620°C for tin concentrations up to 40 at.%. In the implanted samples, this compound is clearly formed by annealing at 420°C, but decomposes precociously and can not be seen after annealing at 550°C. In the RED samples, FeSn appeared earlier, but showed the same tendency to decompose at a temperature lower than the one assessed in the Fe-Sn phase diagram. FeSn_2 , which is said to be stable up to 496°C, is present in the RED samples at 420°C, but can not be detected after annealing at 500°C, again in accordance with the phase diagram. Similarly, Sn_3N_4 is stable up to 360°C, but in our N^- bombarded sample its contribution decreases progressively and is essentially negligible at 350°C. So, we note an overall tend-

ency of the phases formed to decompose at temperatures lower than those prescribed in the corresponding phase diagram. The reason for this must be the depletion on tin concentration, due to the loss of tin atoms by diffusion from the treated surfaces [19], as seen by means of the RBS measurements. We can say that the grains of precipitates, being in close contact with an environment rather poor in tin, would lose tin atoms by interfacial diffusion due to the tin concentration gradient, thus decomposing at temperatures lower than those observed for the same compounds when prepared in the form of homogenized stoichiometric samples.

But the most striking and unifying characteristic of all the samples studied here is their tendency to show, after annealing at 550°C, only one component in the CEMS spectra, namely the singlet with $\delta = 1.60$ mm/s. This singlet cannot be identified with any phase existent in the Fe-Sn system.

We suggest, as a tentative interpretation, some kind of clustering of tin in the iron substrate. As pointed out by Hondros [38], oversized impurity atoms tend to precipitate along the grain boundaries. The lower the solid solubility of the impurity atoms into the solvent matrix, the greater the tendency for this grain boundary enrichment. For the case of tin in iron it was found that, in samples containing about 2 at.% of tin and held at 550°C for 3 days, two monolayers of tin were formed at grain boundaries [39]. There is an inconsistency in the fact that our samples were treated at this temperature during only one hour. We can point out three reasons to justify such a high segregation observed in this short interval of time. First, our samples were pretreated at lower temperatures, for which the segregation could be highly enhanced by the presence of many defects produced during ion bombardment. Third, in systems where the solute is at a very dilute level and the solvent presents a very small grain size distribution (which is most probably the case of our samples) the amount of solute fixed at the grain boundaries may be comparable or even greater than the normal bulk content [40]. We could then hypothesize that while tin diffuses from the treated surfaces, the few remaining tin atoms concentrate at the grain boundaries, giving rise to the formation of local microprecipitates, in spite of the low average concentration. In fact, precipitation at grain boundaries has historically been used to explain some mechanical properties of iron and steels with some content of tin, such as embrittlement and fracture behaviour [41].

5. Summary

As pointed out in the text, the phases formed on the treated surfaces cannot be immediately identified by comparison of the CEMS data of this work with

tendency to higher segregation

Mössbauer data available for homogeneous and stoichiometric Fe-Sn phases. This is a clear evidence of the formation, both by direct ion implantation and radiation enhanced diffusion of tin in iron, of new intermetallic phases, different from those achieved under conditions where thermodynamic equilibrium prevails. This is the reason by which the ^{119}Sn CEMS spectra of this work are interpreted by analogy with current Mössbauer spectroscopy in superparamagnetic and amorphous alloys. In the case of the samples treated by RED, these interpretations are consistent with results obtained by X-ray diffraction and electron microscopy by other authors. In the case of the directly implanted samples, there are no similar studies available for comparison. With these considerations in mind, the conclusions about the physical state of the treated samples and their thermal behaviour can be summarized as follows:

- (i) Radiation enhanced diffusion results in the formation of a highly disordered, amorphous phase whose composition may be written FeSn_x ($1 \leq x \leq 2$), with very small grains of FeSn and FeSn_2 precipitated in it.
- (ii) For the N^+ bombarded sample, it is suggested in addition the formation of Sn_3N_4 .
- (iii) For the directly implanted samples, the existence of broad distributions of hyperfine magnetic fields reveals the presence of amorphous phases richer in iron than in the case of the samples treated by RED.
- (iv) Equilibrium phases of the Fe-Sn system, namely FeSn_2 , FeSn and solid solutions of tin in iron are formed by annealing. The thermal evolution of these phases follows the equilibrium phase diagram, although there is a systematic tendency for precocious decomposition.
- (v) By annealing at temperatures around 550°C , for all the samples studied it was observed the predominance of only one phase, which was suggested to be segregation of tin at grain boundaries of the iron substrate.

The formation of amorphous phases by radiation enhanced diffusion of tin in iron is consistent with some empirical rules currently being developed. The formation of amorphous phases by direct implantation of tin in iron is an indication that these rules, or similar ones, can be valid in this case as well.

The authors thank C.F. Castello and A.A. Bulla for technical assistance at the ion implanter and professors F.C. Zawislak and W.H. Schreiner for the careful reading of the manuscript. This work was supported in part by FINEP, CAPES and CNPq (Brazil).

References

- [1] I.J.R. Baumvol, R.E.J. Watkins, G. Longworth and G. Dearnaley, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 54 (1980) 201.
- [2] R.E.S. Watkins, Harwell, Internal Report (1980).
- [3] I.J.R. Baumvol, G. Longworth, L.W. Becker and R.E.J. Watkins, *Hyperfine Interaction* 10 (1981) 1123.
- [4] I.J.R. Baumvol, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 4583.
- [5] I.J.R. Baumvol, *Phys. Status Solidi A* 67 (1981) 287.
- [6] G. Dearnaley, in: *Ion Implantation Into Metals*, eds., V. Ashworth, W.A. Grant and R.P.M. Procter (Pergamon, Oxford, 1982) p. 180.
- [7] G. Dearnaley, in: *Proc. of the 4th Int. Conf. on Ion Implantation: Equipment and Techniques*, eds., H. Ryssel and H. Glawisching, Springer Series in Electrophysics, vol. 11, (Springer, Berlin, 1983) p. 332.
- [8] E.B. Hale, M.M. Muehlemann, W. Baker and R.A. Kosher, in: *Proc. of the NATO Advanced Study Institute on Surface Engineering*, Les Arcs, France (1983).
- [9] L. Guzman and I. Scotoni, in: *Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Surface Engineering*, Les Arcs, France (1983) NATO ASI Series (Martinus Nijhoff, Leiden, 1984).
- [10] F. Giacomozzi, L. Guzman, A. Molinari, A. Tomasi, E. Vololini and L.M. Gratton, *Mat. Sci. Eng.* 69 (1985) 341.
- [11] D.M. Follstaedt, *Nucl. Instr. and Meth.* B7/8 (1985) 11.
- [12] Bai-xin Liu, W.L. Johnson, M.-A. Nicolet and S.S. Lau, *Nucl. Instr. and Meth.* 209/210 (1983) 229.
- [13] L.S. Hung and J.W. Mayer, *Nucl. Instr. and Meth.* B7/8 (1985) 676.
- [14] J.L. Brimhall, H.E. Kissinger and L.A. Charlot, *Radiat. Eff.* 77 (1983) 273.
- [15] W.J. Johnson, Y.T. Cheng, M. Van Rossum and M.-A. Nicolet, *Nucl. Instr. and Meth.* B7/8 (1985) 657.
- [16] W. Wiedersich, *Nucl. Instr. and Meth.* B7/8 (1985) 1.
- [17] B.M. Paine and R.S. Averbach, *Nucl. Instr. and Meth.* B7/8 (1985) 666.
- [18] J.P. Gaillard, in: *Proc. of the NATO Advanced Study Institute on Surface Engineering*, Les Arcs, France (1983) NATO ASI Series (Martinus Nijhoff, Leiden, 1984).
- [19] S.T. Picraux, in: *Proc. of the NATO Advanced Study Institute on Surface Engineering*, Les Arcs, France (1983) NATO ASI Series (Martinus Nijhoff, Leiden, 1984).
- [20] S. Matteson and M.-A. Nicolet, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 13 (1983) 339.
- [21] L.M. Gratton, L. Guzman and A. Molinari, *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* 8 (1983) 293.
- [22] M.J. Tricker, in: *Mössbauer spectroscopy and its chemical applications*, eds., J.G. Stevens and G.K. Shenoy *Adv. Chem. Ser.* 194 (1981) p. 63.
- [23] G. Longworth and R. Atkinson, in: *Mössbauer Spectroscopy and its Chemical Applications*, eds., J.G. Stevens and G.K. Shenoy, *Adv. Chem. Ser.* 194 (1981) p. 101.
- [24] G.P. Huffman and F.E. Huggins, in: *Mössbauer Spectroscopy and its Chemical Applications*, eds., J.G. Steven and G.K. Shenoy, *Adv. Chem. Ser.* 194 (1981) p. 265.
- [25] C. Sherer, S.R. Teixeira and I.J.R. Baumvol, to be published in *Nucl. Instr. and Meth.* ●●.
- [26] M. Hausen, *Constitution of binary alloys* (McGraw-Hill, New York, 1958).

- [27] W.B. Pearson. *A Handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys*, vol. 2 (Pergamon, 1967).
- [28] R.P. Elliot, *Constitution of binary alloys*, 1st suppl. (McGraw-Hill, New York, 1965).
- [29] I. Vincze and A.T. Aldred. *Phys. Rev.* B9 (1974) 3845.
- [30] C. Djéga-Mariadassou, P. Lecocq, G. Trumpy, J. Träff and P. Østergaard. *Nuovo Cimento* XLVIB (1966) 35.
- [31] V.I. Nikolaev, Yu.I. Shcherbina and S.S. Yakimov. *J. Exptl. Theoret. Phys.* 45 (1963) 1277.
- [32] G. Trumpy, E. Both, C. Djéga-Mariadassou and P. Lecocq. *Phys. Rev.* B2 (1970) 3477.
- [33] A.H. Muir Jr. in: *Mössbauer effect methodology*, vol. 4, ed., J.J. Gruverman (Plenum, New York, 1968) p. 75.
- [34] N.K. Greenwood, *Mössbauer spectroscopy* (Chapman & Hall, London, 1971).
- [35] W. Kündig, H. Bömmel, G. Constabaris and R.H. Lindqvist. *Phys. Rev.* 142 (1966) 327.
- [36] U. Gonser and H.-G. Wagner, in: *Liquid and amorphous metals*, eds., E. Lüscher and H. Confal (Sijthoff & Noordhof, Alphen a. d. Rijn, The Netherlands, 1980) p. 421.
- [37] Janot, in: *Les Amorphes métalliques* (Les Éditions de Physique, Les Ulis, France, 1983) p. 81.
- [38] E.D. Hondros, *Philos. Trans. R. Soc. London* A295 (1980) 9.
- [39] M.P. Seah and E.D. Hondros, *Proc. R. Soc. London* A335 (1973) 191.
- [40] E.D. Hondros. *J. Phys. Colloq.* 36 (C-4) (1975) 117.
- [41] C.J. Thwaites and S.K. Chatterjee, *Jour. Iron and Steel Inst.* 210 (1972) 581.

V.3 - Comentários

O objetivo destes comentários é estabelecer um confronto entre várias possíveis interpretações para os espectros das amostras diretamente implantadas. Para tanto, vamos inicialmente resumir alguns resultados de estudos por espectroscopia Mössbauer de soluções sólidas homogêneas de Sn em Fe, existentes na literatura.

Em geral, os espectros de tais soluções sólidas são analisados em termos de uma superposição de campos magnéticos hiperfinos $H(m,n)$ a que estão sujeitos os átomos de estanho que possuem m outros átomos de estanho como primeiros vizinhos mais próximos e n outros átomos de estanho como segundos vizinhos mais próximos. As quantidades de interesse são:

$$\begin{aligned}
 &H(0,0) \\
 \Delta H_1 &= H(0,0) - H(1,0) \\
 \Delta H_2 &= H(0,0) - H(0,1) \\
 \bar{H} &= \sum_{ij} H(i,j) A(i,j)
 \end{aligned}$$

onde os $A(i,j)$ representam a contribuição relativa da componente $H(i,j)$ para a área total do espectro. Os $A(i,j)$ relacionam-se com $p(i,j)$, a probabilidade de que um átomo de estanho possua i átomos de estanho como primeiros vizinhos e j átomos de estanho como segundos vizinhos, probabilidade esta que, por sua vez, depende da concentração de estanho na solução sólida.

O comportamento dessas quantidades pode ser assim descrito [99]:

(i) $H(0,0)$ diminui linearmente com a concentração de estanho segundo a equação

$$H(0,0) = 84,2 - 1,41 c .$$

Para $c = 4,03$ at.%, $H(0,0) = 78,2$ KOe.

(ii) \bar{H} cai com c a uma taxa de 3,72 KOe/at.%, valendo aproximadamente 84 KOe para $c = 0,57$ at.%, 69 KOe para $c = 4,03$ at.% e 53 KOe no limite de solubilidade sólida, aqui estabelecido em 8,5 at.%.

(iii) ΔH_1 e ΔH_2 praticamente não dependem da concentração de estanho, e valem, respectivamente, 21,4 KOe e 13,0 KOe.

Uma tentativa de interpretar os espectros da amostra implantada com $1 \times 10^{17} \text{ Sn}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ de acordo com o esquema acima levou aos valores de 21 KOe e 11.6 KOe para ΔH_1 e ΔH_2 , respectivamente. Estes dados, isoladamente, levam a crer que os átomos de Sn implantados ocuparam posições substitucionais na matriz de Fe, resultando o processo na formação de uma solução sólida regular de características semelhantes às obtidas por processos convencionais. No entanto, obtivemos para \bar{H}

os valores de 47,6 KOe logo após a implantação; 49,8 KOe após recozimento a 300 °C; e 62,7 KOe após recozimento a 420 °C, enquanto que $H(0,0)$ manteve-se em torno de 81 KOe. Estes números contradizem aquela conclusão, pois enquanto o valor de $H(0,0)$ está a indicar uma concentração fixa da ordem de 2,5at.%, os valores de \bar{H} indicam concentrações bem maiores: acima do limite de solubilidade sólida os dois primeiros, cerca de 6 at.% após recozimento a 420 °C. Estas discrepâncias não podem ser explicadas mediante hipóteses simples, como, por exemplo, inhomogeneidades na constituição da amostra, com predomínio de regiões de elevada concentração de estanho, pois teríamos que admitir a possibilidade de formação de soluções sólidas regulares com concentrações muito acima do limite de solubilidade.

As considerações acima levaram-nos a concluir pela formação de fases intermetálicas diferentes das previstas no diagrama de fases de equilíbrio do sistema Fe-Sn. A argumentação em favor da existência de uma fase amorfa encontra-se no artigo transcrito. Provavelmente, uma interpretação mais realística para os dados disponíveis consiste em admitir-se a existência de ambos os tipos de fases, isto é, soluções sólidas regulares de concentrações diversas e fases amorfas. À medida que se perfazem tratamentos térmicos a temperaturas mais elevadas, o sistema se reorganiza, ocorrendo a predominância das soluções sólidas regulares e a precipitação de compostos de equilíbrio, sucedendo-se a decomposição dos compostos e a segregação intergranular do estanho e, finalmente, a perda do estanho

da região implantada. Dentre as interpretações possíveis, a menos provável é a ocorrência de precipitados de compostos intermetalícos estequiométricos já durante o processo de implantação.

Para sermos completos, devemos mencionar a existência de estudos por espectroscopia Mössbauer de amostras de ferro implantadas com doses bem menores de Sn, da ordem de 10^{13} ions.cm⁻² ("source experiments"). Campos da ordem de 100K0e, observados em amostras implantadas a 60 KeV, foram interpretados com base na associação de átomos de Sn a mono- e a di-vacâncias [100]. Campos menores, de 28 K0e, foram medidos em amostras implantadas a 120 KeV e foram associados a átomos de Sn localizados no centro de aglomerados ("clusters") de vacâncias [101]. Não cremos, no entanto, que tais estudos possam ser correlacionados com nossos resultados, pois as condições em que foram realizados eram muito diversas das nossas.

VI - CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES TRATADAS POR II e RED DE ESTANHO - O CASO DE UM AÇO FERRAMENTA

VI.1 - Apresentação

Neste capítulo, relataremos os resultados dos estudos sobre um aço ferramenta tratado por II e RED de estanho. Tais resultados aparecem em duas publicações anteriores [1,2], mas serão aqui reunidos com o fim de facilitar a discussão deste sistema. A sistemática de trabalho seguiu as mesmas linhas do estudo em ferro puro; vamos portanto apresentá-la resumidamente.

Amostras de um aço ferramenta (1C, 0.5Cr, 1.2Mn, 0.5W) com o formato de discos de 2 cm de diâmetro sofreram polimento mecânico e eletrolítico. Algumas amostras foram diretamente implantadas com $1 \times 10^{17} \text{ Sn}^+/\text{cm}^2$ a uma energia de 200 KeV. Outras receberam deposição a vácuo de um filme de estanho com espessura estimada em 600 \AA , sendo após bombardeadas por $1 \times 10^{17} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ à energia de 300 KeV. Em ambos os casos a temperatura estimada da amostra durante o bombardeamento ficou abaixo de 200°C .

Imediatamente após este tratamento, as amostras foram analisadas por CEMS, tendo sido usada uma fonte de ^{119m}Sn em BaSnO_3 . Cada amostra foi então submetida a sucessivos recozimentos em vácuo (10^{-5} Pa) durante 1h a temperaturas progressivamente mais elevadas. Após cada recozimento, um novo espectro CEMS foi coletado.

VI.2 - Amostras diretamente implantadas

A Figura VI.1 mostra os espectros coletados para uma amostra diretamente implantada. Os parâmetros obtidos do ajuste desses espectros estão relacionados na Tabela VI.1. Na Figura VI.2 vemos, a título de exemplo, a decomposição de um dos espectros em três componentes de interação magnética hiperfina.

O espectro da amostra diretamente implantada pode ser decomposto em uma distribuição de três campos magnéticos hiperfinos de 9 K0e, 22K0e e 52K0e, com deslocamentos isoméricos de 2,13 mm/s, 2,01 mm/s e 1,78 mm/s, respectivamente. O tratamento térmico a 400 °C não modifica essencialmente este quadro, embora se observe uma tendência de redução nos deslocamentos isoméricos. Mas o recozimento a 500 °C leva-nos a uma situação em que é impossível decidir-se entre duas alternativas para o ajuste. Ou permanece uma distribuição de três sítios magnéticos, mantendo-se a tendência de os deslocamentos

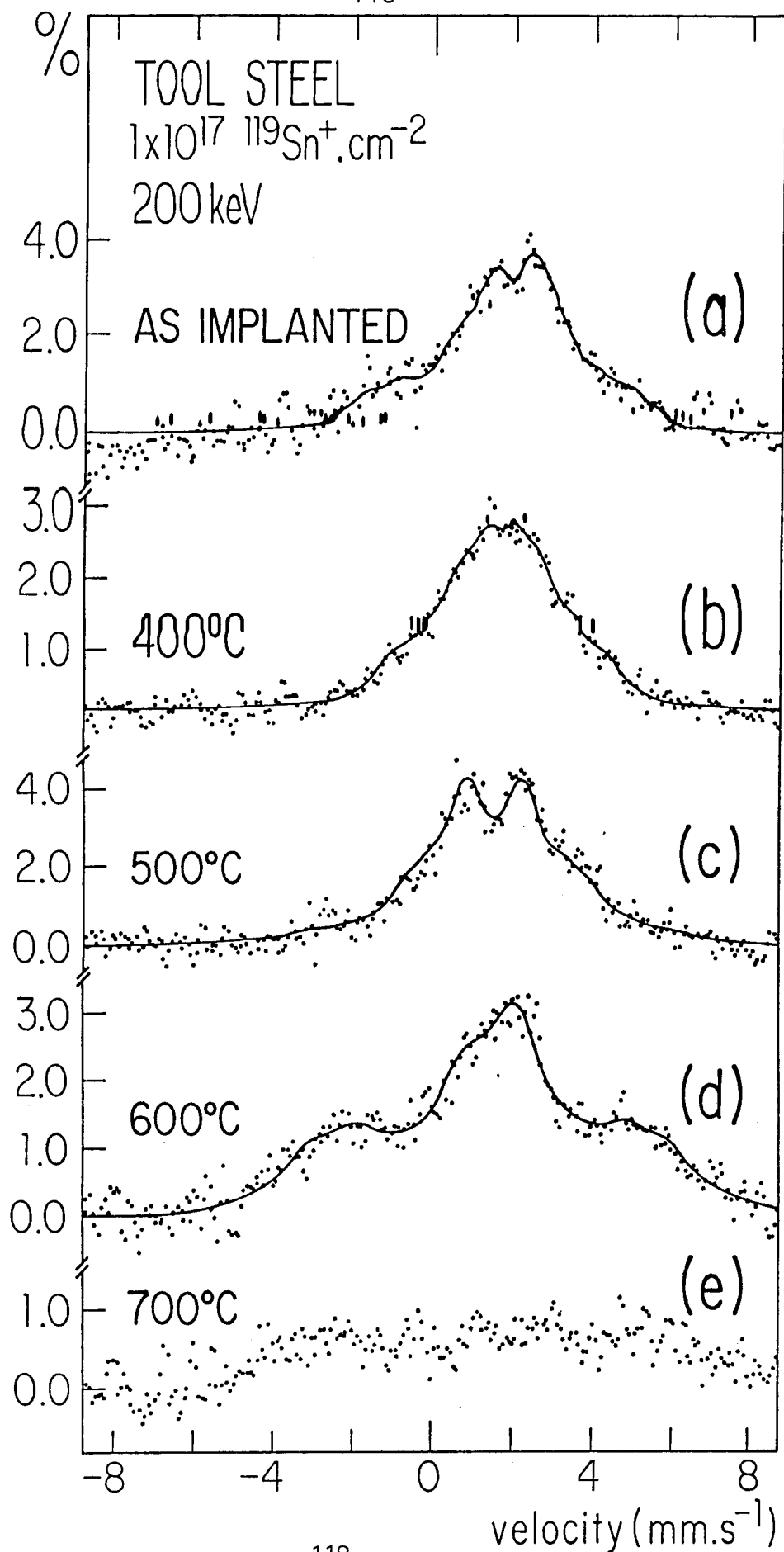


Fig.VI.1 - Espectros CEMS do ^{119}Sn para uma amostra de aço-ferramenta tratada por II, logo após a implantação e após sucessivos recozimentos a várias temperaturas (ver o texto e a Tabela VI.1).

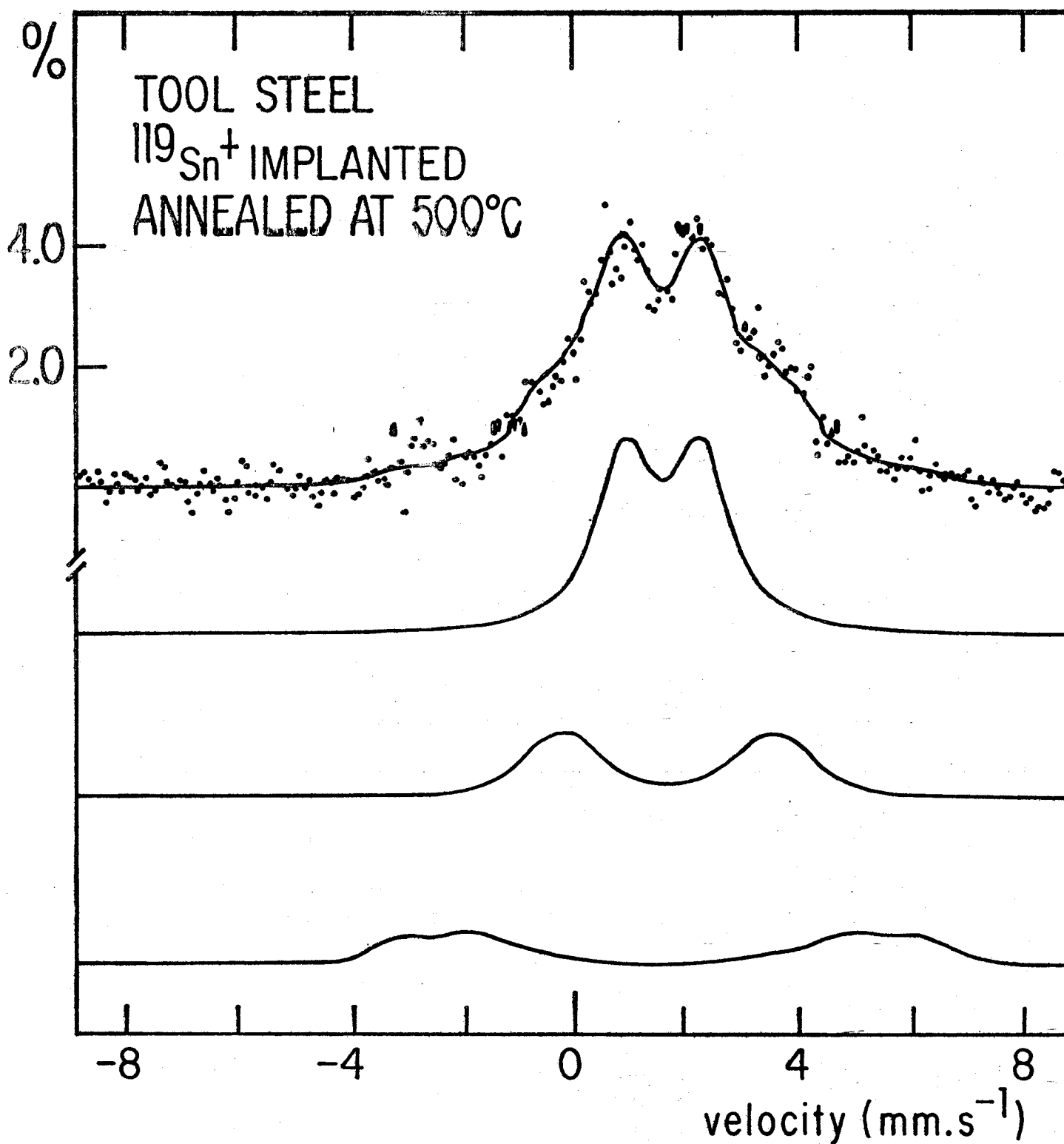


Fig. VI.2 - O espectro da Fig.VI.1c e suas três componentes de campo magnético hiperfino, que correspondem, de cima para baixo, a valores de $H = 13 \text{ kOe}$, 36 kOe e 71 kOe (ver o texto e a Tabela VI.1).

isoméricos diminuirão no sentido dos valores típicos para soluções sólidas de Sn em Fe, ou admite-se o surgimento de um sítio com interação quadrupolar elétrica caracterizado por $\Delta E_Q = 1,42$ mm/s e $\delta = 1,67$ mm/s. Após o recozimento a 600 °C, o espectro pode ser ajustado com apenas duas componentes, embora de larguras de linha apreciáveis: um dubleto com $\Delta E_Q = 1,40$ mm/s e $\delta = 1,64$ mm/s e um sexteto magnético com $H = 70$ KOe e $\delta = 1,59$ mm/s.

A amostra recém-implantada apresenta-nos novamente uma situação em que os parâmetros de ajuste não se identificam com os relatados na literatura para fases formadas sob condições de equilíbrio. Na verdade, devem-se esperar aqui discrepâncias ainda maiores do que no caso do ferro puro, pois trata-se de um sistema no mínimo ternário. Embora o ajuste inclua um sítio cujos parâmetros correspondem satisfatoriamente aos do composto FeSn_2 , parece-nos artificial esta identificação isolada. Assim, a interpretação mais plausível para este espectro é a mesma adotada no caso do ferro puro tratado por RED: a distribuição de campos hiperfinos contrada em $\delta \sim 2,00$ mm/s indica a presença de uma fase de composição FeSn_x , com $1 < x < 2$, altamente desordenada, com um provável alto grau de amorfização. A componente com $H = 52$ KOe e $\delta = 1,78$ mm/s foge um pouco a este contexto, mas sua presença enfatiza a circunstância de que a Implantação Iônica conduz de fato à obtenção de fases novas, não descritas na literatura.

No que diz respeito ao espectro obtido após re-

cozimento a 500 °C, parece-nos mais apropriado adotar a alternativa de ajuste que inclui o dubleto com $\Delta E_Q = 1,42$ mm/s e $\delta = 1,67$ mm/s. Desta forma, esta componente, cuja presença não pode ser de todo descartada já na amostra tratada a 400 °C e que contribui de forma marcante após o recozimento a 600 °C, evidencia a precipitação de uma fase muito semelhante ao composto intermetálico FeSn. A descrição da evolução térmica desta amostra se completa com a observação de que, concomitantemente à precipitação do mencionado composto intermetálico, ocorre a formação de uma solução sólida regular FeSn, caracterizada pela presença do campo magnético hiperfino de 73 KOe com $\delta = 1,59$ mm/s, que corresponde a uma concentração aproximada de 3 at.% de Sn, após recozimento a 600 °C. O tratamento térmico a 700 °C tem como consequência a difusão do Sn para fora da região de observação, provavelmente para fora da amostra, como no caso do ferro puro.

VI.3 - Amostras tratadas por RED

A Figura VI.3 mostra os espectros obtidos para uma amostra de aço-ferramenta tratada por RED; na parte b da figura vemos, a título de exemplo, a decomposição do espectro obtido após recozimento a 400 °C em suas diversas componentes. Os parâmetros de ajuste correspondentes estão relacionados na Tabela VI-1.

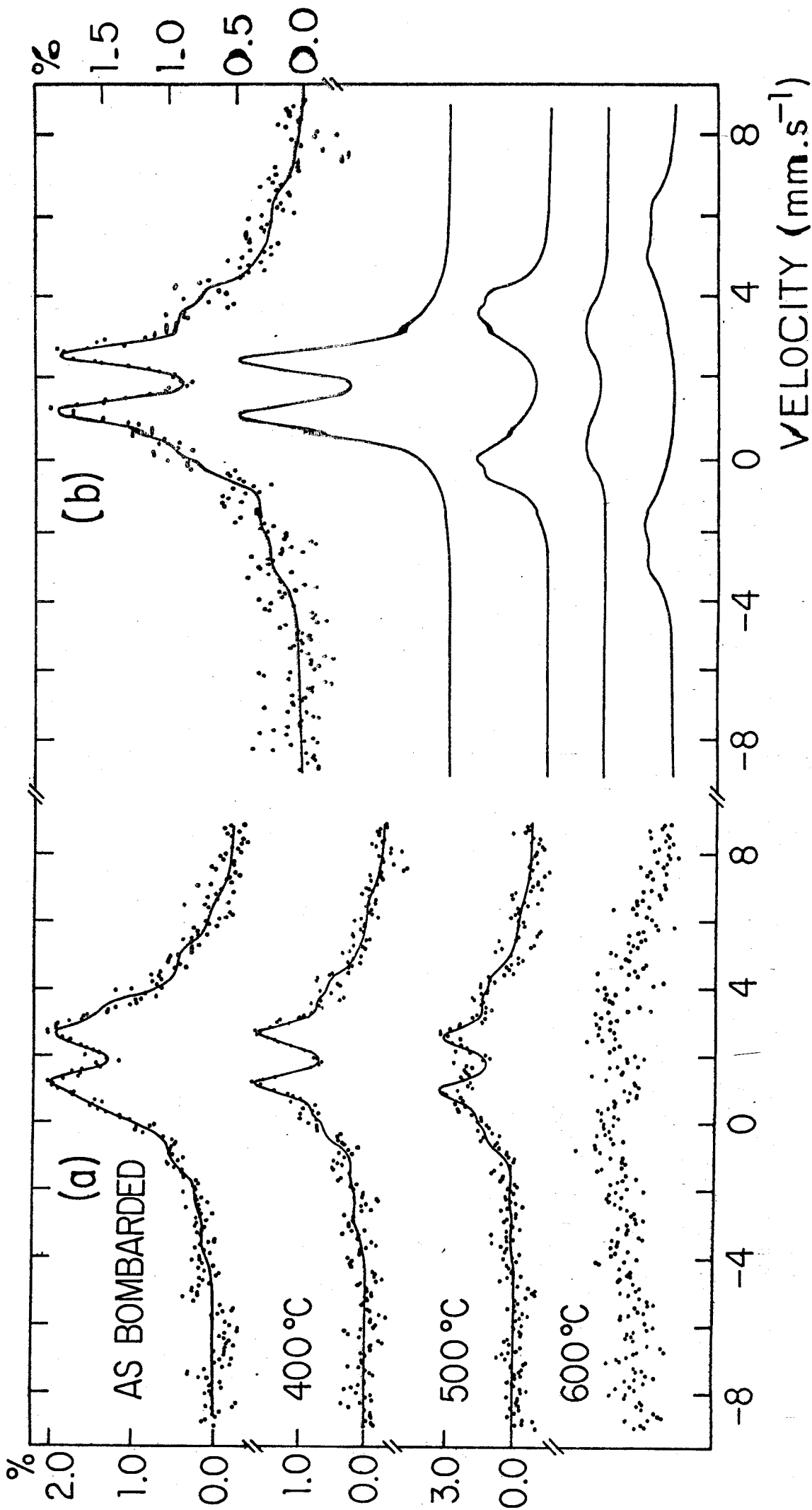


Fig.VI.3 - (a) Espectros CEMS do ^{119}Sn para uma amostra de aço-ferramenta tratada por RED, logo após o bombardeamento e após sucessivos recozimentos a várias temperaturas. (b) O espectro obtido após recozimento a 400 °C e suas componentes de ajuste. Ver o texto e a Tabela VI.1.

Vemos, de imediato, que a principal característica desses espectros é a presença, já desde logo após a implantação, do dubleto associado ao composto intermetálico FeSn. As componentes associadas à fase amorfa FeSn_x ($1 < x < 2$) também se fazem presentes, mantendo-se mesmo após o recozimento a 500 °C. Campos magnéticos hiperfinos da ordem de 70 K0e indicam também a formação de solução sólida já durante o processo de bombardeamento. Na verdade, a evolução térmica deste sistema evidencia que sua composição pouco se altera em função da temperatura, a não ser pela progressiva difusão do estanho para fora da região analisada, provavelmente saindo da amostra, como no caso do ferro puro.

VI.4 - Discussão

Embora não haja estudos por outras técnicas que suportem a hipótese da presença de fases amorfas no aço-ferramenta, a semelhança dos espectros aqui obtidos com os relatados para o caso do ferro puro tratado por RED (distribuição de campos magnéticos hiperfinos centrada em $\delta \sim 2.00$ mm/s) leva-nos a crer que, também na superfície deste material, temos a formação de uma fase amorfa de composição FeSn_x ($1 < x < 2$) tanto por II como por RED. Esta hipótese somente poderia ser confirmada mediante o estudo das superfícies tratadas com técnicas tais como microscopia eletrônica e difração de raios-X a ângulos rasantes, das quais não dispomos.

A identificação dos dubletos, que aparecem nos espectros da amostra implantada a partir de 500 °C e que contribuem significativamente para os espectros da amostra tratada por RED já desde o bombardeamento, como estando relacionados com o composto intermetálico FeSn_2 , também é passível de discussão. Os parâmetros Mössbauer relatados na literatura para este composto são $\Delta E_Q = 1.6 \text{ mm/s}$ e $\delta = 1.76 \text{ mm/s}$ [94]. Aqui, os valores para ΔE_Q são sistematicamente menores, enquanto que os valores de δ são menores na amostra tratada por II e maiores na amostra tratada por RED. Por outro lado, a componente com $H = 25 \text{ KOe}$, $\delta = 2.00 \text{ mm/s}$, que se faz presente na amostra tratada por RED e que desaparece mediante o tratamento térmico, foi interpretada como fazendo parte do espectro da fase amorfa FeSn_x , mas pode estar a indicar a presença de FeSn_2 nesta amostra, já que seus parâmetros correspondem aos existentes na literatura para esse composto [95,96]. De qualquer forma, a comparação dos espectros obtidos para ambas as amostras logo após o bombardeamento parece deixar claro que a amostra tratada por RED atinge uma constituição mais próxima da esperada mediante tratamentos convencionais sob condições de equilíbrio termodinâmico.

Em resumo, podemos dizer que, no caso do aço ferramenta estudado, sob as condições em que foi tratado:

(i) II e RED produziram resultados semelhantes, uma vez que em ambas as amostras se identifica a formação de uma fase amorfa de composição FeSn_x ($1 < x < 2$).

(ii) Não obstante esta semelhança, o tratamento por RED tende a formar, na superfície da amostra, fases mais próximas das que usualmente se obtêm sob condições de equilíbrio termodinâmico.

VII - CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES TRATADAS POR II e RED DE ESTANHO - O CASO DE UM AÇO INOXIDÁVEL

VII.1 - Apresentação

Descrevemos neste capítulo os estudos relativos a um aço inoxidável de composição 18% Cr, 8% Ni, 0,15% C e 2% Mn. O tratamento das amostras, bem como a sistemática de trabalho, seguiu os mesmos passos dos estudos em ferro e em aço-ferramenta. Neste caso, no entanto, foi possível obter informações significativas sobre o sistema observando as ressonâncias de dois isótopos Mössbauer presentes na amostra: ^{119}Sn e ^{57}Fe .

Os dados obtidos por CEMS do ^{119}Sn de amostras diretamente implantadas, já anteriormente publicados [1], serão reproduzidos na Seção VII.1, com algumas alterações em sua interpretação. Os demais resultados relativos a este sistema constam do artigo "Comparative study of intermetallic phases formed by direct Ion Implantation and Radiation Enhanced Diffusion of tin in two kinds of steel", por P.H.Dionisio, B. A. S. de Barros Jr. e I.J.R. Baumvol [2], que é parte integrante do presente capítulo e será reproduzido na seção VII.2. Como esse

artigo contém também dados sobre o aço-ferramenta (já comentados no Capítulo VI), e como alguns aspectos da discussão nele contida serão retomados aqui, assinalaremos com um traço duplo à margem esquerda do texto as partes que devem efetivamente ser lidas dentro da seqüência deste capítulo.

VII.2 - Amostras diretamente implantadas e analisadas por CEMS do ^{119}Sn .

Discos de 2 cm de diâmetro do material a ser estudado sofreram polimento mecânico e eletrolítico e foram então implantados com $1 \times 10^{17} \text{ }^{119}\text{Sn}^+/\text{cm}^2$ a uma energia de 200 KeV. A Figura VII.1 apresenta os espectros obtidos para uma amostra imediatamente após a implantação e depois de sucessivos recozimentos em vácuo por 1h a temperaturas progressivamente mais elevadas. Os parâmetros obtidos dos ajustes desses espectros encontram-se relacionados na Tabela VII.1. A Fig.VII.2 mostra a título de exemplo, a decomposição de um dos espectros.

O espectro coletado imediatamente após a implantação revela a presença de um singlete em $\delta = 1,57 \text{ mm/s}$, que associamos à presença do composto intermetálico Ni_3Sn [97], superposto a uma distribuição de componentes semelhante à encontrada no caso do ferro puro tratado por RED: um singlete em $\delta = 2,01 \text{ mm/s}$ e campos magnéticos hiperfinos de intensidade variável e centrados em $\delta \cong 2,00 \text{ mm/s}$. Pelas mesmas razões lá apon

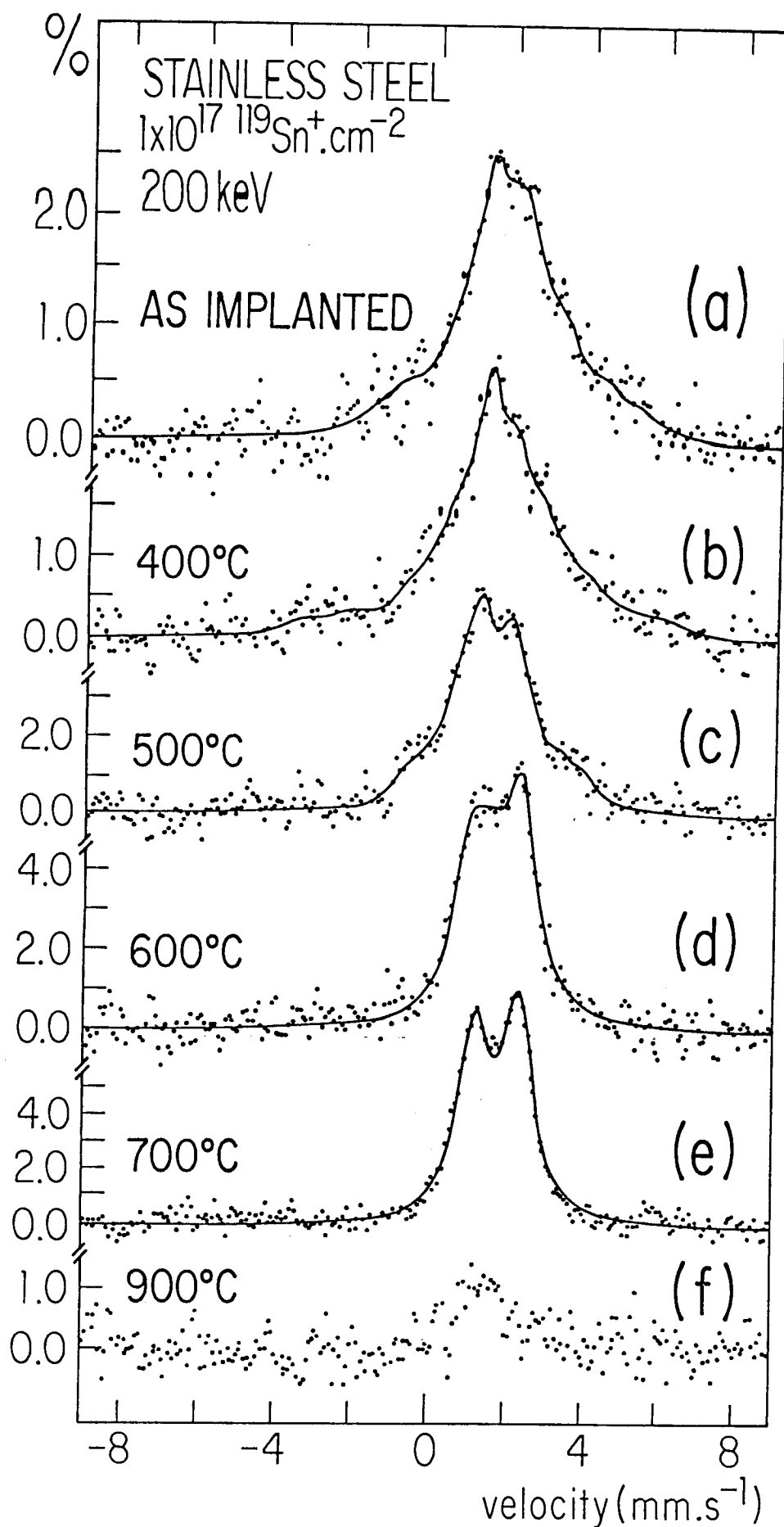


Fig.VII.1 - Espectros CEMS do ^{119}Sn para um aço inoxidável, imediatamente após a implantação e após sucessivos recozimentos a várias temperaturas (ver o texto e a Tabela VII.1).

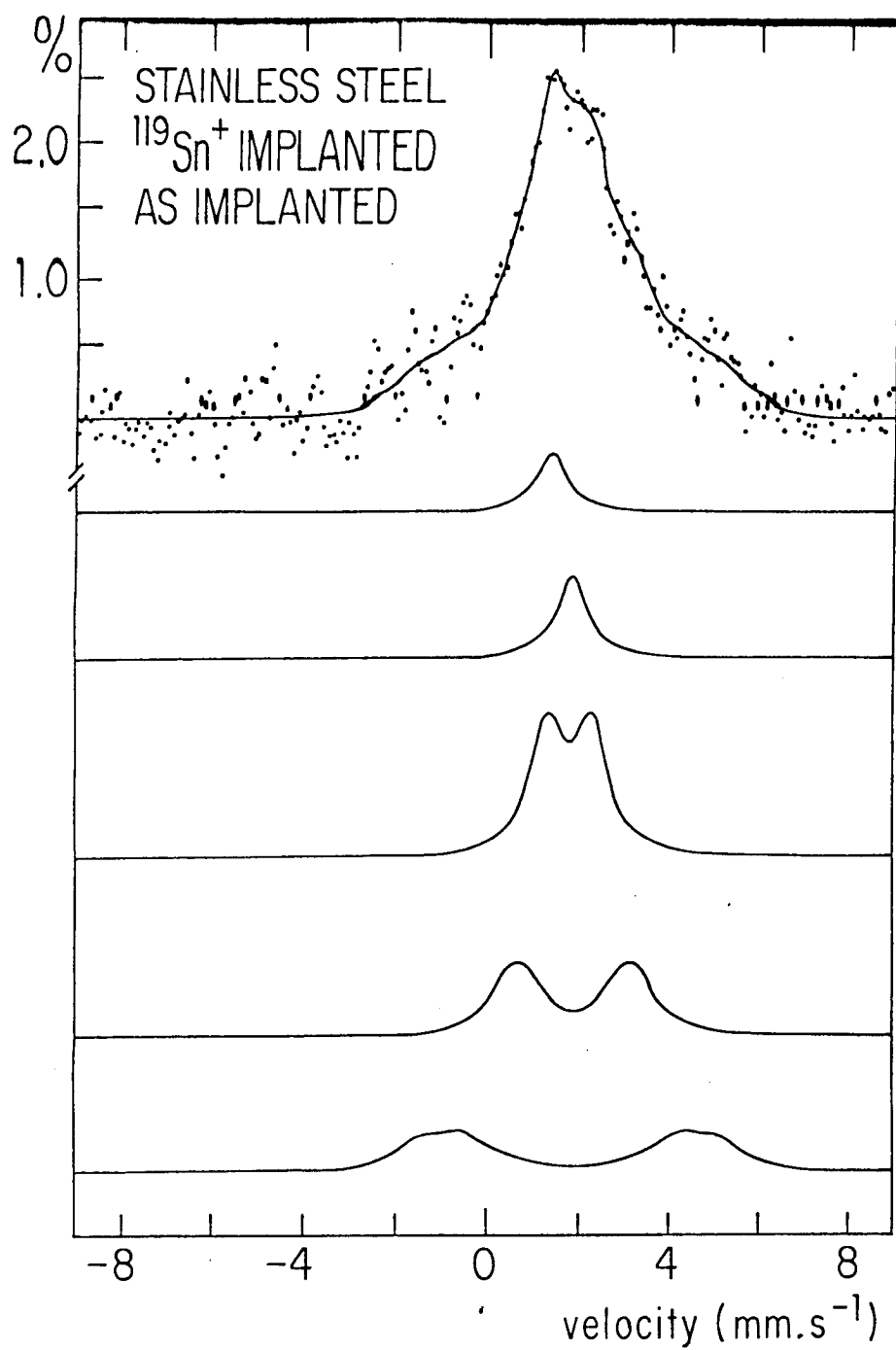


Fig. VII.2 - O espectro da Fig. VII.1a e suas componentes de ajuste. Ver o texto e a Tabela VII.1.

Tabela VII.1 - Parâmetros obtidos do ajuste dos espectros CEMS do ^{119}Sn para as amostras de aço inoxidável tratadas por II, logo após o tratamento e após sucessivos recozimentos por 1h a várias temperaturas. Os deslocamentos isoméricos são expressos em relação à fonte de BaSnO_3 utilizada. Os algarismos entre parênteses representam o erro no último algarismo significativo. Os erros em Γ são da ordem de 5%.

Temperatura de recozimento ($^{\circ}\text{C}$)	H (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Área relativa (%)	Fase
Logo após a Implantação			1.57(9)	0.85	8	Ni_3Sn
			2.01(9)	0.85	10	FeSn_2
		9(1)	1.94(5)	0.85	33	} FeSn_x amorfo
		23(2)	2.02(6)	0.90	26	
		51(3)	1.96(2)	1.30	23	
400 $^{\circ}\text{C}$			1.51(9)	0.85	11	Ni_3Sn
		7(1)	1.77(6)	0.85	31	} FeSn_x amorfo
		20(2)	1.75(5)	0.85	26	
		35(2)	1.82(8)	0.90	21	
		71(3)	1.38(9)	1.50	11	<u>FeSn</u>
500 $^{\circ}\text{C}$			1.46(9)	0.85	12	Ni_3Sn
		7(1)	1.70(4)	0.85	31	} FeSn_x amorfo
		14(2)	1.64(4)	0.85	32	
		35(2)	1.74(7)	0.85	25	
600 $^{\circ}\text{C}$			1.55(5)	0.85	14	Ni_3Sn
		1.27(5)	1.62(2)	1.00	86	Ni_3Sn_2
700 $^{\circ}\text{C}$		1.11(3)	1.71(8)	1.00	100	Ni_3Sn_2

tadas, adotaremos aqui a mesma interpretação, embora não haja, para o caso presente, estudos por outras técnicas que a confirmem. Assim, a descrição que se obtém para o estado físico da superfície estudada e a seguinte: ocorre a formação de uma fase cuja composição pode ser expressa por FeSn_x ($1 < x < 2$), altamente desordenada, provavelmente amorfa, na qual estão imersos finos precipitados superparamagnéticos de FeSn_2 (associados ao singleto em $\delta = 2.01$ mm/s), bem como grãos de Ni_3Sn .

O espectro tomado após o tratamento a 400°C evidencia a decomposição dos micro-precipitados de FeSn_2 . A componente com $H = 71$ KOe aí incluída sugere a formação de uma solução sólida regular de concentração média 3.5 at.%, mas sua inclusão no ajuste pode ser contestada, pois sua amplitude é menor do que a flutuação dos pontos experimentais. Após tratamento a 500°C , vemos a permanência do singleto associado ao Ni_3Sn e da distribuição de campos interpretada como devida à fase que denominamos FeSn_x , com esta última mostrando a mesma tendência já observada no aço-ferramenta de reduzir o deslocamento isomérico à medida que se aumenta a temperatura de recozimento. Não há, após tratamento a 500°C , evidências de formação de solução sólida regular Fe Sn. Após o recozimento da amostra a 600°C , seu espectro mostra alterações significativas. Não há mais distribuição de campos magnéticos hiperfinos, e o ajuste pode ser obtido com apenas duas componentes: o mesmo singleto associado ao Ni_3Sn , e um dubleto cujos parâmetros concordam satisfatoriamente com os relatados na literatura pa

ra o composto Ni_3Sn_2 [40,97]. Assim, conclui-se que a 600 °C a fase denominada Fe Sn_x se desfaz, indo o Sn liberado ligar-se ao Ni para a formação do Ni_3Sn_2 . O recozimento da amostra a 700 °C leva a uma composição superficial cujo espectro é representado por um único dubleto; embora seu desdobramento quadrupolar seja um pouco menor do que o valor da literatura para o composto Ni_3Sn_2 , admitiremos que todo o estanho presente esteja combinado com Ni sob esta forma. O recozimento a 900 °C leva a um espectro difuso, inconclusivo, que evidencia apenas a decomposição do Ni_3Sn_2 e a difusão do estanho para fora da região analisada.

VII.3 - Amostras tratadas por RED e analisadas por CEMS do ^{119}Sn . Amostras tratadas por II e RED e analisadas por CEMS do ^{57}Fe .

Conforme exposto na seção VII.1, o conteúdo da presente seção encontra-se nas partes margeadas com um traço duplo no artigo a seguir reproduzido.

Comparative study of intermetallic phases formed by direct ion implantation and radiation enhanced diffusion of tin in two kinds of steel

P. H. Dionísio, B. A. S. de Barros, Jr., and I. J. R. Baumvol

Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 90000 Porto Alegre, RS, Brasil

(Received 16 October 1984; accepted for publication 22 January 1985)

The surface layers of high-carbon and stainless steel samples, treated by both direct ion implantation of Sn^+ ions and radiation enhanced diffusion of tin, are analyzed by means of Rutherford backscattering and ^{119}Sn and ^{57}Fe conversion electron Mössbauer spectroscopy. The intermetallic phases formed in the treated surfaces are determined and their thermal evolution is established. The compositions and phase transformations observed in the surfaces of the samples treated by both direct ion implantation and radiation-enhanced diffusion are very similar, and this similarity indicates that these two treatment processes are essentially equivalent for practical applications.

1. INTRODUCTION

The introduction of tin atoms into the surface layers of iron and steels by means of direct ion implantation has been reported by many authors as responsible for significant modifications of the tribological and high-temperature oxidation behavior of these materials.¹⁻⁵ These improvements were associated with the formation of intermetallic compounds during implantation. Second phase precipitates like FeSn_2 , FeSn , and Ni_3Sn_2 can account for hardening as well as for the enhancement on the elastic limit of the tin-implanted surfaces.⁶ The improvement of the high-temperature oxidation properties of tin-implanted pure iron was associated,⁴ by analogy with tinplating, with the intermetallic compound FeSn_2 , which acts as a barrier between the active iron substrate and the oxidizing environment, greatly reducing the surface area of the iron that is sacrificially protected by SnO_2 .⁷ Oxidative wear is also influenced by this mechanism.^{1,3}

These facts indicated the importance of identifying the phases formed on the surface of iron and steels when implanted with tin and their relative proportions, as well as the transformations they undergo when submitted to temperatures typical of the practical working conditions. Such a knowledge is essential for the understanding of mechanisms responsible for the protective effects that are observed and also in predicting new applications.

In a previous publication, we showed the results of our investigations on the surface composition of pure iron, carbon steel, and stainless steel implanted with Sn^+ ions.⁸ The technique used to identify the phases formed in the surfaces of these substrates, when implanted with doses of $1 \times 10^{17} \text{Sn}^+ \text{cm}^{-2}$ at 200 keV, and their thermal evolution was the following:

(i) ^{119}Sn conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS) analysis was performed on the as-implanted surfaces. The components used to fit the CEMS spectra were identified by comparison with data from the literature on transmission Mössbauer spectroscopy of stoichiometric intermetallic compounds.

(ii) The samples from (i) were annealed in high vacuum at temperatures in the range 200–900 °C. After every anneal-

ing temperature, a ^{119}Sn CEMS spectrum was recorded. By comparing the new parameters for each component of the fitting with the Mössbauer data from the literature, we could establish the phase transformations occurring at the surface of the samples.

(iii) The phase transformation schemes obtained in this way were then compared with the phase diagrams for the Fe-Sn and Ni-Sn systems. This comparison allowed, in most cases, an unambiguous determination of the kind of precipitates formed during implantation and their thermal evolution.

Ion beam mixing (IBM) or radiation-enhanced diffusion (RED) as an alternative method to treat metallic surfaces for tribological and corrosion purposes is now being increasingly used,^{9,10} since the high cost of direct implantation of heavy metallic species is one of the major obstacles for its industrial utilization.

In the present work, we extend the phase determination method described above to the case of ion beam mixing or radiation-enhanced diffusion of tin into the surface layers of the same high carbon and stainless steels already studied for direct ion implantation coating. We used here both ^{119}Sn and ^{57}Fe CEMS in order to identify the intermetallic compounds formed when a thin film of Sn is bombarded with energetic Ar^+ ions. The details of the experimental conditions are given in Sec. II. The interest on the kind of work reported is to investigate whether the same phases are formed by ion beam mixing as in direct Sn^+ implantation. If this is so, then all the beneficial effects of ion implantation of tin into steels could be also obtained by ion beam mixing.

The idea of using ion beam mixing comes from the recoil implantation technique.¹⁰ Recoil implantation can be used to introduce dopant atoms into a substrate. A thin layer of the desired dopant is deposited on the substrate surface and bombarded with energetic ions. The range of the ions must be at least comparable with the initial thickness of the deposited overlayer. Kinetic energy is transferred to the atoms in the overlayer, some of which come to rest into the substrate.

A considerable advantage of recoil implantation is the relative simplicity of the technique. A beam of ions of an

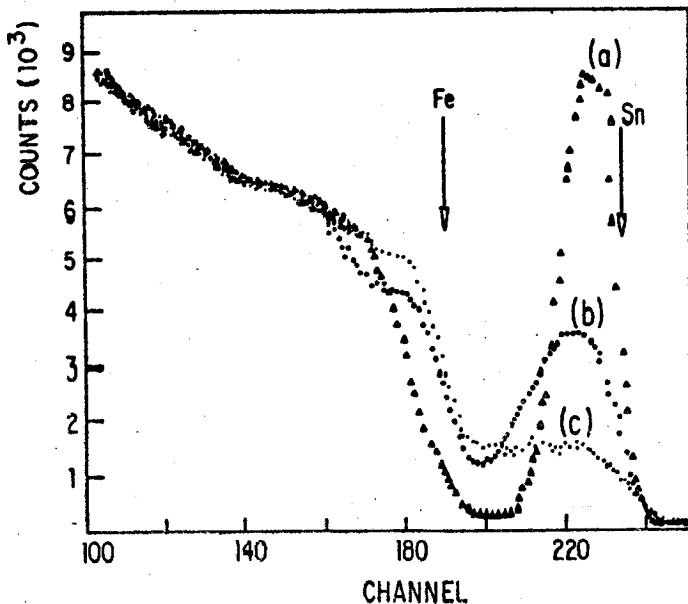


FIG. 1. RBS of 760-keV α particles for a stainless steel sample: (a) evaporated with a 600-Å tin film, (b) after bombardment with $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, 300-keV Ar^+ ions, and (c) after bombardment and annealing in high vacuum at 800 °C during 1 h.

inert gas is usually used, and any element that can be deposited in thin layers ($\sim 100 \text{ \AA}$) can be implanted. The main disadvantage of recoil implantation is the very shallow depth to which material can be implanted. This can be overcome by a subsequent thermal diffusion, but for many applications, the high temperatures required have disadvantages, apart from the energy costs involved in high-temperature treatment. The required temperature can be reduced by exploiting radiation-enhanced diffusion, as it is now clear that at a given temperature the diffusion coefficient can be enhanced by several orders of magnitude.¹¹⁻¹³ The increased vacancy concentration due to the irradiation causes a proportional increase in diffusion by the vacancy mechanism; in addition, substitutional atoms are ejected into interstitial sites, from which they diffuse rapidly. These two transport processes comprise what is usually called radiation-enhanced diffusion. The overall atomic diffusivity under conditions of radiation-enhanced diffusion is governed by the production rate of mobile vacancies and interstitials, by the mobility of these defects, and by the probabilities of their annihilation by recombination, agglomeration, or assimilation into immobile sinks. The main driving force for the redistribution process comes not from classical random walk diffusion, but from the solute flow biased either with or against the defect flow, depending on the kind of moving defects and the kind of interaction (attractive or repulsive) between these defects and the solute atoms. The in-diffusion reported in the present work is the net result of the contributions to the solute flow given by each one of these competitive processes.

II. EXPERIMENTAL DETAILS AND RESULTS

A. Experimental details

Samples of a high carbon tool steel (1C, 0.5Cr, 1.2Mn, 0.5W) and 18/8/1 stainless steel (0.15C, 18Cr, 8Ni, 2Mn) were mechanically and electrolytically polished. The samples were evaporated with tin films with an estimated thickness of 600 Å in a vacuum of 10^{-5} Pa and then bombarded

with 300-keV Ar^+ ions, to a dose of $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. The temperature of the samples during bombardment were always kept below 300 °C and the Ar^+ flux was $5 \mu\text{A cm}^{-2}$.

The depth profiles of the diffused Sn atoms were determined by means of Rutherford backscattering (RBS) measurements, using 760-keV $^4\text{He}^{++}$ ions in normal incidence, detecting the scattered particles at an angle of 160° with the direction of incidence. The energy resolution of the detection system was 14 keV.

All the Ar^+ bombardments and RBS measurements were performed at the 400-keV High-Voltage Engineering Europa ion implanter (HVEE-400) at Institute of Physics, Porto Alegre.

The CEMS spectra were obtained in a backscattering geometry. Experimental details, as well as the data reduction and analysis procedures, can be obtained in Refs. 8 and 14-16. Sources for the CEMS measurements were $^{119\text{m}}\text{Sn}$ in BaSnO_3 and ^{57}Co in Rh. The isomer shifts δ are quoted with respect to BaSnO_3 , and to pure iron in each case.

To study the thermal evolution of the phases formed during bombardment, the samples were annealed in a vacuum of 10^{-5} Pa at temperatures progressively higher in the range from 300 to 900 °C during 1 h.

B. RBS measurements

In Fig. 1, we show typical RBS spectra for a stainless steel sample evaporated with a 600-Å tin film [Fig. 1(a)], for this sample bombarded with $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, 300-keV Ar^+ ions [Fig. 1(b)], and finally for the bombarded sample after annealing in high vacuum at 800 °C during 1 h [Fig. 1(c)].

Figure 1(b) reveals clearly the amount of tin atoms diffused into the surface layers of the stainless steel substrate. Also, the backward sputtering of the tin atoms from the film

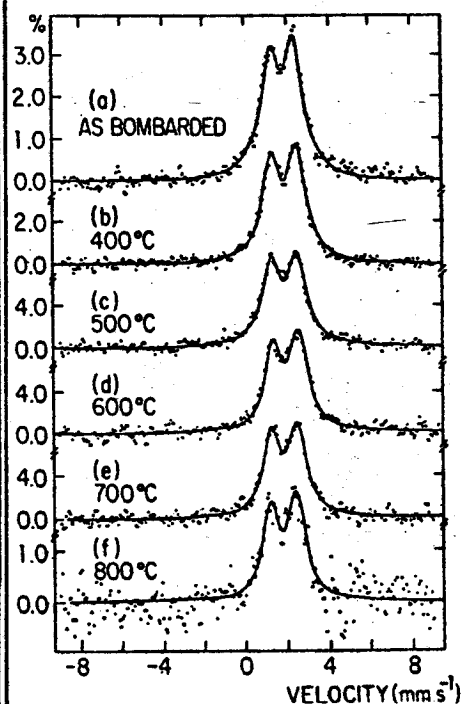


FIG. 2. $^{119\text{m}}\text{Sn}$ CEMS spectra for the stainless steel sample treated by RED, as bombarded and after annealing in high vacuum at various temperatures (see text and Table I).

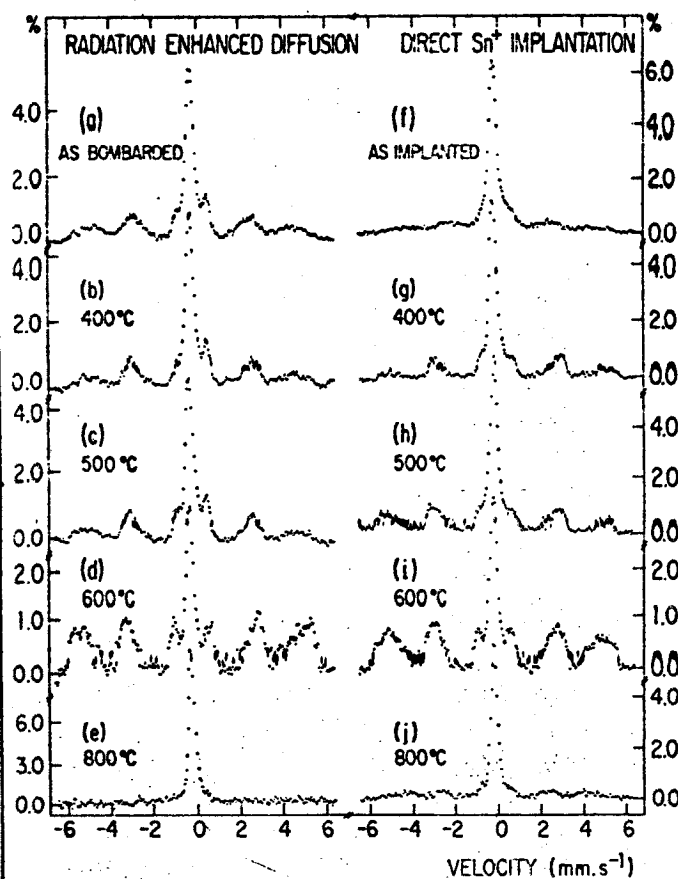


FIG. 3. ^{57}Fe CEMS spectra for the stainless steel samples, as treated and after annealing in high vacuum at various temperatures: (a)–(e) sample treated by RED; (f)–(j) sample treated by direct ion implantation (see text and Table II).

is revealed by the reduction in area of the RBS spectrum corresponding to scattering from Sn nuclei.

In Fig. 1(c), we can see the pronounced loss of Sn from the surface layers, due to both thermal in-diffusion of the already radiation-enhanced diffused Sn atoms and the evaporation of Sn due to the high annealing temperature.

The situation shown in Fig. 1 is very characteristic of all the carbon and stainless steel samples. The only difference was that the loss of tin from the surfaces due to evaporation or in-diffusion into deeper regions of the carbon steel substrates occurred at a much lower annealing temperature than in the stainless steel substrates.

C. CEMS analysis

In Fig. 2, we show the ^{119}Sn CEMS spectra for the stainless steel sample treated by RED. The lines through the data points are least-square fits to the experimental points. All these spectra were fitted with only one doublet (see Table I) whose Mössbauer parameters are very close to those associated with the intermetallic compound Ni_3Sn_2 ,^{6,8,17-19} although there is a marked asymmetry in the intensity of the lines. Such an asymmetry is also reported in Ref. 6 for an Fe-Ni-Sn alloy. Small discrepancies in fitting the external parts of the doublets are due to small proportions of Fe-Sn phases. These results are very similar to those obtained for directly implanted samples,⁸ with the difference that in that case the CEMS analysis revealed the presence of larger amounts of Fe-Sn phases at the lower annealing temperatures.

In Figs. 3(a) to 3(e), we show the ^{57}Fe CEMS spectra for the same RED treated sample of Fig. 2. In addition to the central paramagnetic singlet, characteristic of the stainless

steel substrate, we identify contributions to the spectra due to large distributions of magnetic hyperfine fields that change significantly as we increase the annealing temperature. These spectra have been analyzed by the usual Mössbauer computer data reduction procedure called "stripping," as exemplified in Fig. 4. In Fig. 4(a), we repeat the spectrum from Fig. 3(d); the full line represents the best fitting to the stainless steel peak only. Figure 4(b) represents the spectrum resulting from the subtraction of the full line from the experimental points in Fig. 4(a); now, here in Fig. 4(b), the full line represents the best fitting to the spectrum so generated. The same kind of subtraction procedure in Fig. 4(b), giving rise to Fig. 4(c), shows that there are no significant components remaining from the original spectrum. In the process of fitting the field distributions like that appearing in Fig. 4(b), we usually limited ourselves to five sextets representing one hyperfine magnetic field each.

We interpret the magnetic part of our ^{57}Fe CEMS spectra obtained for the radiation enhanced diffused stainless steel sample as resulting from a substitutional solid solution of impurity atoms in the iron matrix. By doing so, we identified each sextet as resulting from a magnetic hyperfine field $H(m,n)$ on an ^{57}Fe nucleus having m impurity atoms at the first near-neighbor sphere and n impurity atoms at the second near-neighbor sphere and we tabulated the following quantities:

$$\begin{aligned} H(0,0), \\ \Delta H_1 = H(0,0) - H(1,0), \\ \Delta H_2 = H(0,0) - H(0,1), \\ H_r = \sum_{ij} H(i,j)A_{ij}. \end{aligned}$$

The values of ΔH_1 and ΔH_2 were obtained under the assumption that $H(m,n) = H(0,0) - m\Delta H_1 - n\Delta H_2$, which implies the additivity of the effects of the neighboring impurity atoms. The A_{ij} are the relative contributions of the $H(i,j)$ components to the magnetic part of the spectrum and were obtained from the intensity and width of the resonance lines, which were used as fitting parameters. Our definition of H_r is analogous to that currently used in the literature,^{20,21} with A_{ij} in place of p_{ij} , the probability of an ^{57}Fe atom being in the neighboring configuration (i,j) in the alloy. It is reasonable to suppose that A_{ij} is proportional to p_{ij} , so that our values of H_r can be compared with those quoted in the literature. The

TABLE I. Mössbauer parameters from the fitting of the doublets in the ^{119}Sn CEMS spectra for the stainless steel samples treated by RED. Isomer shifts are given relative to SnO_2 .

Annealing temperature (°C)	ΔE_Q (mm/s \pm 0.05)	δ (mm/s \pm 0.08)	Γ (mm/s \pm 0.03)
RT	1.05	1.73	1.00
400	1.23	1.81	1.00
500	1.23	1.81	1.00
600	1.24	1.78	0.95
700	1.21	1.76	0.93
800	1.23	1.72	1.00

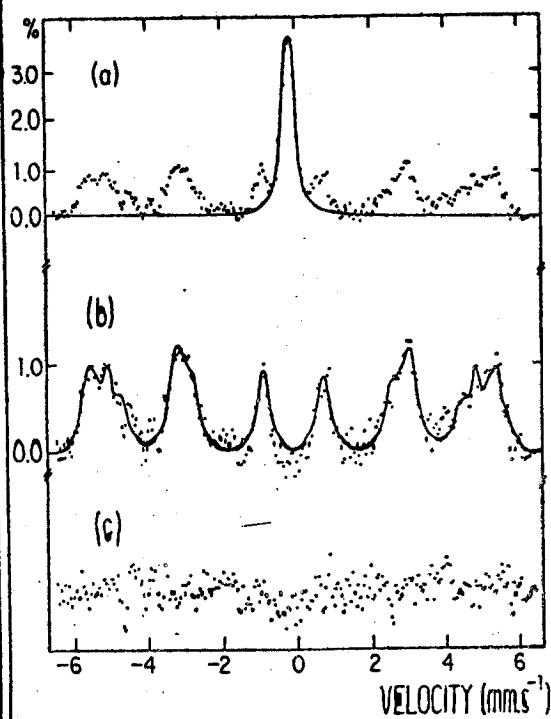


FIG. 4. ^{57}Fe CEMS spectrum for the stainless steel sample treated by RED and annealed in high vacuum at 600 °C: (a) the original experimental spectrum (points) and the best fitting to the stainless steel peak (full line), (b) after subtracting the stainless steel peak from the experimental spectrum (points) and the best fitting to the hyperfine magnetic fields (full line), and (c) after a new subtraction performed on (b) (see text and Table II).

results presented in the upper half of Table II agree very well with those reported for solid solutions of Cr in Fe,^{20,21} where similar values of $H(0,0)$ and H_s were obtained for chromium concentrations of about 10–15 at. %. The contribution of those fields to the whole spectrum increases with the annealing temperature up to above 600 °C, then decreasing and practically disappearing at 800 °C.

In Figs. 3(f) to 3(j) and in the lower half of Table II, we show the corresponding results for the sample directly implanted with Sn^+ ions. The behavior is very similar to the one corresponding to the samples treated by RED, although it was impossible to decide between the two sets of values presented for ΔH_1 and ΔH_2 at 500 and 600 °C. Moreover, the contribution of large magnetic fields to the spectrum seems more significant at 800 °C.

The ^{119}Sn CEMS spectra for the NSOH tool steel sample treated by RED and annealed at various temperatures

are displayed in Fig. 5(a). The parameters from the least-square fittings are given in Table III. The fitting procedure is exemplified in Fig. 5(b). Firstly, a doublet of $\Delta E_Q = 1.46$ mm/s and a magnetic hyperfine field of $H = 34$ kOe indicate the presence of the intermetallic compound $\text{FeSn}^{8,22,23}$; the presence of such a magnetic hyperfine field is much less apparent in the spectrum taken in bulk for a stoichiometric and homogeneous sample at room temperature as shown in Ref. 22. The third component, with $H = 25$ kOe and $\delta = 2.00$, is related to the presence of $\text{FeSn}_2^{8,23-25}$. Finally, broad distributions of large hyperfine magnetic fields are interpreted as solid solutions of tin in iron at concentration around 2.5 at. %.^{8,23,26} Table III shows that the presence of FeSn_2 diminishes with increasing annealing temperature and disappears completely at 500 °C, while the intermetallic FeSn and the solid solution increase their contribution. Annealing at 600 °C results in a very poorly defined spectrum with a small absorption coefficient where only the presence of a very dilute solid solution is apparent. This behavior is again similar to one of the directly implanted samples as described in Ref. 8, with minor differences: the relative contribution of FeSn_2 to the total area of the spectra is smaller, the temperatures at which FeSn_2 and FeSn decompose are lower, and the temperature at which the surface layer starts to loose tin is also lower. Repeated efforts to confirm these observations by ^{57}Fe CEMS measurements both for RED and directly implanted samples were not successful; this is most probably because the proportions of intermetallic phases formed in tool steel were too small to produce enough absorption to distinguish them from the magnetic contributions from the substrate due to its martensitic structure.

III. DISCUSSIONS AND CONCLUSIONS

The thermal evolution of the compounds formed by radiation-enhanced diffusion of tin into carbon and stainless steels can be compared with the phase diagrams for the Fe-Sn, Ni-Sn and Cr-Sn systems.²⁷⁻³² From Refs. 30–32, we know that the Ni_3Sn_2 intermetallic is stable up to 1264 °C. In our stainless steel sample, we observed that Ni_3Sn_2 is still stable at 900 °C, although there is an evident loss of tin from

TABLE II. Parameters obtained from the fitting of the ^{57}Fe CEMS spectra of the stainless steel samples. Figures in parentheses represent alternative possible values.

Sample treatment	Annealing temperature (°C)	$H(0,0)$ (kOe \pm 3)	ΔH_1 (kOe \pm 6)	ΔH_2 (kOe \pm 6)	H_s (kOe \pm 6)
RED	RT	336	34	22	307
	400	340	40	25	307
	500	338	32	24	312
	600	342	33	18	314
	800		not fitted		
Direct Sn^+ implantation	RT		not fitted		
	400	345	36	25	309
	500	345	33(20)	20(13)	314
	600	346	33(23)	23(14)	310
	800		not fitted		

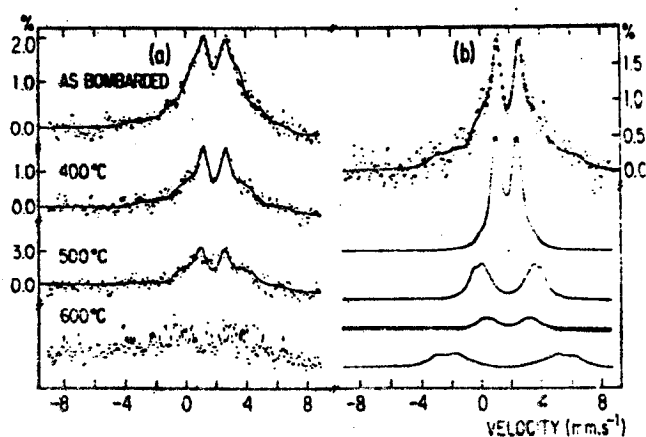


FIG. 5. (a) ^{119}Sn CEMS spectra for the NSOH tool steel sample treated by RED, as bombarded and after annealing in high vacuum at various temperatures, (b) the spectrum after annealing at 400 °C is repeated with the components obtained from the fitting (see text and Table III).

the surface at this temperature. This means that the phase Ni_3Sn_2 formed in the surface layers of the stainless steel substrate by means of RED, starts to decompose at a lower temperature than that quoted in the phase diagram for the Ni-Sn system in bulk.

Exactly the same tendency is shown by the intermetallics FeSn_2 and FeSn . In the Fe-Sn phase diagram we see that FeSn_2 decomposes at 498 °C, giving FeSn and free Sn. Here in our samples we can already observe its incipient decomposition at 400 °C. The FeSn intermetallic, on the other hand, should be stable up to 740 °C, whereas it is seen to start its decomposition around 600 °C in the RED carbon steel sample.

This behavior can be understood if we consider that we are dealing here with nonstoichiometric, heavily damaged, nonbinary systems. Moreover, as it has been reported by several authors,^{33,34} the precipitates formed during ion bombardment are usually very finely dispersed, with grain sizes ranging between 20 and 200 Å. The fine dispersion of the intermetallic precipitates appears to be the reason for its ear-

TABLE III. Mössbauer parameters from the fitting of the ^{119}Sn CEMS spectra for the carbon steel samples treated by RED. Isomer shifts are given with respect to SnO_2 . Figures in parentheses represent the error in the last significant figure.

Annealing temperature (°C)	H (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Relative area (%)	Phase
RT	...	1.48(4)	1.88(3)	0.85	42	FeSn
	35(3)	...	1.98(3)	0.86	26	
	25(2)	...	2.00(2)	0.84	15	FeSn ₂
	71(4)	...	1.68(8)	1.30	17	FeSn
400	...	1.46(3)	1.95(2)	0.83	47	FeSn
	34(3)	...	1.98(3)	0.84	28	
	25(2)	...	2.00(2)	0.84	4	FeSn ₂
	68(4)	...	1.82(6)	1.30	21	FeSn
500	...	1.53(3)	1.86(2)	0.90	46	FeSn
	35(3)	...	2.00(3)	0.84	31	
	71(3)	...	1.44(4)	1.30	23	FeSn
600	Not fitted

lier decomposition. Previous work with carbonitride precipitates formed by N^+ implantation into steels has widely confirmed this interpretation.³⁵ Another possible cause for the dissolution of the intermetallic phases, at temperatures lower than those quoted in the respective phase diagrams, is the depletion in the Sn concentration that we observe in the CEMS spectra as the annealing temperature is increased. We comment on this effect also below in connection with the discussion of the Fe-Cr solid solutions.

With these peculiarities in mind, we can say that the phase decomposition schemes obtained in the present work essentially confirm the phase diagrams for Fe-Sn and Ni-Sn intermetallics, thus supporting the given interpretations for the CEMS spectra of the various samples here analyzed.

Another comparison can be established between the present results and those obtained in our previous work⁸ from direct implantation of Sn^+ ions. There is a great similarity in the CEMS spectra, both for ^{119}Sn and ^{57}Fe , measured for the stainless steel samples treated by direct implantation and RED. This can be clearly seen when one compares Fig. 2 and Table I of the present work with Fig. 4 and Table II from Ref. 8 (^{119}Sn data), as well as the left half with the right half of Fig. 3, and the upper half with the lower half of Table II (^{57}Fe data).

One comment is necessary concerning the solid solution of Cr in Fe as observed by ^{57}Fe CEMS in stainless steel. There is an appreciable uncertainty in the determination of the parameters quoted in Table II and some of the magnetic components in each spectrum could perhaps have a different interpretation; especially in the cases of the implanted samples annealed at 500 and 600 °C, the alternative values of 20 and 13 kOe found for ΔH_1 and ΔH_2 , respectively, would be in accordance with those reported in Ref. 26 for FeSn solid solutions. We have identified all the magnetic contributions in the ^{57}Fe spectra for stainless steel as due to FeCr solid solutions based on thermal decomposition arguments: the ^{119}Sn spectra show that the surface layers of the samples are being cleaned up of Fe-Sn intermetallics as the annealing temperature increases, while the ^{57}Fe spectra show increasing contributions of the components ascribed to the FeCr solid solution. We conclude then that Ni is being progressively precipitated in the form of the Ni_3Sn_2 compound, leaving the remaining Fe and Cr atoms from the original stainless steel composition free to form the FeCr substitutional solid solution. The annealing at even higher temperatures (800 °C and above) confirms this picture, since the loss of Sn from the surface, following the precocious decomposition of Ni_3Sn_2 , releases again the Ni atoms to rebuild the paramagnetic structure of stainless steel. It is known that the presence of Ni stabilizes stainless steel in its austenitic character, reflected in the ^{57}Fe CEMS spectrum by the single central line (see Figs. 3 and 4).

In the case of high-carbon steel samples, we notice the same pronounced similarity between the intermetallic phases formed through direct Sn^+ implantation and radiation-enhanced diffusion of tin. This is revealed by comparing Fig. 5 and Table III of the present work with Fig. 3 and Table II of Ref. 8. There are, however, minor differences between the relative proportions and decomposition tem-

peratures for the FeSn₂ and FeSn intermetallics that could perhaps be investigated in further detail.

The overall similarity in the surface composition of the Sn⁺ ion implanted samples and those radiation enhanced diffused with tin indicates that the same beneficial effects on the tribological and high-temperature oxidation behavior of metallic components can be accomplished by RED as well as by direct implantation. Indeed, not only the direct implantation of Sn⁺ ions into iron, titanium, carbon, and stainless steel has shown to reduce drastically the wear rate of these materials,¹⁻⁵ but also RED of tin proved to be equally beneficial.^{36,37} It is interesting at this point to compare our results on stainless steel to those reported by Calliari *et al.*¹⁹; those authors obtained Ni₃Sn and Ni₃Sn₂ by ion beam mixing a tin film deposited on a Ni substrate and verified that this treatment substantially increases the tarnishing resistance of nickel. Moreover, in a recent observation of the high-temperature oxidation properties of carbon steel implanted with Sn⁺ and radiation-enhanced diffused with tin, we observed that both methods are very effective in reducing the oxidation rate. All these facts support the idea that second phase precipitates such as FeSn₂, FeSn, and Ni₃Sn₂ play an important role on the improvement of the surface mechanical, tribological, and high-temperature properties of metal and steels treated by ionic bombardment.

ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to our colleagues F. C. Zawislak, P. J. Viccaro, W. H. Schreiner, and C. A. dos Santos for the careful reading of the manuscript. This work was supported in part by Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), Coordenação do Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior (CAPES) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brasil.

- ¹I. J. R. Baumvol, R. E. J. Watkins, G. Longworth, and G. Dearnaley, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **54**, 201 (1980).
- ²R. E. S. Watkins, AERE-Harwell, Internal Report (1980).
- ³I. J. R. Baumvol, G. Longworth, L. W. Becker, and R. E. J. Watkins, *Hyperf. Interac.* **10**, 1123 (1981).
- ⁴I. J. R. Baumvol, *J. Appl. Phys.* **52**, 4583 (1981).
- ⁵E. B. Hale, M. M. Muehlemann, W. Baker, and R. A. Kosher, in "Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Surface Engineering," Preliminary copy, Les Arcs, France (1983).
- ⁶Z. Eliezer, B. Z. Weiss, M. Ron, and S. Nativ, *J. Appl. Phys.* **44**, 419 (1973).

- ⁷H. Leidheiser, Jr., *The Corrosion of Copper, Tin and Their Alloys* (Wiley, New York, 1971).
- ⁸P. H. Dionisio, B. A. S. de Barros, Jr., and I. J. R. Baumvol, *J. Appl. Phys.* **55**, 4219 (1984).
- ⁹A. Galerie and G. Dearnaley, *Nucl. Instrum. Methods* **209/210**, 823 (1983).
- ¹⁰J. P. Gaillard, in "Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Surface Engineering," Preliminary copy, Les Arcs, France (1983).
- ¹¹G. J. Dienes and A. C. Damask, *J. Appl. Phys.* **29**, 1713 (1958).
- ¹²R. L. Minear, D. G. Nelson, and J. F. Gibbons, *J. Appl. Phys.* **43**, 3468 (1972).
- ¹³S. M. Myers, D. E. Amos, and D. K. Brice, *J. Appl. Phys.* **47**, 1812 (1976).
- ¹⁴M. J. Tricker, in "Mössbauer Spectroscopy and Its Chemical Applications," edited by J. G. Stevens and G. K. Shenoy, *Adv. Chem. Ser.* **194**, 63 (1981).
- ¹⁵G. Longworth and R. Atkinson, in "Mössbauer Spectroscopy and Its Chemical Applications," edited by J. G. Stevens and G. K. Shenoy, *Adv. Chem. Ser.* **194**, 101 (1981).
- ¹⁶G. P. Huffman and F. E. Huggins, in "Mössbauer Spectroscopy and Its Chemical Applications," edited by J. G. Stevens and G. K. Shenoy, *Adv. Chem. Ser.* **194**, 265 (1981).
- ¹⁷H. Z. Dokuzogus, L. H. Bowen, and H. H. Stadelmaier, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 1565 (1970).
- ¹⁸J. Silver, C. A. Mackay, and J. D. Donaldson, *J. Mater. Sci.* **11**, 836 (1976).
- ¹⁹L. Calliari, L. M. Gratton, L. Guzman, G. Principi, and C. Tosello, presented at the Symposium on Ion Implantation and Ion Beam Processing of Materials, Annual Meeting of the MRS, Boston, 1983.
- ²⁰S. M. Dubiel, J. Żukrowski, J. Korecki, and K. Krop, *Acta Phys. Pol.* **A47**, 199 (1975).
- ²¹S. M. Dubiel, *Acta Phys. Pol.* **A49**, 619 (1976).
- ²²C. Djéga-Mariadassou, P. Lecocq, G. Trumphy, J. Träff, and P. Østergaard, *Nuovo Cimento*, **XLVI B**, 35 (1966).
- ²³G. Trumphy, E. Both, C. Djéga-Mariadassou, and P. Lecocq, *Phys. Rev. B* **2**, 3477 (1970).
- ²⁴V. I. Nikolaiev, Yu. I. Shcherbina, and S. S. Yakimov, *J. Exp. Theoret. Phys. (USSR)* **45**, 1277 (1963).
- ²⁵G. P. Huffman and G. R. Dunmyre, *J. Electrochem. Soc.* **125**, 1652 (1978).
- ²⁶I. Vincze and A. T. Aldred, *Phys. Rev. B* **9**, 3845 (1974).
- ²⁷C. A. Edwards and A. Preece, *J. Iron Steel Instrum.* **124**, 41 (1931).
- ²⁸W. F. Ehret and A. F. Westgren, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 1339 (1933).
- ²⁹W. D. Jones and W. E. Hoare, *J. Iron Steel Instrum.* **129**, 273 (1934).
- ³⁰M. Hausen, *Constitution of Binary Alloys* (McGraw-Hill, New York, 1958).
- ³¹R. P. Elliot, *Constitution of Binary Alloys*, 1st Supplement (McGraw-Hill, New York, 1965).
- ³²F. A. Shunk, *Constitution of Binary Alloys*, 2nd Supplement (McGraw-Hill, New York, 1969).
- ³³H. Herman, *Nucl. Instrum. Methods* **182/183**, 887 (1981).
- ³⁴C. A. dos Santos, B. A. S. de Barros, Jr., J. P. de Souza, and I. J. R. Baumvol, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 237 (1982).
- ³⁵C. A. dos Santos, M. Behar, and I. J. R. Baumvol, *J. Phys. D* **17**, 551 (1984).
- ³⁶I. J. R. Baumvol, *Phys. Status Solidi A* **67**, 287 (1981).
- ³⁷L. Guzman and I. Scotoni, in "Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Surface Engineering," Preliminary copy, Les Arcs, France (1983).

VII.4 - Discussão

Observemos, inicialmente, a consistência entre os resultados obtidos por CEMS do ^{57}Fe e do ^{119}Sn . No caso da implantação direta, os espectros do ^{119}Sn mostram uma redução na contribuição de fases Fe-Sn e um concomitante aumento na proporção de compostos Ni-Sn, à medida que se eleva a temperatura de recozimento até 600 °C; enquanto isto, os espectros do ^{57}Fe evidenciam o progressivo aumento na contribuição dos componentes interpretadas como solução sólida Fe Cr. Concluímos, então, que o Ni, presente na composição original do aço inoxidável, vai sendo progressivamente incorporado pelo estanho, deixando o Fe e o Cr livres para formar a fase Fe Cr. Já no caso das amostras tratadas por RED, os espectros do ^{119}Sn mostram que, desde logo após o bombardeamento, todo o estanho contido na superfície encontra-se sob a forma de Ni_3Sn_2 . Consistentemente, os espectros do ^{57}Fe mostram desde logo a presença bem definida da fase Fe Cr, sendo que sua contribuição para a área total do espectro mantém-se praticamente inalterada após os recozimentos a 400 °C e 500 °C. Após o recozimento a 600°C, no entanto, ocorre um inesperado aumento na contribuição da fase Fe Cr, sem uma correspondente alteração significativa no espectro do ^{119}Sn . Uma possível explicação para este fato é a seguinte: durante o processo de bombardeamento, por haver-se dado de forma um tanto brusca a agregação do Ni ao Sn, pode haver ocorrido precipitação de parte do Cr remanescente; 600°C seria, então, uma temperatura suficientemente elevada

para que tais precipitados se desfizessem, diluindo-se o Cr na matriz do Fe e explicando-se assim o crescimento da fase Fe Cr. O recozimento a 700 °C de amostras tratadas por qualquer dos dois processos coloca todo o estanho disponível sob a forma de $Ni_3 Sn_2$. O tratamento a temperaturas ainda mais elevadas provoca a decomposição do $Ni_3 Sn_2$ e a fuga do Sn das superfícies tratadas, deixando-se novamente os átomos de Ni livres para a reconstituição da estrutura paramagnética do aço inoxidável.

Existem, portanto, similaridades e diferenças nos resultados obtidos mediante o tratamento das amostras por II ou por RED. A principal similaridade consiste no fato de que ambos os processos produzem compostos Ni-Sn e a formação de solução sólida Fe Cr. A principal diferença é que, enquanto nas amostras tratadas por RED todo o estanho introduzido no aço precipita-se de imediato sob a forma de $Ni_3 Sn_2$, as amostras tratadas por II passam por uma evolução, apresentando de início fases compostas de Fe e Sn e só atingindo uma composição idêntica após o recozimento a 700 °C.

Deve-se ressaltar novamente a tendência de os compostos intermetálicos presentes no sistema sofrerem decomposição precoce. De acordo com o diagrama de fases do sistema Ni - Sn, o $Ni_3 Sn_2$ é estável até 1264 °C; em nossas amostras, contudo, sua presença já não é mais sensível após aquecimento a 900 °C. O mesmo ocorre com o $Fe Sn_2$, que é estável até 498°C,

mas que aparece nas amostras implantadas sob a forma de finísimos grãos superparamagnéticos que se decompõem já a 400 °C. As fases não-estequiométricas designadas por Fe Sn_χ parecem sofrer decomposição a uma temperatura intermediária entre o FeSn_2 e o Fe Sn , isto é, entre 498 °C e 740 °C.

VIII - CONCLUSÕES GERAIS E DISCUSSÃO FINAL

Apresentaremos a seguir, com base nas conclusões específicas contidas ao final dos três últimos capítulos, uma comparação entre os resultados obtidos para os diversos materiais estudados, quando submetidos a cada um dos tratamentos adotados. Apresentaremos também uma discussão geral do trabalho realizado, e concluiremos por demonstrar que os resultados obtidos podem ser correlacionados com os estudos de propriedades tribológicas e de oxidação térmica dos materiais em questão.

VIII.1 - Conclusões gerais

VIII.1a - Composição e morfologia das superfícies tratadas

Um dos resultados mais positivos deste trabalho foi o reconhecimento da presença, nas superfícies das amostras, de fases intermetálicas não-usuais, diferentes das convencionalmente obtidas sob condições de equilíbrio termodinâmico. No ferro puro tratado por RED, tais fases foram descritas como de com

posição FeSn_x ($1 < x < 2$), apresentando-se como uma espécie de solução sólida de concentração muito diversa das permitidas para as soluções sólidas regulares, o que indica uma estrutura cristalina fortemente danificada ou mesmo inexistente, configurando-se assim uma fase com pelo menos um alto grau de amorfização. No aço ferramenta tratado tanto por II como por RED, e no aço inoxidável diretamente implantado, observaram-se fases semelhantes, as quais provavelmente agregam em sua composição átomos de C ou Cr e Ni, conforme o caso. Nas amostras de ferro puro tratadas por II há também evidências da presença de tais fases, embora mais pobres em estanho.

Por outro lado, observa-se uma tendência para a formação, por RED, de uma proporção maior de fases de equilíbrio. Assim, no ferro puro e no aço-ferramenta verificamos a presença de precipitados de FeSn e FeSn_2 apenas nas amostras tratadas por RED. No aço inoxidável, verifica-se a presença de Ni_3Sn na amostra tratada por II, porém na amostra tratada por RED todo o estanho presente encontra-se sob a forma de precipitados de Ni_3Sn_2 .

Existem, assim, semelhanças e diferenças entre os resultados obtidos por II e RED. O aço-ferramenta foi o material que apresentou a maior semelhança, com a presença de fases amorfas $\text{FeSn}_x(\text{C}_y)$ em ambos os tipos de amostras, consistindo a diferença na já mencionada precipitação de compostos nas amostras tratadas por RED. No aço inoxidável, a semelhança re-

side na segregação do Sn pelo Ni e na formação das soluções sólidas Fe Cr por ambos os tratamentos, consistindo a diferença novamente na pronunciada precipitação de Ni_3Sn_2 por RED. Já no ferro puro, as diferenças são mais acentuadas: nas amostras tratadas por RED, temos precipitados de intermetálicos imer sos em uma fase amorfa rica em estanho; nas amostras tratadas por II, temos também fases amorfas, porém mais pobres em estanho e coexistindo com uma proporção considerável de soluções sólidas regulares de Sn em Fe.

VIII.1b - Estudos de evolução térmica

Os estudos de evolução térmica mostram a progressiva decomposição das fases de não-equilíbrio e a concomitante precipitação de fases de equilíbrio. No ferro puro tratado por II, a já referida fase amorfa menos rica em estanho decompõe-se a 420 °C, restando na superfície uma solução sólida regular de concentração em torno de 6 at.% de Sn e precipitados de compostos estequiométricos. Já as fases amorfas mais ricas em estanho desaparecem entre 420 °C e 500 °C no ferro puro tratado por RED e entre 500 °C e 600 °C nos aços.

Outra constatação interessante é a decomposição precoce de todas as fases de equilíbrio observadas ao longo do estudo. Tanto aquelas cuja presença foi identificada já nas amostras recém-tratadas como as que se formaram pela decomposição das fases de não-equilíbrio durante os tratamentos térmicos, invariavelmente sofreram decomposição a temperaturas in-

feriores às prescritas nos correspondentes diagramas de fase. Este tem sido um comportamento geral observado em vários sistemas, e tem sido explicado como um efeito combinado da difusividade e da solubilidade das impurezas no substrato [52]. Assim, o aquecimento das amostras provoca a difusão do estanho para fora da região implantada, deixando os grãos de precipitados em contato com um ambiente pobre em estanho. O pronunciado gradiente de concentração assim estabelecido nos contornos de grão favorece a sua decomposição, que ocorre então a temperaturas inferiores às observadas para amostras homogêneas dos mesmos compostos.

Devemos ressaltar o comportamento peculiar apresentado pelo ferro puro. Independentemente do tratamento sofrido, todas as amostras revelaram, mediante recozimento a 500-550°C, a predominância de uma única e inusitada fase, interpretada como estanho segregado nos contornos de grão do substrato.

VIII.2 - Discussão dos resultados

Os resultados obtidos no presente trabalho devem ser olhados sob dois aspectos: sua generalidade e sua validade. No que diz respeito à generalidade, devemos notar que nossas conclusões referem-se apenas aos sistemas e às condições particulares adotadas. Já sua validade está condicionada pela adequação dos métodos de análise utilizados.

Para tornar mais concreta a discussão sobre a generalidade, tomemos como exemplo a observação de que se obteve por RED uma proporção maior de fases de equilíbrio. Poderíamos interpretá-la de três maneiras:

(i) Como uma consequência de se atingirem concentrações maiores de estanho por RED do que por II, criando-se assim condições para a precipitação de compostos.

(ii) Como uma característica intrínseca do processo. Com efeito, conforme vimos no Cap. III, a afinidade química do par filme/substrato é o principal fator que controla a mixagem por bombardeamento iônico (IBM), enquanto que a introdução de íons por II se dá independentemente de tal afinidade.

(iii) Como própria da faixa de temperatura em que se trabalhou. Para amostras tratadas sob temperaturas significativamente diferentes, talvez se obtivessem composições e morfologias diferentes das aqui observadas.

O esclarecimento desses aspectos demandaria um estudo sistemático, com a obtenção de perfis de concentração equivalentes por tratamentos diferentes, com a variação controlada da temperatura dos substratos durante os tratamentos, talvez com o estudo de uma variedade maior de materiais. Só assim poderíamos ao mesmo tempo estabelecer a generalidade das observações feitas, bem como compreender melhor os fenômenos bási-

cos envolvidos.

Passemos à discussão dos métodos de análise. A técnica de RBS, conforme se vê dos espectros mostrados no Cap. V, oferece quase nenhuma informação sobre a morfologia das superfícies estudadas. Como os sub-espectros de energia das partículas α espalhadas por átomos de estanho e ferro encontram-se superpostos, o que se obtém são perfis de concentração média, com algumas informações sobre a eficiência do processo de mixagem e sobre o comportamento do estanho durante os tratamentos térmicos. Quanto à análise por CEMS, como alguns espectros admitem mais de uma interpretação, pode-se colocar em dúvida a validade das conclusões obtidas. Mas a técnica teve o mérito de pôr em evidência a presença de fases inteiramente novas, diferentes das que se podem obter convencionalmente sob condições de equilíbrio termodinâmico. Consideramos satisfatória a caracterização das fases amorfas presentes nas amostras de ferro tratado por RED, bem como a identificação de sua presença também nos aços. A validade destas conclusões pode ser argüida com base nos quatro aspectos seguintes:

(i) a consistência entre esta interpretação e os resultados obtidos por outras técnicas, conforme relatos de outros autores, no caso do ferro puro tratado por RED;

(ii) a similaridade entre os espectros para o ferro puro tratado por RED, para o aço-ferramenta tratado por

II e RED e para o aço inoxidável tratado por II.

(iii) o fato de que a temperatura em que ocorre a dissociação das fases interpretadas como amorfas é semelhante em todos os casos em que elas se manifestam.

(iv) a unidade e a consistência do quadro geral interpretativo obtido.

Queremos ressaltar ainda a consistência de nossos resultados com outras informações existentes na literatura. No caso do ferro puro, a formação de fases amorfas por RED está de acordo com uma série de regras empíricas baseadas no estudo de uma grande variedade de sistemas [10] (ver Cap. V). Já a formação de fases amorfas por II pode ser interpretada com base em regras empíricas existentes para o caso de bombardeamento de ligas e compostos intermetálicos [10,56,102]. Com efeito, a partir de uma certa dose, a continuidade do processo de implantação equivale a bombardear-se uma liga previamente formada; de acordo com as mencionadas regras, Sn e Fe oferecem condições para a obtenção de fases amorfas (ver Cap. V). Já no caso do aço-ferramenta, a presença marcante de fases amorfas está de acordo com observações de que a presença de C facilita a amorfização do ferro mediante implantação de outros metais, como, por exemplo, o titânio [103]. No aço inoxidável a tendência para a formação preferencial de fases de equilíbrio está de acordo com as observações feitas em materiais conven-

cionais de que a presença de Ni modifica os mecanismos de atuação do Sn, em virtude da precipitação de compostos como o Ni_3Sn_2 (ver Cap. II).

VIII.3 - Conexão com os estudos tribológicos e de oxidação

Embora não faça parte dos objetivos específicos deste trabalho interpretar as propriedades tribológicas e o comportamento frente à oxidação do ferro e dos aços, cabe aqui um ensaio neste sentido, com o fim de ilustrar a utilidade das informações obtidas sobre esses sistemas.

Iniciando pelas propriedades tribológicas do ferro puro, lembremos que os efeitos da presença de estanho sobre as propriedades extensivas ("bulk properties") deste material têm sido explicados pela segregação intergranular desse elemento. Em nossas amostras, vimos que este tipo de segregação é muito favorecido tanto por II como por RED, a ponto de todo o estanho contido nas amostras aparecer sob esta forma após o recozimento a cerca de 500 °C. Como nos processos tribológicos as superfícies podem atingir temperaturas desta ordem, uma possível explicação para a melhoria de desempenho é a formação de uma camada superficial cuja dureza é aumentada pela presença de estanho intergranular. No caso das amostras tratadas por RED, pode haver ainda um efeito de endurecimento da superfície devido à precipitação de compostos intermetálicos ("pre

cipitation hardening"). Outra contribuição significativa pode provir da existência de fases amorfas nas superfícies tratadas; como se sabe, ligas metálicas amorfas costumam apresentar propriedades mecânicas, como dureza e resistência ao desgaste, significativamente melhores do que as dos metais na forma cristalina usual [104]. Evidentemente, não estão excluídas outras hipóteses levantadas por vários autores (ver Cap. I), como os efeitos da redução na taxa de oxidação sobre os processos de desgaste oxidativo e a ação do SnO_2 como lubrificante sólido.

No que diz respeito às reduções observadas na taxa de oxidação do ferro puro, os mesmos fatores acima apontados podem haver influenciado o processo. Nas temperaturas relativamente baixas em que os estudos foram realizados, o desenvolvimento das camadas de óxido processa-se preferencialmente por difusão intergranular ("grain-boundary diffusion") e não intrarreticular ("lattice diffusion") de cátions. Mas, se os contornos de grão estiverem ocupados por átomos de Sn aí segregados, os caminhos para a difusão estarão bloqueados. Por outro lado, embora não haja estudos sobre o comportamento de metais amorfos frente à oxidação térmica (mesmo porque tais fases costumam ser termicamente instáveis), é razoável supor-se que, à semelhança do que ocorre com sua resistência à corrosão [104,105], sua resistência à oxidação seja também muito maior do que a dos metais normais. Como em nossas amostras verificamos a presença de fases amorfas até cerca de 500 °C, é possível que a redução na taxa de oxidação esteja relacionada com a presença

de tais fases. Mas a formação de pequenos precipitados de compostos intermetálicos, na medida em que aumenta a densidade de contornos de grão, deve desfavorecer a resistência à oxidação; isto pode explicar a pequena desvantagem observada no caso das amostras tratadas por RED.

No que diz respeito ao aço-ferramenta, as mesmas considerações se aplicam. No entanto, tal material apresenta um comportamento peculiar quando submetido à oxidação térmica (Ref. 4, Apêndice II): os óxidos crescem sob a forma de precipitados finíssimos, superparamagnéticos. Esta característica morfológica dos óxidos provavelmente é responsável por sua enorme aderência ao substrato, conforme foi observado, e esta que, por sua vez, relacionar-se-á com a resistência ao desgaste do material. Pois bem, esta característica peculiar dos óxidos desenvolvidos sobre o aço-ferramenta pode estar relacionada com a significativa presença de fases amorfas em sua superfície, na medida em que tais fases não oferecem grãos sobre os quais possa crescer epitaxialmente o óxido.

Já o aço inoxidável apresenta um comportamento surpreendente. Embora haja poucos dados sobre suas propriedades tribológicas quando tratado com estanho por II ou RED, sabe-se que são muito melhores do que as do aço não-tratado. No entanto, sua resistência à oxidação diminui, sendo esta redução mais pronunciada para as amostras tratadas por RED [29]. Ora, viu-se que é justamente no aço inoxidável que ocorre a maior precipitação de intermetálicos, em virtude da fácil liga

ção do Sn ao Ni. O que se pode de imediato pensar é que a precipitação de compostos como Ni_3Sn e Ni_3Sn_2 melhora as propriedades tribológicas, endurecendo a superfície ("precipitation hardening"), mas aumenta os caminhos rápidos para a difusão de cátions, pois aumenta a densidade de contornos de grão, favorecendo assim a oxidação do material. Note-se que estes resultados podem ser perfeitamente confrontados com os estudos antes relatados sobre tratamentos convencionais de aços inoxidáveis com estanho: nas ligas Invar, observou-se o efeito de endurecimento por precipitação do Ni_3Sn_2 , enquanto que propriedades que dependem da segregação intergranular do Sn foram favorecidas em aços Fe-Cr mas não em aços Fe-Cr-Ni (ver Cap. II).

BIBLIOGRAFIA

1. DIONISIO, P. H.; BARROS Jr., B. A. S. de; BAUMVOL, I. J. R. J. Appl. Phys., 55:4219, 1984.
2. _____. J. Appl. Phys., 58:773, 1985.
3. DIONISIO, P. H.; SCHERER, C.; TEIXEIRA, S. R.; BAUMVOL, I. J. R. Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res.
4. DIONISIO, P. H. & BAUMVOL, I. J. R. A ser publicado em Phys. Status Solidi a.
5. SCHERER, C.; TEIXEIRA, S. R.; BAUMVOL, I. J. R. A ser publicado.
6. THWAITES, C. J. & CHATTERJEE, S. K. J. Iron Steel Inst., 210:581, 1972.
7. SANTOS, C. A. dos. Composição superficial e propriedades mecânicas e tribológicas de aço-carbono implantados com nitrogênio. Porto Alegre, Curso de Pós-Graduação em Física da UFRGS, 1984. Tese.
8. BAUMVOL, I. J. R. In: ZIEGLER, J. F. ed. Ion implantation science and technology. New York, Academic Press, 1984. p. 261-310.
9. DEARNALEY, G. In: RYSSEL, H. & GLAWISCHING, H. eds. Ion implantation: equipment and techniques. Berlin, Springer-Verlag, 1983. p.332.
10. FOLLSTAEDT, D. M. Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res. B, 7/8:11, 1985.

11. JOHNSON, W. L.; CHENG, Y. T.; Van ROSSUM, M.; NICOLET, M-A. Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res. B., 7/8:657, 1985.
12. BRAITHWAITE, E. R. Solid lubricants and surfaces. Oxford, Pergamon Press, 1964.
13. DOWNSON, D. History of tribology. London, Longman, 1979.
14. HARTLEY, N. E. W.; DEARNALEY, G.; TURNER, J.F. In: CROWDER, B. L. ed. Proc. Int. Conf. on Ion Implantation in Semiconductors and other Materials. New York, Plenum Press, 1973. p. 423.
15. HARTLEY, N. E. W.; SWINDLEHURST, W. E.; DEARNALEY, G; TURNER, J. F. J. Mater. Sci., 8:900, 1983.
16. BARROS Jr., B. A. S. de Oxidação em alta temperatura de aços: influência da implantação iônica e difusão auxiliada por radiação. Porto Alegre, Curso de Pós-Graduação em Física da UFRGS, 1984. Dissert. maestr. Física.
17. Lo RUSSO, S.; MAZZOLDI, P.; SCOTTONI, I.; TIVERON, B.; TOSELLO, C.; WOLF, G.; ZHANG, G. L. Wear behaviour of steel after ion implantation. In: Atti VII Congresso Nazionale sulla Scienza e Tecnologia del Vuoto. Bressanone, Itália, 1981. p. 273-8.
18. BAUMVOL, I. J. R.; WATKINS, R. E. J.; LONGWORTH, G; DEARNALEY, G. Inst. Phys. Conf. Ser., 54:201, 1980.
19. BAUMVOL, I. J. R.; LONGWORTH, G.; BECKER, L.W.; WATKINS, R. E. J. Hyperfine Interactions, 10:1123, 1981.
20. BAUMVOL, I. J. R. Phys. Status Solidi a, 67:287, 1981.
21. GUZMAN, L. & SCOTTONI, I. Ion mixing in the Ag-Ni and Fe-Sn Systems, In: KOSSOWSKI, R & SINGHAL, S. C. eds. Proc. of the NATO advanced study institute on surface engineering, Les Arcs, France, 1983. Leiden, Martinus Nijhoff, 1984.

22. HALE, E. B.; MUEHLEMANN, M. M.; BAKER, W.; KOSHER, R. A. Parameter induced changes in the wear behaviour of ion implanted steel under heavy loading. In: KOSSOWSKI, R. & SINGHAL, S. C. eds. Proc. of the NATO advanced study institute on surface engineering, Les Arcs, France, 1983. Leiden, Martinus Nijhoff, 1984.
23. HARTLEY, N. E. W. & HIRVONEN, J. K. Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res., 209/210:933, 1983.
24. BÉNARD, J. L'Oxidation des métaux. Paris, Gauthier Villars, 1962.
25. HAUFFE, K. Oxidation of metals. New York, John Wiley, 1965.
26. KOFSTAD, P. High temperature oxidation of metals. New York, John Wiley, 1966.
27. BAUMVOL, I. J. R. J. Appl. Phys. 52:4583, 1981.
28. GIACOMOZZI, F.; GUZMAN, L.; MOLINARI, A.; TOMASI, A.; VOLTOLINI, E.; GRATTON, L.M. Mater Sci. Eng., 69:341, 1985.
29. DIONISIO, P. H. & BAUMVOL, I. J. R. A ser publicado.
30. HAUSEN, M. Constitution of binary alloys. New York, McGraw-Hill, 1958.
31. ELLIOT, R. P. Constitution of binary alloys. New York, McGraw-Hill, 1965. Suppl. 1.
32. SHUNK, F. A. Constitution of binary alloys. New York, McGraw-Hill, 1972. Suppl. 2.
33. TREHEUX, D.; GUIRALDENQ, P; POYET, P. Met. et Corr., 559:102, 1972.
34. van BECK, J. A.; STOLK, S. A.; van LOO, F. J. J. Z. Metallkd., 73:439, 1982.
35. PEARSON, W. B. A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys. Oxford, Pergamon Press, 1967. v. 2.

36. BIBER, H. E. J. Electrochem. Soc., 113:362, 1966.
37. LEIDHEISER, H. The corrosion of copper, tin and their alloys. New York, John Wiley, 1971.
38. HONDROS, E. D., J. Phys. Colloq., 36(C-4):117, 1975.
39. MITCHEL, J. R.; POTTER, M. E.; RUDOLPHY, E. C. Trans. Metall. Soc. AIME, 224:686, 1962.
40. ELIEZER, Z.; WEISS, B. Z.; RON, M.; NADIV, S. J. Appl. Phys., 44:419, 1973.
41. DEARNALEY, G.; FREEMAN, J. H.; NELSON, R. S.; STEPHEN, J. Ion implantation. Amsterdam, North-Holland, 1973.
42. SOUZA, J. P. de Implantadores de íons. Porto Alegre, Instituto de Física da UFRGS, 1981. Mimeogr.
43. LINDHARD, J.; SCHARFF, M.; SCHIOTT, H. E. Mat.-Fys. Medd. Dan. Vidensk. Selsk., 33:1, 1963.
44. LINDHARD, J.; NIELSEN, V.; SCHARFF, M. Mat.-Fys. Medd. Dan. Vidensk. Selsk., 36:1, 1968.
45. ZIEGLER, J. F.; BIERSACK, J. P.; LITTMARK, U. The stopping and range of ions in solids. New York, Pergamon Press, 1985.
46. THOMPSON, M. W. Defects and radiation damage in metals. Cambridge, Cambridge University Press, 1969.
47. SIGMUND, P. Phys. Scr., 28:257, 1983.
48. DRIGO, A. V. Physics of ion implantation. In: KOSSOWSKI, R. & SINGHAL, S. C. eds. Proc. of the NATO advanced study institute on surface engineering, (les Arcs, France, 1983). Leiden, Martinus Nijhoff, 1984.
49. ZIEGLER, J. F. In: ZIEGLER, J. F. ed. Ion implantation: science and technology, New York, Academic Press, 1984. p. 51-108.

50. WINTERBON, K.; SIGMUND, P.; SANDERS, J. B. Mat. Fys. Medd. Dan. Vidensk Selsk., 37:1, 1970.
51. FICHTNER, P.F. Comunicação pessoal, 1986.
52. PICRAUX, S. T. Physics of ion implantation. In: KOSSOWSKI, R. & SINGHAL, S. C. eds. Proc. of the NATO advanced study institute on surface engineering, Les Arcs, France, 1983. Leiden, Martinus Nijhoff, 1984.
53. SOOD, D. K. Radiat. Effects, 63:141, 1982.
54. LAM, N. Q. & WIEDERSICH, H. In: PICRAUX, S. T. & CHOYKE, W. J. eds. Metastable materials formation by ion implantation. New York, North Holland, 1982. p. 35.
55. PAVLOV, P. V. Nucl. Instr. and Meth., 209/210:791, 1983.
56. WIEDERSICH, H. Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res. B, 7/8:1, 1985.
57. PAINE, B. M. & AVERBACK, R. S. Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res. B, 7/8:666, 1985.
58. WANG, Z.; LI Yi; ZHANG, J. Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res. B, 13:453, 1986.
59. LAM, N. Q. & ROTHMAN, S. J. Radiat. Eff., 23:53, 1974.
60. MYERS, S. M.; AMOS, D. E.; BRICE, D. K. J. Appl. Phys., 47:1812, 1976.
61. HAYASHI, N. & TAKAHASHI, T. Appl. Phys Lett., 41:1100, 1982.
62. JOHNSON, E.; JOHANSEN, A.; SARHOLT-KRISTENSEN, L.; ROY-POULSEN, H.; CHRISTIANSEN, A. Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res. B, 7/8: 212, 1985.
63. HOHMUTH, K.; RAUSCHENBACH, B.; KOLITSCH, A.; RICHTER, E. Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res., 209/210:249, 1983.
64. KNAPP, J. A.; FOLLSTAEDT, D. M.; DOYLE, B. L.; Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res. B, 7/8:38, 1985.

65. HUNG, L. S. & MAYER, J. W. Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res. B, 7/8:676, 1985.
66. DEARNALAY, G. Radiat Eff., 63:25, 1982.
67. MATTESON, S. & NICOLET, M.-A. In: PICRAUX, S. T. & CHOYKE, W. J. eds. Metastable materials formation by ion implantation. New York, North Holland, 1982. p.3.
68. MATTESON, S. & NICOLET, M.-A. Ann. Rev. Mater. Sci., 13:339, 1983.
69. LAU, S. S.; LIU, B. X.; NICOLET, M.-A. Nucl. Instr. and Meth., 209/210:97, 1983.
70. SIGMUND, P. & GRAS-MARTI, A. Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res., 182/183:25, 1981.
71. LITTMARK, V. Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res. B, 7/8:684, 1985.
72. CHENG, Y-T; Van ROSSUM, M.; NICOLET, M-A.; JOHNSON, W. L. Appl. Phys. Lett., 45:185, 1984.
73. d'HEURLE, F.; BAGLIN, J. E. E.; CLARCK, G. J. Correlation between chemistry and the amount of mixing in bilayers submitted to ion bombardment. Cópia preliminar, 1984.
74. Van ROSSUM, M.; CHENG, Y-T.; NICOLET, M-A.; JOHNSON, W. L. Appl. Phys. Lett., 46:610, 1985.
75. HAFF, P. K. & SWITKWSKI, Z. E. J. Appl. Phys., 48:3383, 1977.
76. COLLINS, R. Factors determining radiation-induced mixing at interfaces. Conf. on Rad. Effects in Insulators, 3. Guildford, 1985.
77. FRAUENFELDER, H. The Mössbauer effect. New York, Benjamin, 1962.
78. WERTHEIM, G. K. Mössbauer effect: principles and applications. New York, Academic Press, 1964.
79. GOLDANSKI, V. I. & HERBER, R. H. eds. Chemical applications of Mössbauer spectroscopy: New York, Academic Press, 1968.

80. GIBB, T. C. Principles of Mössbauer spectroscopy. New York, John Wiley, 1976.
81. GREENWOOD, N. N. Mössbauer spectroscopy. London, Chapman & Hall, 1971.
82. GÜTLICH, P.; LINK, R.; TRAUTWEIN, A. Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry. New York, Springer-Verlag, 1978.
83. KUNRATH, J. I. Métodos físicos em química analítica. Um estudo da aplicação do efeito Mössbauer, termo-gravimetria e difratometria à análise de produtos de termodecomposição. Porto Alegre, Instituto de Física da UFRGS, 1976. Tese. Livre-Docência.
84. CUNHA, J. B. M. da Estudo de interação hiperfina nos compostos $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{CO}_3$ por espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe . Porto Alegre, Curso de Pós-Graduação em Física da UFRGS, 1976. Dissert. maestr. Física.
85. SILVA, M. T. X. Aplicação do efeito Mössbauer à análise de amostras de basalto. Porto Alegre, Curso de Pós-Graduação em Física da UFRGS, 1977. Dissert. maestr. Física.
86. TRICKER, M. J. In: STEVENS, J. G. & SHENOY, G. K. eds. Mössbauer spectroscopy and its chemical applications; Adv. Chem. Ser., 194:63, 1981.
87. BONCHEV, Z. W.; JORDANOV, A.; MINKOVA, A. Nucl. Instrum. & Methods, 70:36, 1969.
88. LONGWORTH, G. & ATKINSON, R. In: STEVENS, J. G. & SHENOY, G. K. eds. Mössbauer spectroscopy and its chemical applications. Adv. Chem. Ser., 194:101, 1981.
89. SAWICKI, J. A. & SAWICKA, B. D. Hyperfine Interactions, 13:199, 1983.
90. FUJITA, F. E. In: GONSER, U. ed. Mössbauer spectroscopy. Berlin, Springer-Verlag, 1975. p.201.

91. LONGWORTH, G. In: Treatise on materials science and technology, New York, Academic Press, 1980. v.19A, p.107.
92. HUFFMAN, G. P. & HUGGINS, F. E. In: STEVENS, J. G. & SHENOY, G. K. eds. Mössbauer spectroscopy and its chemical applications. Adv. Chem. Ser., 194:265, 1981.
93. GONSER, U. Hyperfine Interactions, 13:5, 1983.
94. DJÉGA-MARIADASSOU, C.; LECOCQ, P.; TRUMPY, G.; TRÄFF, J.; STERGAARD, P. Nuovo Cimento B, 48:35, 1966.
95. NIKOLAEV, V. I.; SHCHERBINA, Yu.I.; YAKIMOV, S. S. J. Exp. Theor. Phys., 45:1277, 1963.
96. Le CAËR, G.; MALAMAN, B.; VENTURINI, G.; FRUCHART, D.; ROQUES, B. J. Phys. F, 15:1813, 1985.
97. SILVER, J.; MACKAY, C. A., DONALDSON, J. D. J. Mater. Sci., 11:836, 1976.
98. CHU, W. K.; MAYER, J. M.; NICOLET, M-A. Backscattering spectroscopy. New York, Academic Press, 1978.
99. DUBIEL, S. M. & ZNAMIROVSKI, W. Hyperfine Interactions, 9: 477, 1981.
100. WEYER, G.; PEDERSEN, F. T.; GRANN, H. Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res. B, 7/8:103, 1985.
101. de WAARD, H.; HAFEMEISTER, D. W.; NIESEN, L.; PLEITER, F. Phys. Rev. B, 24(3):1274, 1981.
102. BRIMHALL, J. L.; KISSINGER, H. E.; CHARLOT, L. A. Radiat. eff., 77:237, 1983.
103. FOLLSTAEDT, D. M.; KNAPP, J. A.; PICRAUX, S. T. Appl. Phys. Lett, 37: 330, 1980.
104. GÜNTHERODT, H. -J. In: LÜSCHER, E. & COUFAL, H. eds. Liquid and amorphous metals. Alphen aan den Rijn, Sijthoff & Noordhoff, 1980. p.347-52.

105. ASHWORTH, V.; PROCTER, R. P. M.; GRANT, W. A. In HIRVONEN, J. K. ed. Treatise on material science and technology, vol. 18, Ion Implantation. New York, Academic Press, 1980. p.176.

APÉNDICE - I

Intermetallic phases formed during tin implantation into iron and steels

P. H. Dionisio, B. A. S. de Barros, Jr., and I. J. R. Baumvol

Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 90000 Porto Alegre, RS, Brasil

(Received 20 June 1983; accepted for publication 9 September 1983)

The surface layers of pure iron, high-carbon steel and stainless steel, ion implanted with 1×10^{17} Sn^+ cm^{-2} , have been characterized by means of ^{119}Sn conversion electrons Mössbauer scattering. The intermetallic phases existent in the as-implanted samples are determined, and then the thermal decomposition of these phases are established. The phase transformations observed in the treated surfaces agree reasonably well with the phase diagrams reported in the literature for stoichiometric intermetallic phases formed in bulk.

PACS numbers: 68.20 + t, 61.70.Tm, 64.70.Kb, 76.80. + y, 97.20.Kz

I. INTRODUCTION

In recent years several authors reported modifications of the mechanical and high temperature oxidation properties of iron, steels, titanium, and other metals, caused by ion implantation or ion beam mixing of tin into the surface layers of these materials.¹⁻³

The reductions observed in the wear rate and friction coefficient after treating the metal surface by the two above processes may be due to precipitation hardening, since second phase precipitates such as FeSn_2 and Ni_3Sn_2 which can account for hardening are formed during implantation.

The improved resistance to high temperature oxidation in the case of pure iron implanted with Sn^+ ions was associated with the intermetallic FeSn_2 . This was established in analogy with tinplating, where FeSn_2 acts as a barrier between the active iron substrate and the oxidizing environment, reducing greatly the surface area of the iron that is sacrificially protected by SnO_2 .⁹ Oxidative wear is also influenced by this mechanism.^{1,2}

These introductory remarks emphasize the existence of a large interest on the characterization of the phases formed on the surface of the above mentioned materials when they are implanted with Sn, as well as the relative proportion of these phases and the kind of transformations that they experience when the samples are submitted to temperatures typical of the practical working conditions. Such a knowledge is essential for the understanding of mechanisms responsible for the protective effects that are observed, and also to be able to predict the most promising applications.

In the present paper we report on the determination of intermetallic phases on pure iron, tool (high-carbon, low-chromium) steel and stainless (18/8) steel implanted with Sn^+ ions. The method used to determine the phases formed during implantation and their thermal evolution was the following.

(i) ^{119}Sn conversion electron Mössbauer scattering (CEMS) analysis is performed on the as-implanted surfaces.¹⁰⁻¹² The components used to fit the CEMS spectra are identified by comparison with data on transmission Mössbauer spectroscopy of stoichiometric intermetallic compounds from the literature.

(ii) The samples from (i) are annealed in high vacuum at temperatures in the range 200–900 °C. After every annealing

temperature a CEMS spectrum is recorded. By comparing the new parameters for each component of the fitting with the Mössbauer data from the literature we can establish the phase transformations occurring at the surface of the samples.

(iii) The phase transformation schemes obtained in the present work are then compared with the phase diagrams for the Fe-Sn and also for the Ni-Sn systems (there are no C-Sn nor Cr-Sn intermetallics). This comparison allows in most cases a rather unambiguous determination of the kind of precipitates formed during implantation and their thermal evolution.

II. EXPERIMENTAL RESULTS

Samples of pure iron (99.99%), ground and polished NSOH tool steel (1 C, 0.5 Cr, 1.2 Mn, 0.5 W) and polished 18/8/1 stainless steel (0.15 C, 18 Cr, 8 Ni, 2 Mn) were all electropolished and then implanted with 1×10^{17} $^{119}\text{Sn}^+$ cm^{-2} at 200 keV in the Linttot facility at Harwell. Typical depth profiles for the implanted Sn^+ are given in Ref. 1.

The CEMS data were obtained in a backscattering geometry. A proportional counter in which He-5% CH_4 was allowed to flow was added to a conventional constant acceleration Mössbauer spectrometer. In this experimental setup the samples are placed inside the detector and all the conversion electrons with energies below 20 keV are collected on a tungsten wire. Further experimental details as well as the data reduction and analysis procedures can be obtained in Refs. 10 and 11. The Mössbauer source used was $^{119\text{m}}\text{Sn}$ in BaSnO_3 . All the isomer shifts are quoted with respect to this source.

In Fig. 1 we show our CEMS spectra for the as-implanted samples. The lines through the data points are least-square fits to the experimental points. The subspectra composing the fitting for each experimental curve are also indicated. In Table I we give the parameters obtained from the fittings, and also the Mössbauer parameters for the corresponding phases as given in the literature. Intermetallic compound precipitates can in principle be identified by comparing the parameters from the present work (corresponding to nonstoichiometric, heavily damaged systems) with the

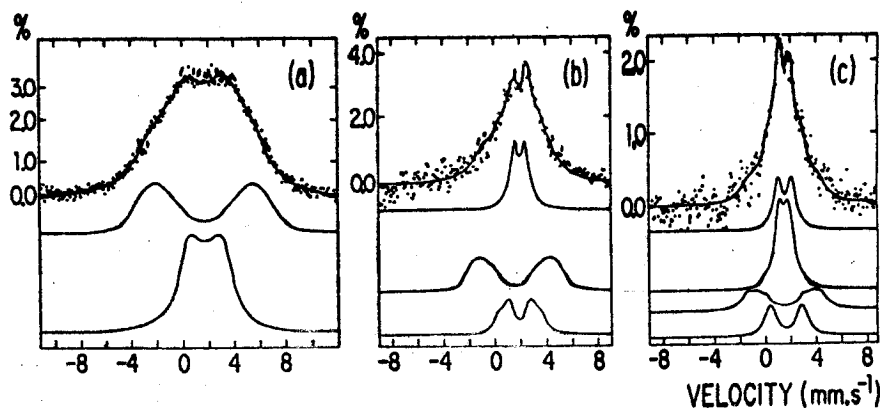


FIG. 1. ^{119}Sn CEMS spectra for the pure iron (a), tool steel (b), and stainless steel (c) samples, as-implanted with $1 \times 10^{17} \text{ Sn}^+ \text{ cm}^{-2}$ at 200 keV. The full lines accompanying the experimental points are least-squares fittings, and the subpeaks composing the fittings are shown below each spectrum. The source was $^{119\text{m}}\text{Sn}$ in BaSnO_3 (see text and Table I).

data for stoichiometric usually single phase systems that have been investigated by transmission Mössbauer spectroscopy by other authors.

For pure iron [Fig. 1(a) and Table I] we see that 66% of the relative area of the CEMS spectrum for the implanted ^{119}Sn corresponds to the intermetallic FeSn_2 , and 34% appears to be due to a solid solution of Sn in Fe (FeSn) with variable concentration (reflected in the CEMS spectrum by large linewidths). From the magnitude of the hyperfine magnetic field of this last component, $H = 76 \pm 4 \text{ kOe}$, we can assume a maximum concentration of Sn of 2% for the solid solution FeSn .¹³⁻¹⁶

In NSOH tool steel [Fig. 1(b) and Table I] 27% of the relative area of the spectrum corresponds to FeSn_2 and 73% to the intermetallic compound FeSn .

Finally, in stainless steel [Fig. 1(c), Table I] we observe 22% of FeSn_2 , 58% of FeSn , and 20% of an intermetallic

phase of Sn and Ni, namely Ni_3Sn_2 .^{17,18}

The CEMS spectra for the three samples after annealing in high vacuum (10^{-5} Pa), during 1 h, at different temperatures are displayed in Fig. 2 (pure iron), Fig. 3 (NSOH tool steel), and Fig. 4 (stainless steel). The parameters from the least-squares fittings of the experimental points are given in Table II.

The surface composition of pure iron implanted with $^{119}\text{Sn}^+$ does not change after annealing at 200 °C [Fig. 2(b)]. The annealing at 350 °C brings about a new component [Fig. 2(c)], a singlet with isomer shift $\delta = 1.8 \text{ mm s}^{-1}$, whose nature is only made clear when one analyses the CEMS spectrum after annealing at 500 °C [Fig. 1(d)]. This last annealing reveals the complete absence of FeSn_2 and, on the other hand, the presence of new and well defined components (with rather smaller linewidths), that we can identify, by inspections of Tables I and II, as the intermetallic FeSn and a

TABLE I. Mössbauer parameters from the fitting of the ^{119}Sn CEMS spectra of three samples of the present work, as-implanted, and the Mössbauer parameters as given in the literature for the Fe-Sn and Ni-Sn phases of interest (see text). The isomer shifts are given relative to SnO_2 .

	H (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Relative area (%)	Phase	Data from literature			Ref.
							H (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	
$\text{Sn}^+ \rightarrow$ pure Fe	29(3)	...	1.84	1.1	66	FeSn_2	25	$\neq 0$	2.10	16
							33	0.15	2.24	13 ^a
							24.5	zero	2.43	15
	76(4)	...	1.41	1.3	34	FeSn	75		1.53	14
							2.1 at. %	71.9	1.59	14
							4 at. %	66	1.36	13 ^a
							5 at. %	63.6	1.58	14
							7.8 at. %	55.7	1.59	14
							8 at. %	59	1.36	13 ^a
							Fe_3Sn_2	from 0 to 73		2.07
$\text{Sn}^+ \rightarrow$ tool steel	45(4)	0.20	1.78	0.9	46	FeSn	[49	0.26	2.17]	13 ^a
							...			
$\text{Sn}^+ \rightarrow$ stainless steel	25(2)	...	2.05	0.9	27	FeSn_2				
							45(3)	...	1.80	1.0
	...	0.75	1.80	0.9	34	FeSn				
	25(2)	...	1.92	0.8	22	FeSn_2				
	...	1.08	1.92	0.8	20	Ni_3Sn_2	...	1.18	2.12	17
						...	1.20	2.15	18	

^a Measured at 77 K.

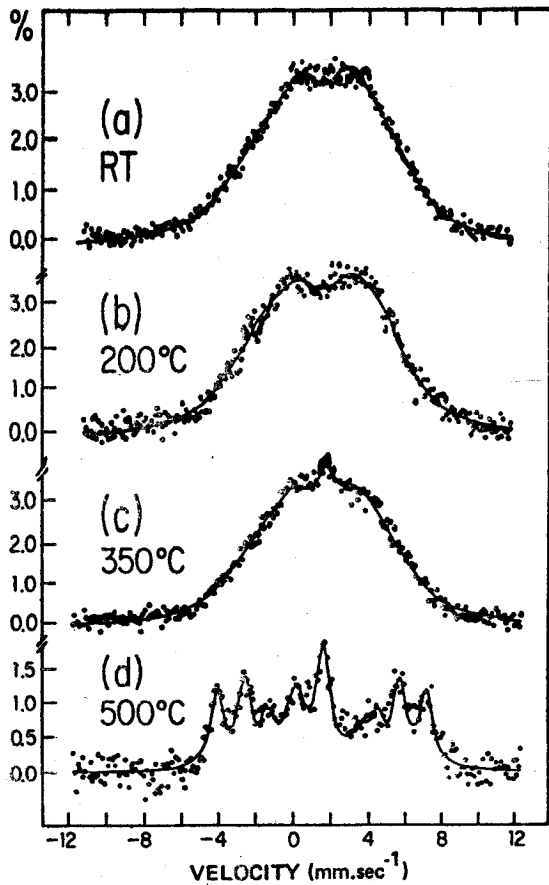


FIG. 2. ^{119}Sn CEMS spectra for the pure iron sample as-implanted (a), and after annealing in high vacuum at 200 °C (b), 350 °C (c), and 500 °C (d) (see text and Table II).

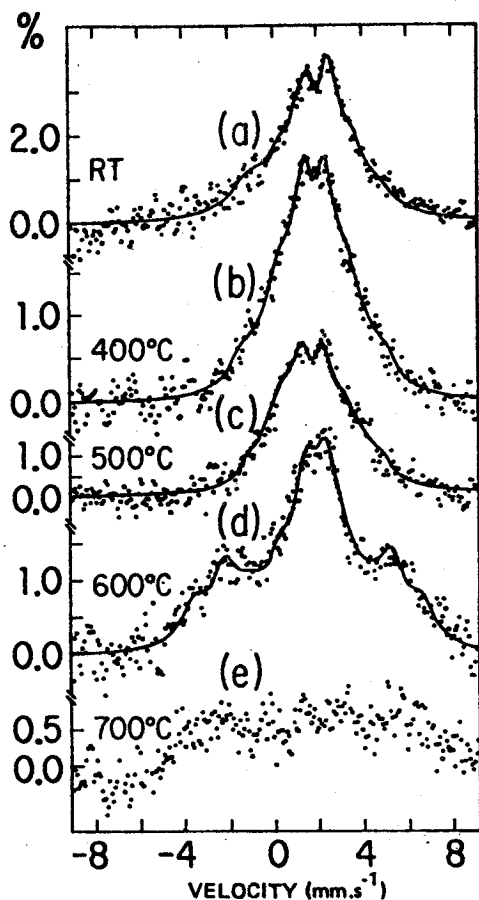


FIG. 3. ^{119}Sn CEMS spectra for the tool steel sample as-implanted (a), and after annealing in high vacuum at 400 °C (b), 500 °C (c), 600 °C (d), and 700 °C (see text and Table II).

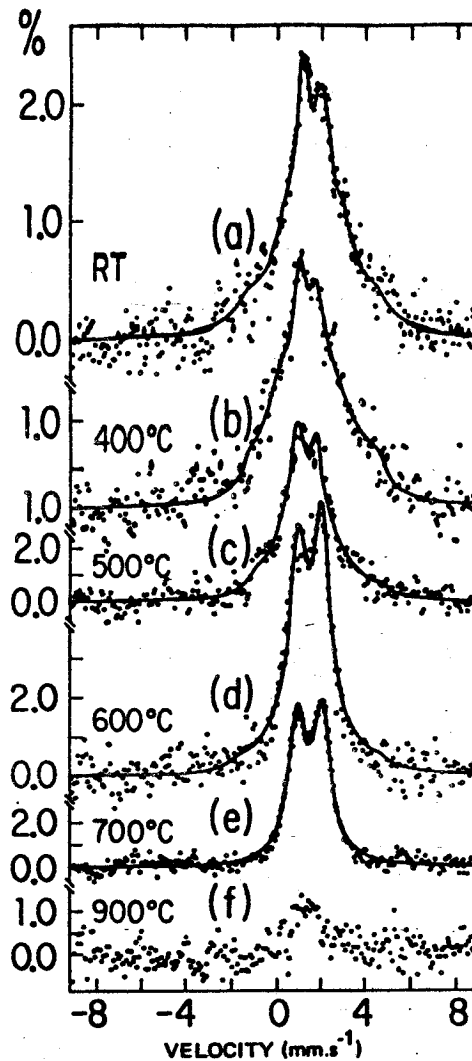


FIG. 4. ^{119}Sn CEMS spectra for the stainless steel sample as-implanted (a), and after annealing in high vacuum at 400 °C (b), 500 °C (c), 600 °C (d), 700 °C (e), and 900 °C (f) (see text and Table II).

solid solution FeSn with very small concentration of Sn (see Refs. 13 and 14). Then we can interpret the singlet of Fig. 1(c) as due to the incipient formation of FeSn at 350 °C.

The CEMS spectra for NSOH tool steel annealed at 400 and 500 °C [Figs. 3(b) and 3(c)] do not reveal any qualitative change in the surface composition. Only the relative areas corresponding to FeSn_2 and FeSn change (see Table II) as well as the proportion between the two sites for ^{119}Sn in FeSn . So, the relative area corresponding to FeSn_2 decreases from 42% at 400 °C to 18% at 500 °C, whereas the relative area corresponding to FeSn increases from 56% to 82% in the same temperature interval. After annealing at 600 °C [Fig 3(d)] FeSn_2 disappears completely from the CEMS spectrum. The only remaining compounds are FeSn (64%) and a new magnetic component with $H = 76$ kOe (see Table II) that is again identified as Sn in solid solution in the steel matrix, with an average Sn concentration around 2% [we note here that the linewidths are larger in this solid solution as compared to the ones of Fig. 1(d) for pure iron]. Finally, annealing at 700 °C [Fig. 3(e)] results in a further modification: all the previously existent phases disappear from the surface, leaving only a very poorly defined spectrum with very small absorption coefficient. This might well be due to

TABLE II. Mössbauer parameters from the fitting of the ^{119}Sn CEMS spectra of the present work taken after annealing in high vacuum at different temperatures. The isomer shifts are given relative to SnO_2 .

	Annealing temperature (°C)	H (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Relative area (%)	Phase
Sn $^{+}$ → pure Fe	RT	29	...	1.84	1.1	66	FeSn $_2$
		76	...	1.41	1.3	34	FeSn 2 at. % or Fe $_3$ Sn $_2$
	200	29	...	1.75	1.1	66	FeSn $_2$
		73	...	1.40	1.3	34	FeSn 2 at. %
	350	29	...	1.70	1.1	55	FeSn $_2$
		73	...	1.40	1.3	32	FeSn 2 at. %
		0	0	1.80	0.8	13	
	500	81	0.20	1.31	0.8	32	FeSn < 2 at. %
		78	0.46	1.74	0.8	27	FeSn < 2 at. %
		43	...	1.80	0.8	22	FeSn
		...	0.71	1.62	0.9	19	
	Sn $^{+}$ → tool steel	RT	45	0.20	1.78	0.9	46
...			0.86	2.05	0.9	27	
25			...	2.05	0.9	27	FeSn $_2$
400		25	...	1.87	1.0	42	FeSn $_2$
		50	...	1.86	1.0	24	FeSn
		...	0.81	1.90	1.0	34	
500		24	...	1.70	1.0	18	FeSn $_2$
		45	...	1.95	1.0	46	FeSn
		...	0.88	1.80	1.0	36	
600		43	...	1.63	1.6	29	FeSn
		...	0.90	1.83	1.3	35	
		76	...	1.49	1.4	36	FeSn 2 at. %
Sn $^{+}$ → stainless steel	RT	45	Not fitted	1.80	1.0	24	FeSn
		...	0.75	1.80	0.9	34	
		25	...	1.92	0.8	22	FeSn $_2$
	400	...	1.08	1.92	0.8	20	Ni $_3$ Sn $_2$
		25	...	1.80	0.8	25	FeSn $_2$
		45	...	2.00	1.0	25	FeSn
		...	0.73	1.72	0.9	38	
	500	...	1.12	1.93	0.8	12	Ni $_3$ Sn $_2$
		23	...	1.73	0.9	8	FeSn $_2$
		43	0.30	2.01	0.9	29	FeSn
		...	0.73	1.63	0.9	24	
	600	...	1.10	1.69	1.0	39	Ni $_3$ Sn $_2$
45		...	1.75	1.0	13	FeSn	
...		0.75	1.85	1.0	29		
700	...	1.16	1.73	0.9	58	Ni $_3$ Sn $_2$	
	...	1.11	1.73	0.9	100	Ni $_3$ Sn $_2$	
900	...	Not fitted					

in- or out-diffusion of the implanted ^{119}Sn , resulting in a very dilute solid solution.

In Fig. 4 we show the thermal evolution of the 18/8 stainless steel sample. Again, as in the case of tool steel, there are only redistributions of the relative areas corresponding to Ni $_3$ Sn $_2$, FeSn $_2$, and FeSn in the CEMS spectra measured after annealing at 400 and 500 °C [Figs. 4(b) and 4(c) and Table II]. Annealing at 600 °C [Fig. 4(d)] completely decomposes the FeSn $_2$ leaving only 58% of Ni $_3$ Sn $_2$ and 42% of FeSn. By annealing at 700 °C [Fig. 4(e)] we decompose the FeSn intermetallic and the CEMS spectrum can be fitted exclusively with the quadrupole doublet identified with Ni $_3$ Sn $_2$. Finally, the annealing at 900 °C suggests the partial

decomposition of Ni $_3$ Sn $_2$ and the loss of ^{119}Sn from the surface, since the peak-to-background ratio is smaller than observed in the previous spectrum, although qualitatively similar.

III. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

A. Pure Iron

The evidence for the intermetallic FeSn $_2$ in the surface layers of pure iron implanted with Sn $^{+}$ is very satisfactory. The magnetic hyperfine fields and isomer shifts extracted from the CEMS spectra of the present work agree very well with transmission Mössbauer spectroscopy on stoichiometric

tric, heat treated FeSn_2 and also with the data obtained by CEMS observations on iron samples treated by means of implanting,¹⁵ where it is known that only FeSn_2 is formed. Moreover the thermal evolution displayed in Fig. 2 shows that FeSn_2 decomposes at 500 °C into FeSn plus free Sn in solid solution in the iron matrix. This is an agreement with the phase diagram for the Fe-Sn system where this decomposition occurs exactly at 496 °C.¹⁹⁻²¹

The most plausible interpretation for the other component of the fitting of the *as*-implanted pure iron sample from Fig. 1(a) is indeed a solid solution of Sn in Fe. The hyperfine field and isomer shift agree very well with the result of Ref. 14. However we cannot be conclusive about the origin of the large linewidths that we observe. They may well be due to a distribution of concentrations of Sn in FeSn or alternatively they may lead to a completely different interpretation of this component as being the intermetallic compound Fe_3Sn_2 . Indeed, for this compound which is said to be stable in the temperature interval between 600 and 815 °C, Trumpy *et al.*¹³ observed an unresolved spectrum probably made up of about four different magnetic components with hyperfine fields between zero and 73 kOe; however the isomer shifts that we measured do not agree with Trumpy's results. If we choose $\text{FeSn}_2 + \text{FeSn}$ as the most probable interpretation, then we can see that by means of ion implantation we reached the region of the phase diagram of the Fe-Sn system¹⁹⁻²¹ where FeSn_2 and Sn coexists, a situation which is only stable at high concentration of Sn (above 80 wt. %) and temperatures below 300 °C.

The formation of FeSn and a more dilute solid solution FeSn after annealing at 500 °C are, as we discussed above, very consistent with the phase diagram for the Fe-Sn system.¹⁹

The Mössbauer parameters extracted from our fittings agree reasonably well with the reported values. The only disagreement is in the relative areas of the magnetic and non-magnetic (quadrupole interaction) sites for ^{119}Sn in FeSn . This may eventually be due to the fact that we did not anneal the sample at temperatures higher than 500 °C, and higher temperatures might be necessary to prepare stoichiometric and crystallographically homogeneous FeSn .

B. Tool steel

The surface composition of *as*-implanted NSOH-tool steel is rather clear from the point of view of CEMS analysis and it is also consistent with the phase diagrams established by Edwards and Preece.¹⁹ The coexistence of the intermetallic phases FeSn_2 and FeSn is also assessed in the phase diagram of the Fe-Sn system in the region between 66–82 wt. % of Sn and temperatures below 496 °C. The complete disappearing of FeSn_2 from the surface only occurs at 600 °C, although it is decreasing since 400 °C and it is already very small (18% of the relative area) after annealing at 500 °C. This is at slight variance with the phase diagram of the Fe-Sn system, but we must consider here that the substrate is a high carbon steel and so when we implant Sn^+ into it, we are dealing with a ternary (at least) system. So, small departures from the Fe-Sn system are expected to occur.

After annealing at 600 °C we come again into a close agreement with the phase diagrams since, as described in Refs. 19 and 20, at this temperature only FeSn and free Sn in solid solution in the steel matrix are stable. The situation described by the CEMS spectrum after annealing at 700 °C is consistent with a loss of Sn from the surface, due to the diffusion of the implanted ions. It is not possible, based on the CEMS spectrum only, to say anything conclusive about the nature of that part of Fig. 3(e) which is above the background level.

C. Stainless steel

The general picture for stainless steel below 600 °C is similar to NSOH tool steel in that the Fe-Sn intermetallics are concerned. The new and very important aspect for practical purposes is the formation of the intermetallic Ni_3Sn_2 in the *as*-implanted sample. This remains stable and increases its proportion up to 600 °C, where it represents 58% of the relative area of the spectrum. The rest of the CEMS spectrum after annealing at this temperature is due to FeSn . The intermetallic FeSn_2 disappears completely after annealing at 500 °C.

If we look at the phase diagram for the Ni-Sn system²² we expect that Ni_3Sn_2 would remain stable at 700 °C. Indeed the CEMS spectrum taken after annealing at this temperature can be fitted exclusively with the quadrupole doublet of Ni_3Sn_2 . The decomposition of FeSn should occur at a slightly higher temperature but, again, we must consider that we are dealing with a ternary system

A final verification of the consistency of the results here described with the phase diagram for Ni-Sn was made by annealing at 900 °C. However the CEMS spectrum reflects the loss of ^{119}Sn from the surface. This spectrum could not be analyzed, although we can see that the line shape is similar to the previous one. This indicates that Ni_3Sn_2 is still stable at 900 °C, consistently with the phase diagram.

The identification of Ni_3Sn_2 precipitates is, as we said before, very important since Eliezer *et al.*¹⁷ have demonstrated that when this intermetallic is precipitated the hardness of a steel may be enhanced by a factor of more than two. Indeed, Dearnaley⁴ reported an enormous reduction on the wear rate of stainless steel when the surface is ion beam mixed with tin, and we can propose an explanation of this reduction in terms of the formation of Ni_3Sn_2 precipitates in the surface layers of the stainless steel.

D. Conclusions

In conclusion we can say that the use of ^{119}Sn CEMS allowed us to obtain a reasonable characterization of the phases formed during implantation of Sn^+ ions into iron and steels, as well as the behavior of these systems under thermal annealing.

The agreement with phase diagrams for the Fe-Sn and Ni-Sn systems that we observed can certainly be used for future applications. These applications can be in high temperature oxidation (we have already tested the behavior of the NSOH tool steel implanted with Sn with excellent results) where the formation of FeSn_2 indicates that good re-

sults must be expected, as well as in wear resistance.

Further work is in progress in the characterization of the systems here investigated using other techniques of surface analysis, and we are also doing ^{57}Fe CEMS investigations of the same samples of the present work.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are very grateful to the Ion Crystal Interactions Group and Dr. G. Longworth from Harwell, for the solid help during part of the experimental work. We acknowledge also our colleagues, Professor F. C. Zawislak, Professor P. J. Viccaro, and Professor W. H. Schreiner, for the careful reading of the manuscript. This work was supported in part by FINEP, CAPES, and CNPq (Brasil).

¹I. J. R. Baumvol, *J. Appl. Phys.* **52**, 4583 (1981).

²I. J. R. Baumvol, R. E. J. Watkins, G. Longworth, and G. Dearnaley, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **54**, 201 (1980).

³G. Dearnaley, *Proceedings of the Denton Conference on Research and Industrial Applications of Accelerators* (November, 1980), p. 86.

⁴G. Dearnaley, in *Proceedings of the 4th International Conference on Ion Implantation: Equipment and Techniques*, edited by H. Ryssel and H. Glawisching Springer Series in Electrophysics (Springer, Berlin, 1982), Vol. 11, p. 332.

⁵I. J. R. Baumvol, *Phys. Status Solidi A* **67**, 287 (1981).

⁶R. E. S. Watkins, Harwell, Internal Report (1980).

⁷G. Dearnaley, *Ion Implantation Into Metals*, edited by V. Ashworth, W. A. Grant, and R. P. M. Procter (Pergamon, Oxford, 1982), p. 180.

⁸S. Mishra and M. K. Asundi, *Can. Met. Quart.* **11**, 69 (1972).

⁹H. Leidheiser, Jr., *The Corrosion of Copper, Tin and Their Alloys* (Wiley, New York, 1971).

¹⁰G. P. Huffman and F. E. Huggins, in *Mössbauer Spectroscopy and Its Chemical Applications*, edited by J. G. Stevens and G. K. Shenoy, *Adv. Chem. Ser.* **194**, 265 (1981).

¹¹G. Longworth and R. Atkinson, in *Mössbauer Spectroscopy and Its Chemical Applications*, edited by J. G. Stevens and G. K. Shenoy, *Adv. Chem. Ser.* **194**, 101 (1981).

¹²M. J. Tricker, in *Mössbauer Spectroscopy and Its Chemical Applications*, edited by J. G. Stevens and G. K. Shenoy, *Adv. Chem. Ser.* **194**, 63 (1981).

¹³G. Trumpy, E. Both, C. Djéga-Mariadassou, and P. Lecocq, *Phys. Rev. B* **2**, 3477 (1970).

¹⁴I. Vincze and A. T. Aldred, *Phys. Rev. B* **9**, 3845 (1974).

¹⁵G. P. Huffman and G. R. Dunmyre, *J. Electrochem. Soc.* **125**, 1652 (1978).

¹⁶V. I. Nikolaiev, Yu. I. Shcherbina, and S. S. Yakimov, *J. Exp. Theoret. Phys. (USSR)* **45**, 1277 (1963).

¹⁷Z. Eliezer, B. Z. Weiss, M. Ron, and S. Nativ, *J. Appl. Phys.* **44**, 419 (1973).

¹⁸H. Z. Dokuzogus, L. H. Bowen, and H. H. Stadelmaier, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 1565 (1970).

¹⁹C. A. Edwards and A. Preece, *J. Iron Steel Instrum.* **124**, 41 (1931).

²⁰W. F. Ehret and A. F. Westgren, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 1339 (1933).

²¹W. D. Jones and W. E. Hoare, *J. Iron Steel Instrum.* **129**, 273 (1934).

²²M. Hausen, *Constitution of Binary Alloys* (McGraw-Hill, New York, 1958).

APÉNDICE - II

MODIFICATIONS OF THE MECHANISMS OF HIGH TEMPERATURE OXIDATION
OF STEELS BY TIN ION IMPLANTATION AND RADIATION ENHANCED
DIFFUSION

PART I - HIGH CARBON STEEL

P.H. Dionisio and I.J.R. Baumvol

Instituto de Física, UFRGS, 90049 Porto Alegre, RS, Brasil

ABSTRACT:

The high temperature oxidation of the surface of a high carbon steel, modified by tin implantation or radiation enhanced diffusion, has been investigated. Significant reduction of the oxidation rate constant, as well as pronounced enhancement of the adherence of the oxide scale to the steel substrate has been observed for the treated samples.

The mechanisms for the reduction of the oxidation rate and enhancement of adhesion of the oxide are discussed on the basis of surface compositional data obtained before and after oxidation, both existent in the literature and here obtained by means of ^{57}Fe and ^{119}Sn conversion electron Mössbauer scattering.

I - INTRODUCTION

It is now well established that ion implantation and radiation enhanced diffusion are capable of modifying the behaviour of many metals and alloys in the presence of high temperature oxidation⁽¹⁻³⁾. Thermal oxidation is basically a solid state diffusion problem, since the diffusion of ions and electrons across the growing oxide scale controls the oxidation rate. The process can be always described in terms of one or more oxidation rate constants⁽⁴⁻⁶⁾.

Ion implantation can influence the high temperature oxidation because of the introduction of some selected atomic species into the surface layers which may inhibit the diffusion process. There are different mechanisms by which this slowing down of the diffusion can take place, and they are not exclusive. We can identify the following main mechanisms:

- i) Blockage of short-circuit paths - oxidation may be dominated by diffusion along grain boundaries or dislocation networks, which work as short-circuit paths for ionic diffusion, accelerating largely the process which is then much larger than if the diffusion would take place only through point defects⁽⁷⁾. Impurities, particularly those consisting of oversized atoms, tend to segregate at grain boundaries and dislocations, blocking effectively the diffusion through them. The local concentration of the impurity can be fairly high even though the mean concentration is low⁽⁸⁻⁹⁾. Small quantities of suitably chosen implanted species can then potentially control the oxidation of a metal.

- ii) Formation of a protective barrier layer - some oxides such as Al_2O_3 , Cr_2O_3 and SnO_2 form coherent films through which other species diffuse only with difficulty. Some double oxides like the perovskites CaTiO_3 , YCrO_3 and others, are very effective in impeding diffusion. Due to their high lattice energies, these substances contain relatively few defects to assist diffusion. Spinel (FeCr_2O_4 , ZnAl_2O_4 , etc) constitute another example of double oxides with very high energy for the formation of defects. The implantation of certain ions, like Al^+ , Y^+ , Ca^+ , enhance the surface concentration of these species and assist the formation of protective layers because they react with oxygen as the high temperature oxidation develops, forming oxides and double oxides that include the substrate species⁽¹⁻⁷⁾.
- iii) Modification of the characteristics of the growing oxide - the velocity of the thermal oxidation is strongly influenced by some peculiarities on the nature of the oxide scale that grows at the surface. Ion implantation can act by dispersing (reducing the size) of the oxide precipitates, reducing the defect population of the oxide, reducing the oxide conductivity and altering the oxide plasticity^(1,2,10).
- iv) Amorphization of the metal surface - amorphous metallic alloys are considerably more resistant to corrosion than ordinary metals⁽¹¹⁾. Recently much attention is being given to the production of amorphous phases on the surface of metals by ion beam mixing or direct ion implantation. We must then take into account the

possibility of enhancing high-temperature oxidation resistance also by this mechanism, at least at temperatures not too high to allow recrystallization effects.

We report here on the high temperature oxidation behaviour of a high carbon steel, which has been submitted to direct Sn^+ implantation and to the alternative implantation technique called radiation enhanced diffusion⁽¹²⁻¹⁵⁾ of tin. The oxidation kinetics, the physico-chemical structure of the surfaces and the oxidation mechanisms are investigated. The interest in this kind of study comes not only from high temperature oxidation itself, but also from the observed reduction on the friction coefficient and on the wear rate of steels ion implanted or radiation diffused with tin, as measured by several different methods⁽¹⁶⁻²³⁾. Oxidative wear⁽²⁴⁻²⁶⁾ seems to be taking place on these materials, and since the implantation of tin dramatically increases the adherence of the oxide layer, this may be one of the reasons for the reduction in wear. To strengthen this interpretation it is necessary to have a detailed knowledge of the oxidation mechanisms and their influence on the properties of the oxide scale.

II. EXPERIMENTAL DETAILS AND RESULTS

Samples of high carbon steel (1C, 0.5 Cr, 1.2 Mn, 0.4 W) were electropolished in an electrolytic solution of 35% perchloric acid, 63% acetic anhydride, 2% H_2O at $250 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ and then annealed in vacuum at 800°C for 1 h at 10^{-7} Torr.

Part of the samples were directly implanted with 250 keV $^{119}\text{Sn}^+$ at the Porto Alegre (High Voltage Engineering Europa 400 keV) ion implanter. The temperature of the samples was always kept below 200 $^{\circ}\text{C}$. The implantation doses were between $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ and $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

The rest of the samples were evaporated with tin films with a thickness of 600 Å in a vacuum of 10^{-5} Pa and then bombarded with 300 keV Ar^+ ions, to a dose of $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. The temperature of the samples during bombardment was always kept below 300 $^{\circ}\text{C}$ and the Ar^+ flux was $5 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

All the samples were oxidized isothermally in a furnace with a constant temperature region and a constant flow of dry oxygen at atmospheric pressure. The samples were oxidized during 1 h at progressively higher temperatures in the range from 300 $^{\circ}\text{C}$ to 500 $^{\circ}\text{C}$. At 500 $^{\circ}\text{C}$ the samples were oxidized up to 232 h. The amount of oxygen taken up by the samples was determined by gravimetric methods (microbalance).

Conversion Electron Mössbauer Scattering (CEMS) of ^{57}Fe and ^{119}Sn was measured to determine the physico-chemical composition of the steel surfaces and its evolution during oxidation. The CEMS measurements were carried out with a conventional constant acceleration spectrometer in a backscattering geometry⁽²⁷⁻²⁹⁾. Sources for the CEMS measurements were $^{119\text{m}}\text{Sn}$ in BaSnO_3 and ^{57}Co in Rh and the isomer shifts are quoted with respect to them.

The oxidation kinetics of the high carbon steel unimplanted, Sn^+ - implanted at different doses, and radiation enhanced diffused (RED) with tin are given in Fig. 1. The

parabolic growth law for the oxide film thickness, $x^2 = K_p t$, is approximately valid for all the samples. It is evident the strong reduction on the oxidation rate constant K_p for the samples treated by ion implantation and radiation enhanced diffusion. It is also apparent the existence of an optimum dose of Sn^+ , around $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, at which a maximum reduction on the oxidation rate, or at least a saturation of the effect, is reached.

Another important aspect observed was the adhesion of the oxide layer. Figure 2 shows photographs of the samples after different oxidation times at 500°C . Spalling is clearly observed in the untreated sample. In the treated samples we did not observe any spalling, but a strong adherence of the oxide film to the steel substrate instead, such that any tentative of removing the oxide by mechanical action resulted unsuccessful. The dose dependence of the thickening of the oxide scale on the high carbon steel surface is illustrated in Fig. 3 for oxidation at 400°C .

In Fig. 4 we show the ^{57}Fe CEMS spectra for the samples oxidized at 400°C during 20 min. The surface composition of the oxidized samples can be obtained from the individual components of the fittings as displayed in Fig. 5, where we show the ^{57}Fe spectra after oxidation at 500°C during 40 min. For the unimplanted samples we identify the presence of Fe_2O_3 ($H_{\text{Hf}}=514 \text{ kOe}$) and Fe_3O_4 ($H_{\text{Hf}} = 490 \text{ kOe}$ and $H_{\text{Hf}} = 454 \text{ kOe}$) besides the magnetic sextet due to the martensitic structure of the substrate ($H_{\text{Hf}} \approx 330 \text{ kOe}$) and a singlet due to a retained austenitic phase in the martensite

steel matrix. In the implanted and radiation-enhanced diffused samples we note the presence of two additional components which were not present in the unimplanted sample. The first one is a magnetic sextet with $H = 302$ kOe, which represents the net effect of the defects produced during bombardment on the martensitic structure of the steel; this component clearly anneals by heating during the oxidation process (see Fig. 6 and Table I). The second one is a quadrupole doublet with $\Delta_Q \approx 0.5$ mm/s. This doublet could only be interpreted as a fine dispersion of Fe_2O_3 in the surface. This interpretation was achieved by comparing the results of the present work with those earlier published by Kündig et al⁽³⁰⁾. Such a comparison has confirmed the existence of a fine dispersion of Fe_2O_3 at the surface of the treated samples and we were lead to conclude that the grain sizes of this fine dispersion of Fe_2O_3 are around 150 \AA . For a complete description of Mössbauer Spectroscopy on iron oxides we refer the reader to References 30 and 31.

The growing of the oxide scales can be followed through the ^{57}Fe CEMS spectra for the samples oxidized at $500^\circ C$ during increasing times as it is shown in Fig. 6. The parameters used to fit the curves in Fig. 6 are given in Table I. They confirm appreciably well the results obtained with the microbalance.

It is noteworthy that the quadrupole doublet due to the formation of a finely dispersed Fe_2O_3 oxide is already present at the very earlier stages of the oxidation process, namely 20 min of exposition to oxygen at $300^\circ C$. The sequence

of CEMS spectra of Fig. 6 shows that the relative area of this component remains more or less constant (see Table 1) as the oxide scale thickens up in the steel surface, up to the oxidation during 80 min at 500 °C. It has, on the other hand, completely disappeared from the surface after oxidation during 232 h at 500 °C, being the steel surface completely covered with "large" grains of Fe_2O_3 .

In Fig. 7 we show the ^{119}Sn CEMS spectra recorded for the samples implanted with $^{119}\text{Sn}^+$ to a dose of $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ and radiation enhanced diffused with tin, after oxidation at 500 °C during 20 min. According to our previous work⁽³²⁻³³⁾ we identify three different tin compounds in the surface: SnO_2 , FeSn and FeSn_2 , in addition to solid solutions of tin into the martensitic structure of the substrate with variable tin concentration. In Fig. 8 we show the evolution of the Sn-compounds in the surface layers of the steel matrix as we vary the temperature and time of exposure to oxygen. The relative proportion between them is given in Table II. Up to the oxidation time of 150 min at 500 °C we can see that the intermetallics FeSn and FeSn_2 remain stable at the steel surface, although their contribution to the CEMS spectra is progressively shadowed by the SnO_2 scale that develops at the outer surface. After 232 h of oxidation we can barely see the intermetallic compounds in the CEMS spectrum.

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

We discuss here the possible mechanisms by which tin

implantation and radiation-enhanced diffusion into high-carbon steel on one hand reduces the high-temperature oxidation rate constant, and on the other hand produces a pronounced enhancement on the adherence of the oxide film to the metallic substrate.

On the basis of the informations available in the literature and also on what we learned from our experimental results, we cannot choose any preferential mechanism to explain the observed behaviour of the treated steel surfaces under high temperature oxidation. So, we will not try to find out which one is the most important mechanism. Instead, we will discuss the possible occurrence of each of the protective mechanisms mentioned in the Introduction in the oxidative situation here studied.

First we consider the existence of blockage of short-circuit paths for the diffusion of the species participating on the oxidation process. In the case of a high-carbon steel, a mechanism very similar to that of pure iron is responsible for the thickening of the oxide scale, namely the outwards diffusion of iron ions, to react with oxygen at the oxide-oxygen interface. We believe that an appreciable amount of the implanted or radiation-diffused tin is effectively segregating at grain boundaries on the surface layers of the steel substrate. Hondros⁽³⁴⁾ has largely demonstrated that oversized impurities like Sn (the ionic radius of Sn is 1.12 Å, against 0.64 Å of Fe), specially when in concentrated or supersaturated solid solutions, tend to segregate at grain boundaries and dislocations. The ¹¹⁹Sn CEMS spectra of Fig. 8

and our previous work⁽³²⁻³³⁾ show that a large proportion of the implanted or radiation diffused Sn forms a solid solution into the steel substrate. The Sn concentration in this solution varies more or less in the range 2-8 at%, a concentration interval that fits reasonably well into Hondro's picture of grain boundary segregation.

The Sn atoms that segregate at the grain boundaries close to the surface will also most probably oxidize during the high-temperature cycles. It is a subject for future investigation trying to find out if the SnO_2 is also precipitated along the grain boundaries, blocking the short circuit diffusion paths in the same way as the segregated tin does.

The next mechanism to be considered here is the participation of the implanted or radiation diffused Sn in the eventual formation of a protective barrier layer. It is well known from the study of corrosion and thermal oxidation processes that FeSn_2 acts as a barrier between the active iron and tin members of the oxidation couple, reducing greatly the surface area of the steel that is sacrificially protected⁽³⁵⁾. Usually in conventional metallurgical tin-plating, the improved corrosion resistance exists because tin sacrificially protects iron and yet corrodes at a very low rate, being this smaller oxidation rate due in part to the action of FeSn_2 as explained above. A protective layer of SnO_2 (or even a double oxide of Sn and Fe), assisted by the action of FeSn_2 precipitates, is the picture extracted from the present work in what the formation of a protective layer is concerned.

The efficacy of this particular protective mechanism

could be argued, since it has not been demonstrated that FeSn_2 constitutes a plain layer beneath the growing oxide scale. At the contrary, observations made in iron radiation-diffused with tin⁽³⁶⁾ demonstrated that FeSn_2 precipitates in the form of islands, covering only partially the sample surface. This would clearly allow fast diffusion of Fe ions to occur in those regions where the FeSn_2 precipitates are not present.

But there are several aspects to be considered before we rule out the protective effect of FeSn_2 . It is still open to investigation to find out (with the electron microscope) whether or not these islands of precipitates coalesce and grow laterally during the high temperature oxidation process. Another unclear aspect is concerned to the actual role of FeSn_2 . Is it really necessary to have a plain layer of FeSn_2 , or its action is more in providing sites on the surface layers (those places where we do have FeSn_2 islands) where the nucleation and growth of a protective oxide is favoured? In other words, FeSn_2 might nucleate the growing up of an oxide layer (iron oxides and tin-oxide) with a fine dispersion of particles as we observed in our CEMS analysis, being this layer more compact and with a lower density of dislocations, and so protective.

Another question that arises is how do tin atoms enter the constitution of surface regions outside the islands. An amorphous structure has been determined for iron substrate by means of X-ray diffraction, and Auger Spectroscopy has completed the picture giving a stoichiometry that varies between FeSn and FeSn_2 ⁽³⁷⁾. In the case of tool steel, the

broad hyperfine magnetic components of the CEMS spectra that underly the oxide peaks of Fig. 8, could well be interpreted as being due in part to FeSn and FeSn₂ islands and in part to tin atoms in a disordered (amorphous) environment out of the islands, as it was suggested for pure iron⁽³⁸⁾. This would bring the surface amorphization mechanism to assist the protection against oxidation as well. We intend to further discuss this point in a forthcoming paper.

The action of tin as a modifier of the nucleation-growth mechanism of the surface oxide to produce a finer grained oxide scale, can explain not only the reduction on the velocity of thermal oxidation, but also the largely enhanced adhesion of the oxide scale to the steel substrate⁽¹⁰⁾. Since finer grained oxides and ceramics are generally stronger due to factors such as lower boundary stresses arising from anisotropic thermal expansion, shorter lengths of Griffith microcracks⁽³⁹⁾ and ease of accomodating growth of thermally induced stresses by grain boundary sliding than larger grained ones⁽⁴⁰⁾, the enhanced adherence or spalling resistance of the protective oxide scale is, therefore, increased. We recall here that the formation of the fine dispersion of Fe₂O₃ occurs at the very beggining of the oxidation process, providing the necessary nucleation sites to grow up a more adherent scale.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported in part by FINEP and CNPq (Brasil).

REFERENCES

1. G.Dearnaley, in "Treatise on Material Science and Technology - Vol. 18 - Ion Implantation", J.K.Hirvonen (ed.), chapter 7 (1980).
2. G.Dearnaley, Nucl. Instr. and Meth. 182/183, 899 (1981).
3. I.J.R.Baumvol, in "Ion Implantation-Science and Technology", J.F.Ziegler (ed.), Academic Press, p. 261, 1984.
4. J.Bénard, "L'Oxidation des Métaux", Gauthier-Villars, Paris (1962).
5. K.Hauffe, "Oxidation of Metals", Plenum Press, New York (1965).
6. P.Kofstad, "High Temperature Oxidation of Metals", John Wiley and Sons, New York (1966).
7. P.Kofstadt, in "Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Surface Engineering", R.Kossowsky and S.Singhal (eds.), Les Arcs, France (1983)-Preliminary Copy.
8. E.D.Hondros, J. Phys. Colloq. 36 (C-4), 117 (1975).
9. E.D.Hondros, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A295, 9 (1980).
10. S.K.Lau, R.R.Jensen, R.Kossowsky and S.C.Singhal, in "Proceedings of the NATO Advanced Study on Surface Engineering", R.Kossowski and S.Singhal (eds.), Les Arcs, France (1983) - Preliminary Copy.
11. V.Ashworth, R.P.M.Procter and W.A.Grant, in "Treatise on Material Science and Technology - Vol. 18 - Ion Implantation", J.K.Hirvonen, ed., chapter 6 (1980).
12. G.J.Dienes and A.C.Damask, J. Appl. Phys. 29, 1713 (1958).
13. S.M.Myers, D.E.Amos and D.K.Brice, J. Appl. Phys. 47, 1812 (1976).

14. A.Galerie and G.Dearnaley, Nucl. Instr. and Meth. 209/210, 823 (1983).
15. W.L.Johnson, Y.T.Cheng, M.Van Rossum and M-A.Nicolet, Nucl. Instr. and Meth. B7/8, 657 (1985).
16. N.E.W.Hartley, W.E.Swindlehurst, G.Dearnaley and J.F.Turner, J. Mater. Sci. 8, 900 (1973).
17. I.J.R.Baumvol, R.E.J.Watkins, G.Longworth and G.Dearnaley, Inst. Phys. Conf. Ser. 54, chapter 6, p. 201 (1980).
18. I.J.R.Baumvol, Phys. Stat. Sol. (a)67, 287 (1981).
19. S.Lo Russo, P.Mazzoldi, I.Scotoni, B.Tiveron, C.Tosello, G.Wolf and G.L.Zhang, "Wear Behaviour of Steel after Ion Implantation", Atti VII Congresso Nazionale Sulla Scienza e Tecnologia Del Vuoto, Bressanone, 1981.
20. G.Dearnaley, in "Ion Implantation: Equipment and Techniques", H.Rysse and H.Glawischnig (eds.), Springer-Verlag, Berlin, 1983, p. 337.
21. N.E.W.Hartley and J.K.Hirvonen, Nucl. Instr. and Meth. 209/210, 933 (1983).
22. E.B.Hale, M.M.Muehlemann, W.Baker and R.A.Kosher, in "Proceedings of the NATO Advanced Study on Surface Engineering", R.Kossowski and S.Singhal (eds.), Les Arcs, France (1983) - Preliminary Copy.
23. L.Guzman and I.Scotoni, in "Proceedings of the NATO Advanced Study on Surface Engineering", R.Kossowski and S.Singhal (eds.), Les Arcs, France (1983) - Preliminary Copy.
24. M.Kerridge, Proc. Phys. Soc. B68, 400 (1955).
25. T.F.J.Quinn, D.M.Rowson and J.L.Sullivan, Wear 65, 1 (1980).
26. D.M.Rowson and T.F.J.Quinn, J. Phys. D: Appl. Phys. 13, 209 (1980).

27. M.J.Tricker, in "Mössbauer Spectroscopy and its Chemical Applications", J.G.Stevens and G.K.Shenoy (eds.), Adv. Chem. Ser. 194, 63 (1981).
28. G.Longworth and R.Atkinson, in "Mössbauer Spectroscopy and its Chemical Applications", J.G.Stevens and G.K.Shenoy (eds.), Adv. Chem. Ser. 194, 101 (1981).
29. G.P.Huffman and F.E.Huggins, in "Mössbauer Spectroscopy and its Chemical Applications", J.G.Stevens and G.K.Shenoy (eds.), Adv. Chem. Ser. 194, 265 (1981).
30. W.Kündig, H.Bömmel, G.Constabaris and R.H.Lindquist, Phys. Rev. 142, 327 (1966).
31. N.N.Greenwood, "Mössbauer Spectroscopy", Chapman & Hall Ltd., London (1971).
32. P.H.Dionisio, B.A.S. de Barros Jr. and I.J.R.Baumvol, J. Appl. Phys. 55, 4219 (1984).
33. P.H.Dionisio, B.A.S. de Barros Jr. and I.J.R.Baumvol, J. Appl. Phys. 58, 773 (1985).
34. M.P.Seah and E.D.Hondros, Proc. R. Soc. London A335, 191 (1973).
35. H.Leidheiser, "The Corrosion of Copper, Tin and Their Alloys", John Wiley & Sons, New York (1971).
36. L.M.Gratton, L.Guzman and A.Molinari, J.Microsc. Spectrosc. Electron. 8, 293 (1983).
37. F.Giacomozzi, L.Guzman, A.Molinari, A.Tomasi, E.Voltolini and L.M.Gratton, Mat. Sci. Eng. 69, 341 (1985).
38. P.H.Dionisio, C.Scherer, S.R.Teixeira and I.J.R.Baumvol, "RBS and CEMS Characterization of Iron Treated by Direct Ion Implantation and Radiation Enhanced Diffusion of Tin", to be published in Nucl. Instr. and Meth. (1986).

39. W.D.Kingery, "Introduction to Ceramics", John Wiley and Sons, New York, (1960), p. 624.
40. J.K.Tien and F.S.Pettit, Metall.Trans. 3, 1587 (1972).

Table I. - Mössbauer parameters from the fitting of the ^{57}Fe CEMS spectra for the unimplanted, Sn^+ -implanted and Sn radiation enhanced diffused samples after oxidation at different temperatures and during different time intervals. The isomer shifts are given with respect to the $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ source. Uncertainties are of the order of 3% on H and ΔE_Q and $0.05 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ on δ .

	UNIMPLANTED					Sn^+ -IMPLANTED					Sn RADIATION ENHANCED DIFFUSED				
	H (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	Relative Area (%)	Phase	H (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	Relative Area (%)	Phase	H (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	Relative Area (%)	Phase
OXIDATION 300 °C (20 min)	331	0	-0.13	86	"Mar-tensite"	333	0	-0.12	44	"Mar-tensite"	332	0	-0.11	46	"Mar-tensite"
	0	0.18	0.02	11		301	0	-0.10	31		302	0	-0.11	32	
	498	0	0.24	3	Fe_3O_4	0	0.56	0.03	25	Fe_2O_3^*	0	0.49	0.04	22	Fe_2O_3^*
400 °C (20 min)	328	0	-0.13	43	"Mar-tensite"	331	0	-0.11	42	"Mar-tensite"	331	0	-0.11	41	"Mar-tensite"
	0	0.18	-0.15	8		302	0	-0.11	28		302	0	-0.11	24	
	490	0	0.21	24	Fe_3O_4	491	0	0.15	5	Fe_3O_4	491	0	0.16	7	Fe_3O_4
	454	0.81	-0.09	12		522	0.11	0.25	7	Fe_2O_3^*	522	0.08	0.27	9	
	514	0.10	0.24	13	Fe_2O_3	0	0.50	0.02	23		0	0.50	0.02	19	Fe_2O_3^*
500 °C (20 min)	331	0	-0.12	40	"Mar-tensite"	331	0	-0.11	42	"Mar-tensite"	331	0	-0.11	45	"Mar-tensite"
	0	0.18	-0.14	8		302	0	-0.11	23		302	0	-0.11	20	
	491	0	0.21	27	Fe_3O_4	491	0	0.15	5	Fe_3O_4	491	0	0.16	4	Fe_3O_4
	458	0.81	-0.09	11		522	0.09	0.25	7	Fe_2O_3^*	522	0.08	0.27	8	
	515	0.10	0.24	14	Fe_2O_3	0	0.50	0.03	23		0	0.50	0.02	23	Fe_2O_3^*
500 °C (40 min)	331	0	-0.13	23	"Mar-tensite"	331	0	-0.11	48	"Mar-tensite"	331	0	-0.11	34	"Mar-tensite"
	0	0.18	-0.15	4		491	0	0.15	8		Fe_3O_4	504	0	0.16	
	491	0	0.20	29	Fe_3O_4	458	0.80	0.24	8	460		0.40	-0.18	9	
	458	0.81	-0.10	16		522	0.10	0.25	14	Fe_2O_3^*	525	0.08	0.27	22	Fe_2O_3^*
	515	0.10	0.24	28	Fe_2O_3	0	0.50	0.01	22		0	0.50	0	24	
500 °C (80 min)	331	0	-0.13	16	"Mar-tensite"	331	0	-0.11	26	"Mar-tensite"	331	0	-0.11	11	"Mar-tensite"
	0	0.18	-0.15	3		491	0	0.15	12		Fe_3O_4	510	0	0.15	
	491	0	0.21	16	Fe_3O_4	450	0.62	-0.08	8	455		0.71	-0.12	9	
	458	0.81	-0.11	9		522	0.12	0.27	31	Fe_2O_3^*	525	0.12	0.27	43	Fe_2O_3^*
	515	0.10	0.24	57	Fe_2O_3	0	0.50	0	23		0	0.50	0	20	
515	0.10	0.24	100	Fe_2O_3	515	0.10	0.27	100	Fe_2O_3	515	0.12	0.27	100	Fe_2O_3	

*H = 522 kOe represents large grains (>2000 Å) of magnetite, H=0, $\Delta E_Q = 0.5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ represents superparamagnetic components due to very fine dispersion of Fe_2O_3 (~150 Å) grains as studied in Ref. 30.

Table II - Mössbauer parameters from the fitting of the ^{119}Sn CEMS spectra for the Sn^+ -implanted and Sn radiation enhanced diffused samples after oxidation at different temperatures and during different time intervals. The isomer shifts are given with respect to the BaSnO_3 source. Uncertainties are of the order of 5%.

	Sn^+ -Implanted				Sn Radiation Enhanced Diffused					
	H (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	Relative Area (%)	Phase	H (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	Relative Area (%)	Phase
Oxidation 300 °C (20 min)	26	0	1.92	82	FeSn_2^+	35	0	1.93	76	FeSn^+
	46	0	1.83		FeSn^+	70	0	1.68		FeSn_2^+
	0	0.80	1.83		FeSn	0	1.54	1.86		FeSn
	0	0.63	0	18	SnO_2	0	0.50	0	24	SnO_2
400 °C (20 min)	26	0	1.94	82	FeSn_2^+	35	0	1.93	78	FeSn^+
	46	0	1.82		FeSn^+	70	0	1.68		FeSn_2^+
	0	0.80	1.82		FeSn	0	1.54	1.86		FeSn
	0	0.63	0	18	SnO_2	0	0.50	0	22	SnO_2
500 °C (20 min)	26	0	1.92	73	FeSn_2^+	35	0	1.93	78	FeSn^+
	46	0	1.84		FeSn^+	70	0	1.66		FeSn_2^+
	0	0.80	1.84		FeSn	0	1.54	1.84		FeSn
	0	0.60	0	27	SnO_2	0	0.50	0	22	SnO_2
500 °C (80 min)	26	0	1.90	56	FeSn_2^+	35	0	1.88	52	FeSn^+
	46	0	1.80		FeSn^+	70	0	1.64		FeSn_2^+
	0	0.80	1.80		FeSn	0	1.54	1.84		FeSn
	0	0.60	0	44	SnO_2	0	0.50	0	48	SnO_2
500 °C (150 min)	26	0	1.90	26	FeSn_2^+	35	0	1.86	32	FeSn^+
	46	0	1.80		FeSn^+	70	0	1.64		FeSn_2^+
	0	0.80	1.80		FeSn	0	1.54	1.84		FeSn
	0	0.60	0	74	SnO_2	0	0.50	0	68	SnO_2
500 °C (232 hs)	26	0	1.90	10	FeSn_2^+	31	0	1.90	7	FeSn^+
	46	0	1.80		FeSn^+	70	0	1.60		FeSn_2^+
	0	0.80	1.80		FeSn	0	1.54	1.80		FeSn
	0	0.63	0	90	SnO_2	0	0.50	0	93	SnO_2

FIGURE CAPTIONS

- Fig. 1 - Oxidation kinetics of high-carbon steel samples untreated, implanted with Sn^+ to doses between 5×10^{15} and $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, and radiation enhanced diffused with tin in the conditions described in the text. The weight gain was measured with a microbalance and calibrated (for the smaller oxidation times) against nuclear reaction and CEMS data.
- Fig. 2 - Photographs of one inch high-carbon steel samples oxidized at 500°C during three typical time intervals, namely 1 h, 30 h and 200 h. The left hand side sample is the untreated one, the central sample was implanted with $5 \times 10^{16} \text{ Sn}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ and the right hand sample was radiation diffused with tin. The photographs for the untreated sample show the occurrence of spontaneous spalling of the oxide scale already after 30 h and markedly after 300 h.
- Fig. 3 - Photographs of one inch high carbon steel samples implanted with three different doses of Sn^+ and oxidized during 25 h and 100 h at 400°C .
- Fig. 4 - ^{57}Fe CEMS spectra for samples untreated, implanted ($5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) and radiation diffused with tin, after oxidation at 400°C during 20 min.
- Fig. 5 - ^{57}Fe CEMS spectra for samples oxidized at 500°C during 40 min. The components of the fittings are

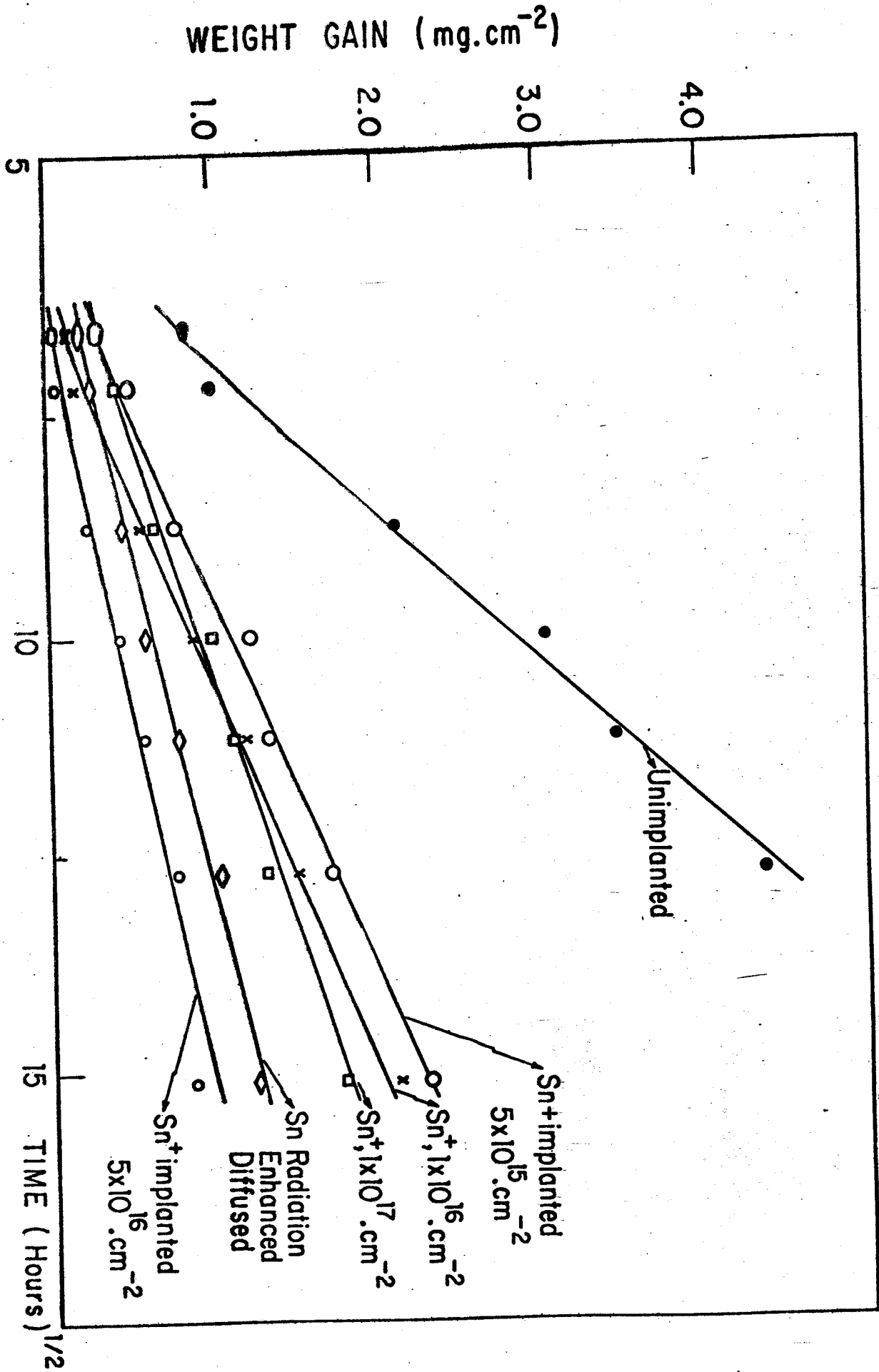
interpreted as (from top to bottom): untreated sample - (i) retained austenite in the martensite matrix, (ii) martensite, (iii) Fe_3O_4 , (iv) Fe_3O_4 and (v) Fe_2O_3 ; implanted sample - (i) martensite, (ii) very fine dispersion of Fe_2O_3 , (iii and iv) Fe_3O_4 and (v) Fe_2O_3 ; radiation-diffused sample - the same as for the implanted sample (see Table I).

Fig. 6 - ^{57}Fe CEMS spectra for untreated, implanted and radiation diffused samples at several different temperatures and times of oxidation. The components of the fittings are described in Fig. 5 and Table I. Note the splitting of the magnetic sextet due to the martensitic structure of the steel at the lower temperatures and times of exposure, interpreted as the net effect of radiation damage.

Fig. 7 - ^{119}Sn CEMS spectra for high-carbon steel samples implanted with $5 \times 10^{16} \text{ }^{119}\text{Sn}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ and radiation diffused with ^{119}Sn . The components of the fittings are (top to bottom): (i) FeSn , (ii) FeSn_2 , (iii) solid solutions of Sn into the martensitic steel matrix and (iv) SnO_2 (see Table II).

Fig. 8 - ^{119}Sn CEMS spectra for the samples implanted and radiation diffused with ^{119}Sn after oxidation at several different temperatures and times (see Table II). The components of the fittings are described in Fig. 7 and Table II.

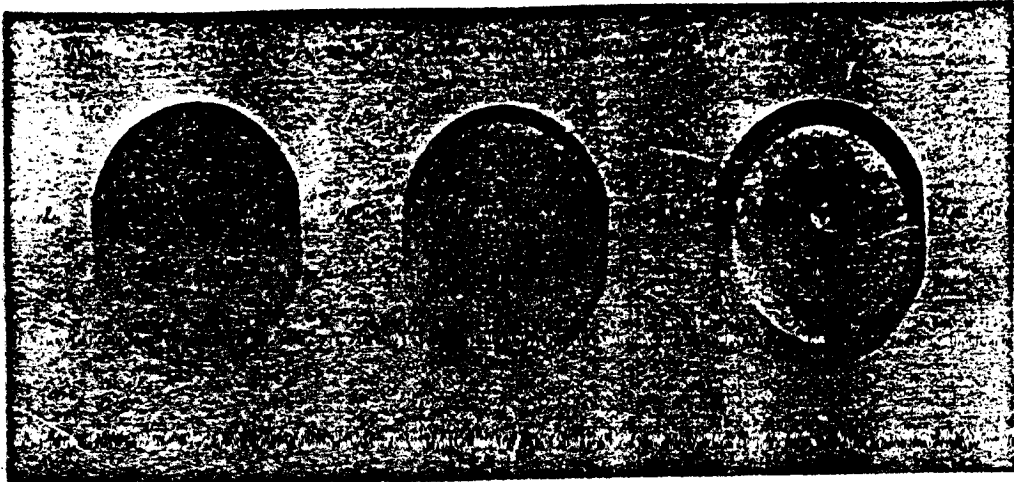
FIG. 1



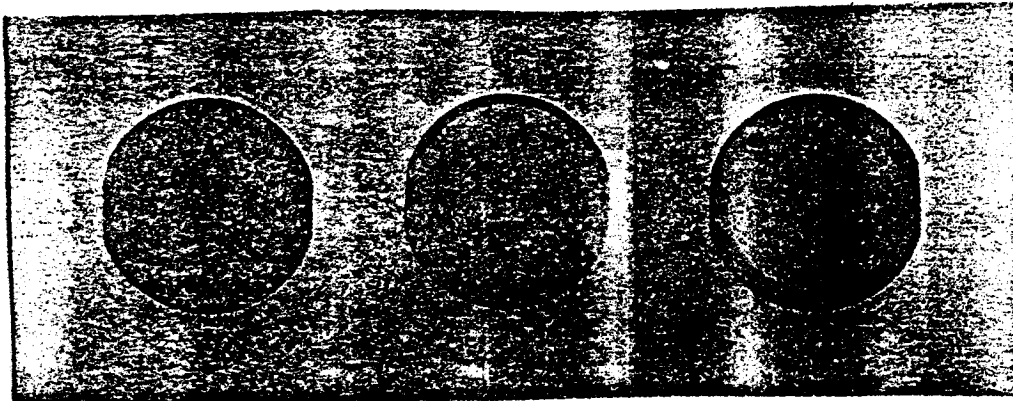
UNTREATED

IMPLANTED

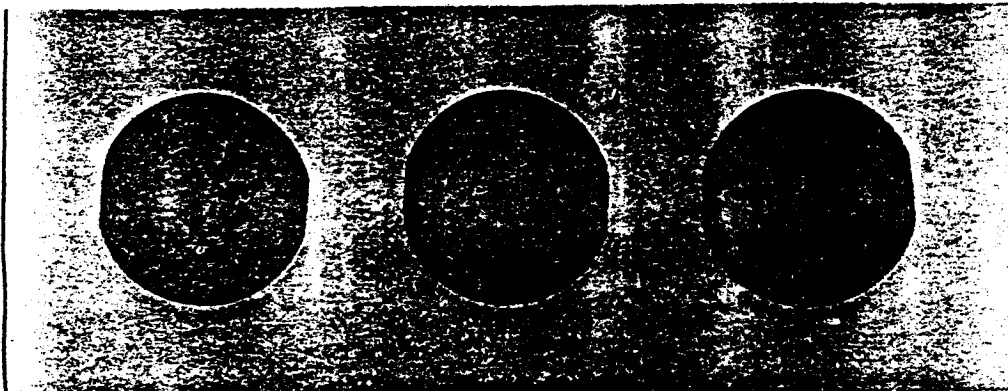
RED



1h

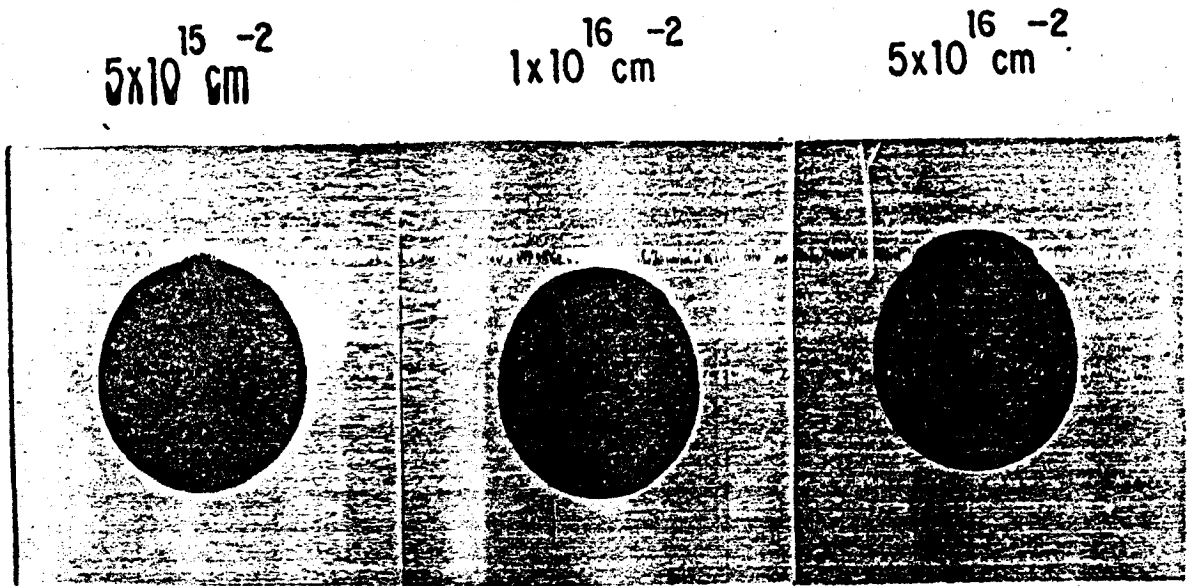


30h

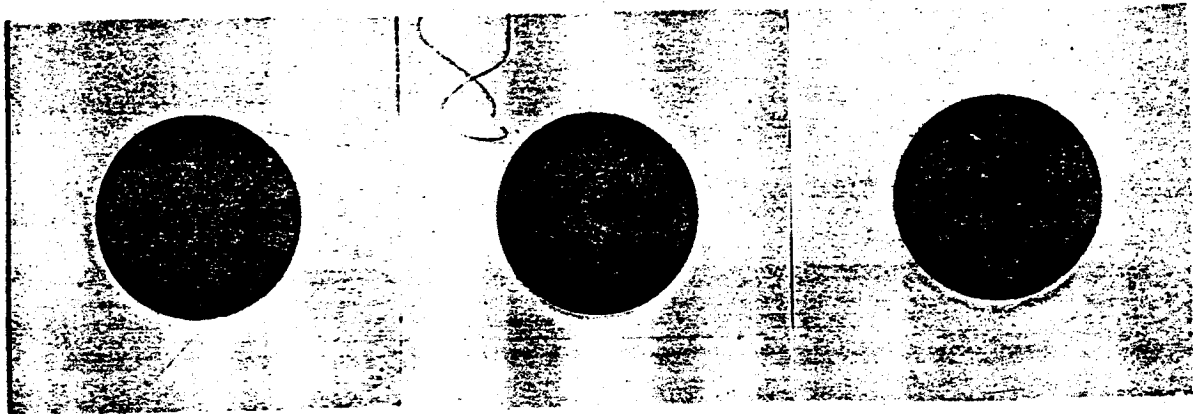


200h

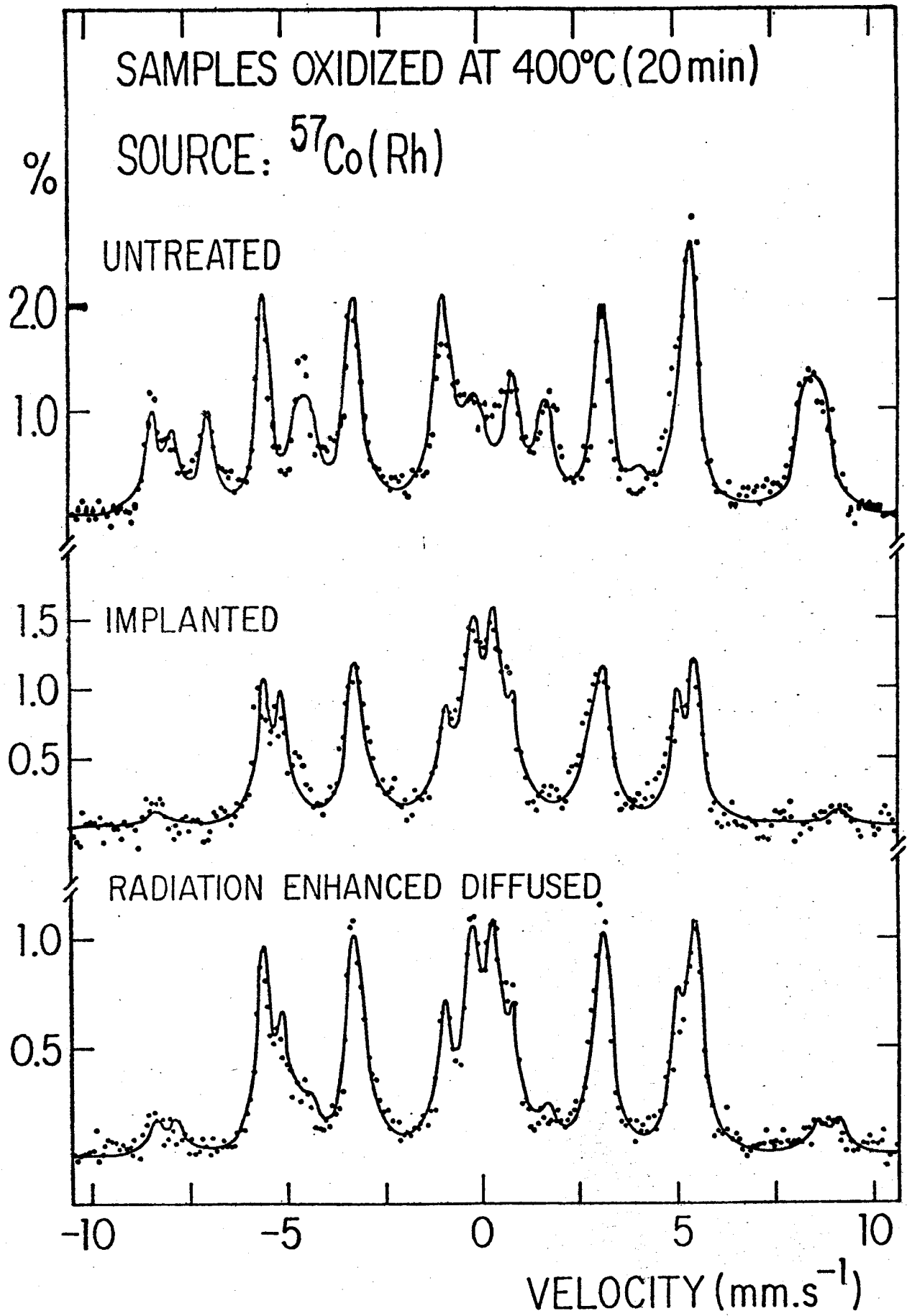
FIG. 3



25h



100h



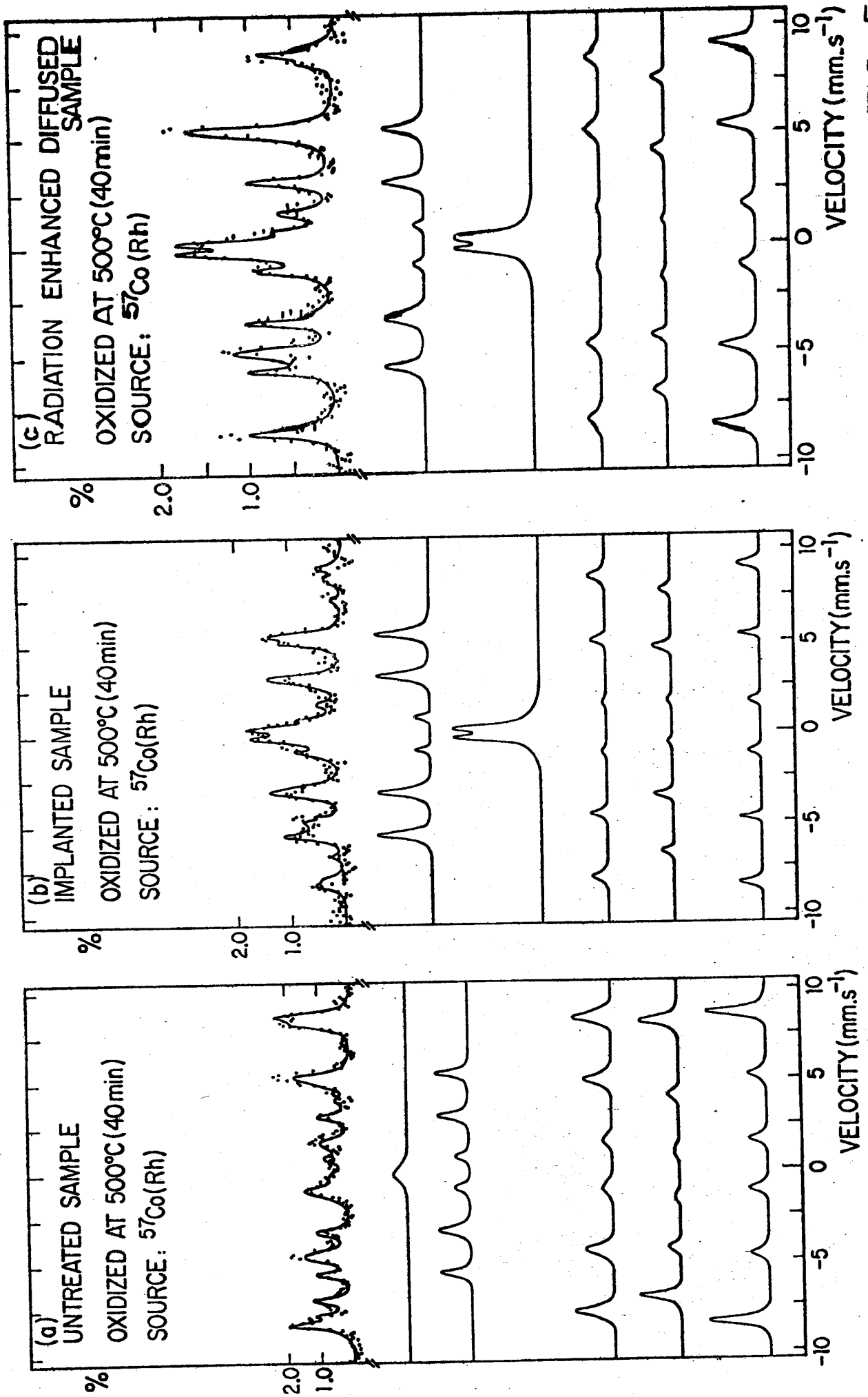


FIG. 5

FIG. 6

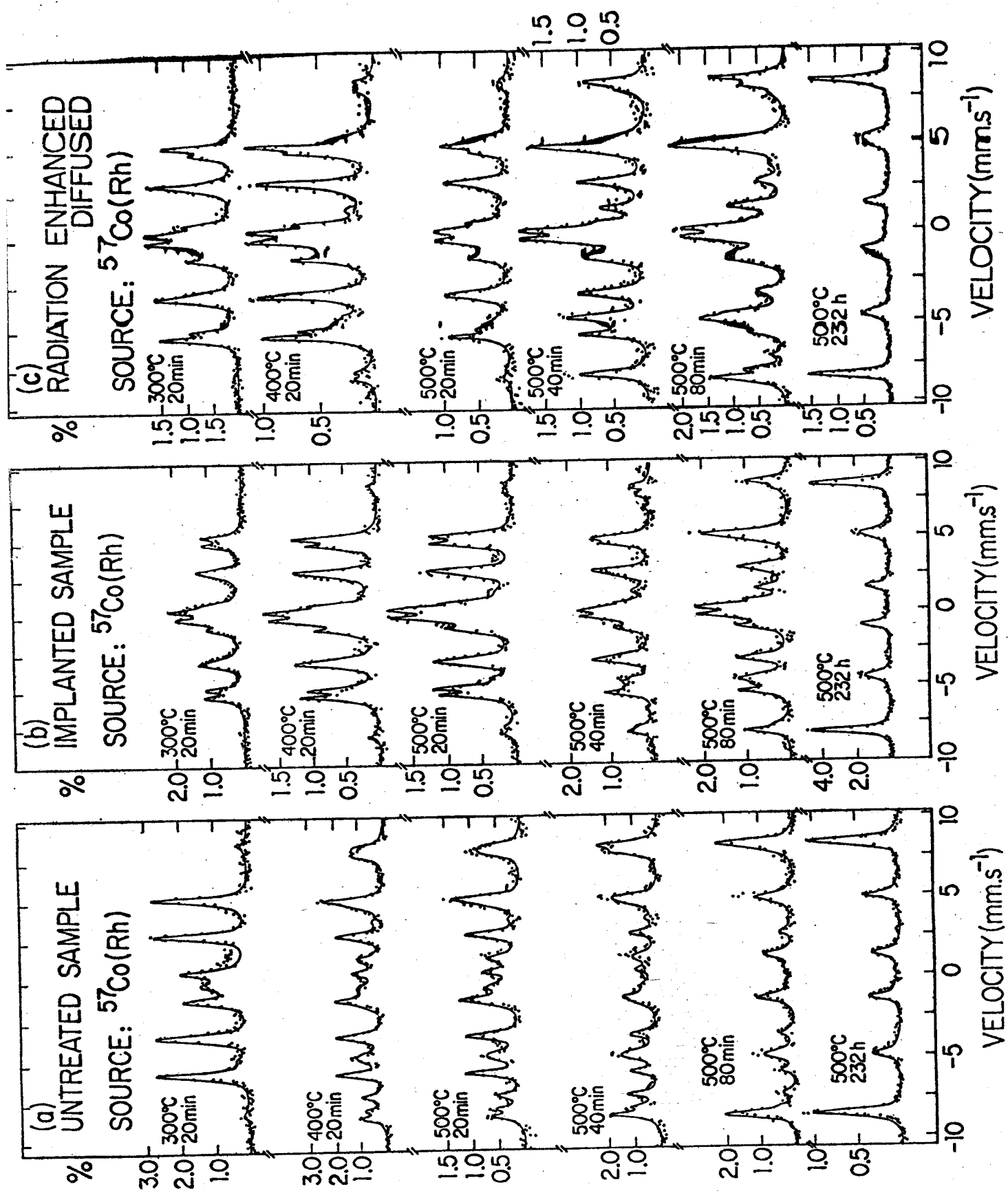


FIG. 7

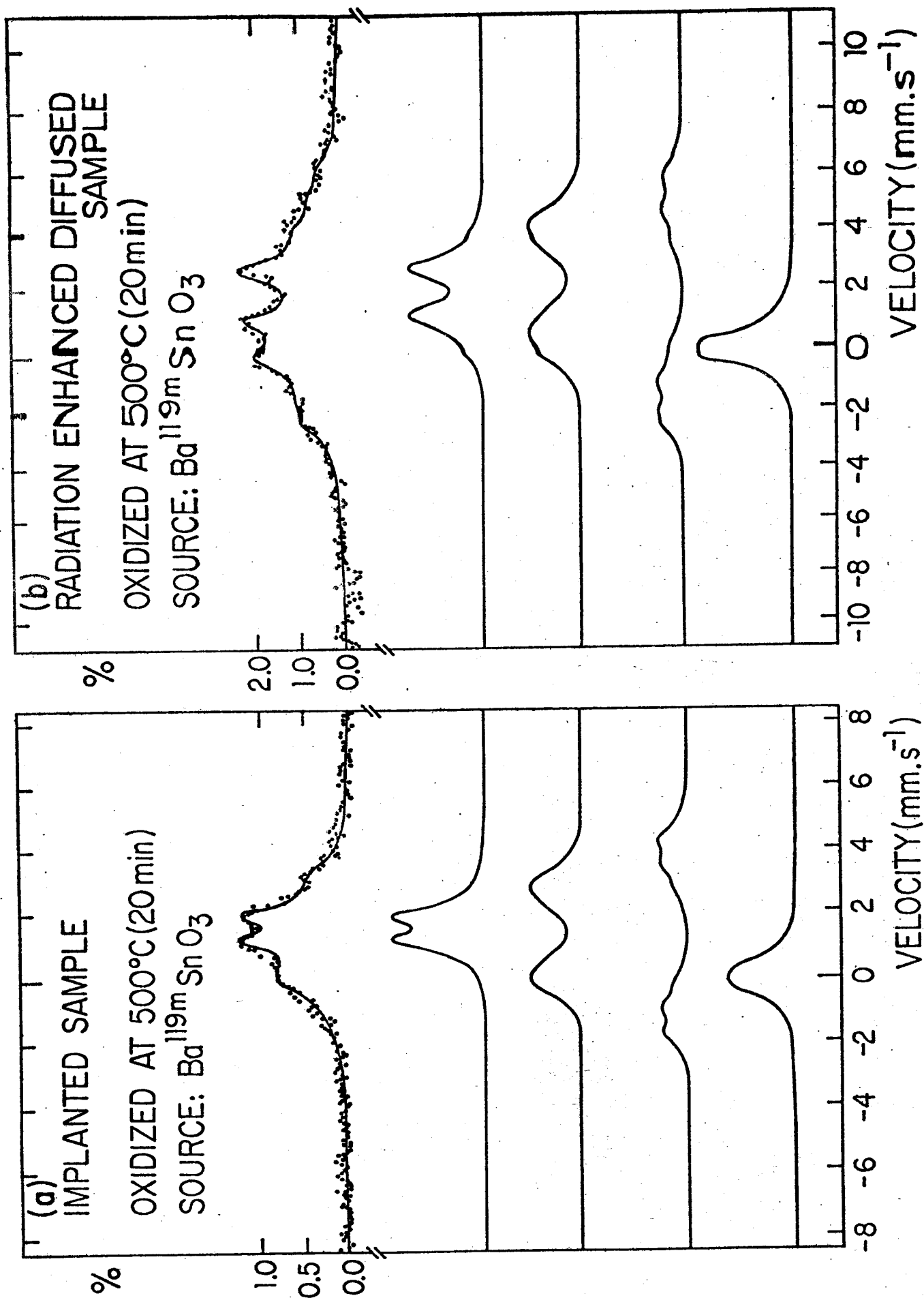
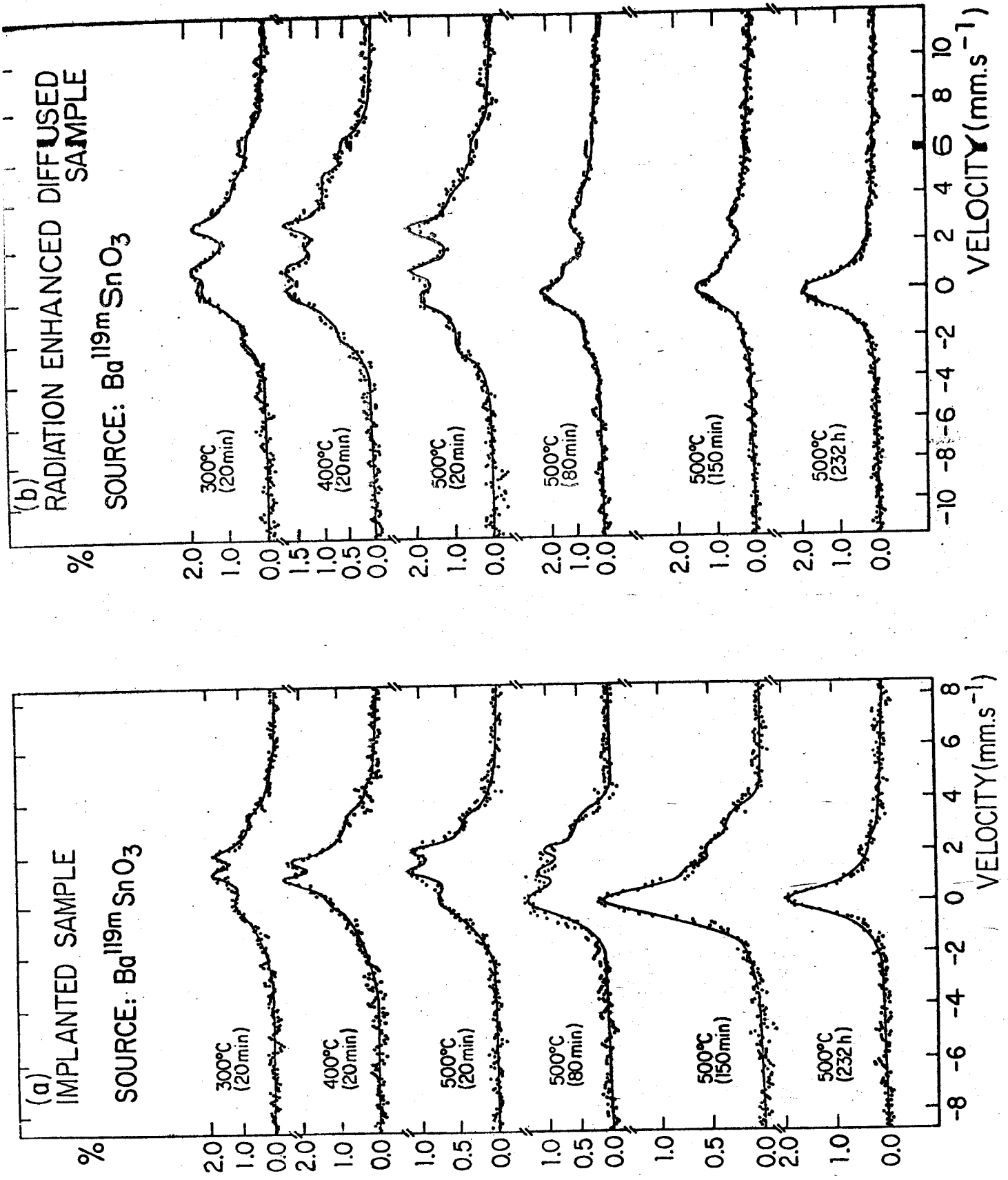


FIG. 8



APÉNDICE - III

ANALYSIS OF UNRESOLVED RBS SPECTRA*

C. Scherer, S.R. Teixeira, I.J.R. Baumvol

Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul
90000 Porto Alegre, RS, Brasil

ABSTRACT

A numerical algorithm is presented to analyze RBS spectra for which the alpha particles scattered by two different types of atoms in different positions in the sample are counted in the same channel.

The unresolved experimental spectrum is separated in two different spectra, one for each type of atom, and the corresponding depth profiles of the atomic densities are obtained.

*Work supported in part by CNPq and FINEP.

I - INTRODUCTION

In measuring concentration depth profiles of impurity atoms by means of Rutherford Backscattering (RBS), the most common situation is when the impurity atoms have masses much bigger than the host atoms^[1]. In these cases, the energy spectrum of the alpha particles scattered by the former is clearly separated from the rest of the spectrum, which corresponds to particles scattered by the latter. Difficulty arises when the masses of the impurity and host atoms are not very different or when the depth of the impurity distribution is large, so that the different contributions to the spectra due to impurity and host atoms overlap. This problem is specially serious in laboratories where the energy of the incident beam is limited to a rather small maximum value (say 700 keV instead of the more usual 2 MeV), or when the mass of the impurity is smaller than the mass of the host atoms.

Numerical methods to analyze unresolved RBS spectra have been proposed recently^[2,3,4]. The proposed methods are generally based on the idea of superimposing theoretical spectra, with a number of indetermined parameters, which are then varied to give a best fit to the experimental result.

In the present paper we present a different method to analyze RBS spectra of samples composed of atoms of two elements, A and B, with masses m_A and m_B . For definiteness we assume $m_B > m_A$, but any one of them may be the impurity, the other being the host.

II - RESOLUTION AND STOPPING POWER

To facilitate the explanation of the algorithm we assume at the start two idealizations, which are not correct, but will be corrected at the end of the calculation:

- 1) The detection system is assumed to have ideal resolution, so that an alpha particle scattered by a given atom (A or B) at a given depth position x in the sample can only be counted in a certain channel i of the spectrum.
- 2) The stopping power is assumed to be a known function of energy and position in the sample,

$$\frac{dE}{dx} = S(E, x). \quad (1)$$

We can, for example, if the host atoms are of type A, start with

$$S(E, x) = S_A(E) = n_A^0 \epsilon_A(E) \quad (2)$$

where n_A^0 is the atomic density (number of atoms per unit volume) of a sample of pure A material, and $\epsilon_A(E)$ is a polynomial function for the stopping cross section of alpha particles by A atoms. After we have calculated from the experimental spectrum the densities $n_A(x)$ and $n_B(x)$ in the way to be explained below, we recalculate the stopping power by Bragg's rule^[1],

$$S(E, x) = n_A(x) \epsilon_A(E) + n_B(x) \epsilon_B(E)$$

and repeat the calculation of the densities $n_A(x)$ and $n_B(x)$, use again eq (2) for the stopping power, and so on, until the new densities are sufficiently similar to the previous

ones, i.e., until we reach self consistency. According to our experience, convergence is achieved very fast, typically after two or three "rounds".

The number of counts in channel number i is the sum

$$H_i = H_i^A + H_i^B \quad (3)$$

of the numbers of particles scattered by A and B atoms, which arrive at the detector with energy $E_i \pm 1/2 W$, E_i being the central energy of channel i and W its width. The assumption 1) is equivalent to saying that W is equal to the energy difference between two consecutive channels, $E_{i+1} = E_i - W$. We have chosen to number the channels with decreasing energy, starting with the edge of the heaviest element,

$$E_1 = K_B E_0 \quad (4)$$

where E_0 is the energy of the incident beam and K_B is the kinematic factor for alpha particles back-scattered by B atoms [1].

The energy of channel i is then

$$E_i = K_B E_0 - (i - 1) W \quad (5)$$

with $i = 1, 2 \dots N$.

III - CALCULATION OF THE ATOMIC POSITIONS

We will denote by X_i^A (or X_i^B) the position where an A (or B) atom is situated if an alpha particle scattered by it is detected with energy E_i . The systematics explained below to calculate those positions is the same for X_i^A and X_i^B . For

this reason we avoid the labels A or B in this section. Apart from the position X_i of the scattering atom we will make use of the following symbols (see fig. 1):

Δ_i = width of the slice between X_i and X_{i+1} , so that

$$X_{i+1} = X_i + \Delta_i.$$

δ_i = energy lost by the alpha particle while crossing the slice Δ_i in the ingoing path. The slices are sufficiently narrow to allow us to put

$$\delta_i = \Delta_i S(E_0 - \sum_{j=1}^{i-1} \delta_j, X_i) \quad (6)$$

ϵ_j^i = energy lost by the alpha particle while crossing the slice Δ_j in the outgoing path. Since the stopping power $S(E, x)$ depends on the energy, ϵ_j^i does not depend only on the slice Δ_j but also on the position X_i where the alpha particle has been scattered.

ΔE_i^{in} = energy lost in the whole ingoing path, from the surface to X_i

ΔE_i^{out} = energy lost in the whole outgoing path, from X_i to the surface.

ΔE_i^K = energy lost during the collision with the atom at X_i .

It is clear that

$$\Delta E_i^{\text{in}} + \Delta E_i^{\text{out}} + \Delta E_i^K = E_0 - E_i \quad (8)$$

A natural discretization of the integral

$$\Delta E_i^{\text{in}} = \int_0^{X_i} S(E, X) dX \quad (9)$$

is

$$\Delta E_{i+1}^{\text{in}} = \sum_{j=1}^i \delta_j = \sum_{j=1}^{i-1} \delta_j + \Delta_i S(E_0 - \Delta E_i^{\text{in}}, X_i) \quad (10)$$

and similarly

$$\Delta E_{i+1}^{\text{out}} = \Delta E_i^{\text{out}} + \Delta_i S(E_i + \Delta E_i^{\text{out}}, X_i) \quad (11)$$

where

$$\Delta E_i^{\text{out}} = \sum_{j=1}^{i-1} \epsilon_j^i \quad (12)$$

and

$$\epsilon_j^i = \Delta_j S(E_i + \sum_{k=1}^{j-1} \epsilon_k^i, X_j). \quad (13)$$

Since

$$\Delta E_{i+1}^{\text{K}} = (1-K) (E_0 - \Delta E_{i+1}^{\text{in}}), \quad (14)$$

we can put the equations (10), (11) and (14) in the equation (8) and obtain

$$\Delta_i = [K(E_0 - \Delta E_i^{\text{in}}) - (E_i + \Delta E_i^{\text{out}})] / [KS(E_0 - \Delta E_i^{\text{in}}, X_i) + S(E_i + \Delta E_i^{\text{out}}, X_i)] \quad (15)$$

Using equations (6) through (15) we can easily calculate all the above mentioned variables in the following order:

Δ_1 (remember that $\Delta E_i^{\text{in}} = E_1^{\text{out}} = 0$ and $X_1 = 0$), δ_1 , ΔE_2^{in} , ϵ_1^2 , ΔE_2^{out} , X_2 , Δ_2 , δ_2 , ΔE_3^{in} , ϵ_1^3 , ϵ_2^3 , ΔE_3^{out} , X_3 , ..., Δ_i , δ_i , $\Delta E_{i+1}^{\text{in}}$, ϵ_1^{i+1} , ..., ϵ_i^{i+1} , $\Delta E_{i+1}^{\text{out}}$, X_{i+1} , ...

This calculation has to be performed twice, once for the case of scattering by A atoms, giving the positions X_i^A , the thickness Δ_i^A and the incidence energies

$$E_i^A = E_0 - \Delta E_i^{\text{in}}, \quad (16)$$

and once for B atoms, with variables X_i^B , Δ_i^B and E_i^B defined analogously.

At the end of this calculation one defines the integer $j(i)$ by the expression

$$X_{j(i)}^A = X_i^B. \quad (17)$$

Usually there will be no integer j such that, for a given i , the equation (17) is exactly satisfied. It is sufficient, for our purpose, to take the value of j which gives the best approximation for the equation (17). In particular, since $i = 1$ is defined such that $X_1^B = 0$, then $j(1)$ is the edge of the A element, with $X_{j(1)}^A = 0$.

IV - CALCULATION OF THE ATOMIC DENSITIES

The general expression for the number of counts in the i^{th} channel corresponding to alpha particles scattered by A atoms is

$$H_i^A = C n_A (X_i^A) \Delta_i^A Z_A^2 / (E_i^A)^2 \quad (18)$$

where Z_A is the atomic number of A atoms and C is a normalization constant independent of the channel number and the kind of the scattering atom. One can obtain the value of C by comparing equation (18) with the experimental value of H_i in a region of the spectrum which corresponds to counts of particles scattered by A atoms located in a position of the sample where there are no B atoms. One can also normalize by a separate RBS measurement on a pure sample, keeping track of the total dose of incident alpha-particles.

For the ideal detector which we are considering, all measurements from channel 1 to $j(1) - 1$ correspond to alpha particles scattered by B atoms.

Thus

$$H_i^A = 0 \text{ and } H_i^B = H_i \text{ for } i = 1, 2, \dots, j(1)-1.$$

From one equation equivalent to (18) for B atoms follows:

$$n_B(x_i^B) = H_i^B (E_i^B)^2 / (C \Delta_i^B Z_B^2). \quad (19)$$

We calculate the atomic density of B atoms in the region from

$x_1^B = 0$ to $x_{j(1)-1}^B$. Knowing $n_B(x_i^B)$ we can calculate

$n_A(x_i^B) \equiv n_A(x_{j(i)}^A)$ if we assume that the total atomic density

$$n = n_A + n_B \quad (20)$$

is a known function of the concentration

$$C_B = n_B/n.$$

For a computer program one may, for example, use a set of parameters and some interpolation procedure, such that the value of $n(C_B)$ coincides with a set of points with known experimental values for alloys or compounds.

Knowing $n_A(x_i^B) \equiv n_A(x_{j(i)}^A)$ one calculates from equations (18) $H_{j(i)}^A$ and, by using this result and the experimental value $H_{j(i)}^B$ in equation (3), we obtain $H_{j(i)}^B$.

Subsequently, by using again the same equations, we obtain $n_B(x_{j(i)}^B)$, $n_A(x_{j(i)}^B) \equiv n_A(x_{j(j(i))}^A)$, $H_{j(j(i))}^A$, $H_{j(j(i))}^B$, and so on, until we have analysed the whole spectrum.

V - TREATMENT OF THE FINITE RESOLUTION

A real experimental spectrum is the convolution of the function $f(E)$, which represents the number of particles leaving

the sample with energy E , and the probability $P(E-E_i)$ that a particle having energy E is counted in channel i . This has an important smoothing effect on the regions of the spectrum which correspond to positions in the sample where the atomic densities show discontinuities, like the external surface or even internal surfaces, separating different compositions of the material. Thus, if an ideal spectrum would look like the dashed line in fig. 2, the real spectrum looks like the full line. Thus in channels close to channel 1, for example, the theoretical values of H_i are in disagreement with the experimental values. This introduces an error in our calculation which will be reflected also in the channels close to $j(1)$, $j(j(1))$, etc.

This effect is shown in fig. 3. The continuous lines of fig. 3-b show a hypothetical distribution $n_B(X)$ of B atoms in a matrix of A atoms, where we have assumed that the total atomic density is independent of concentration, i.e., $n = n_A + n_B = \text{constant}$. Theoretical spectra H_i^A and H_i^B were then calculated from eq. (18) and the prescription of Section III to relate channel number to atomic position. The values of the parameters used are those appropriate for Sn (as element B) implanted into Fe (element A). The spectrum shown in fig. 3-a is the sum $H_i = H_i^A + H_i^B$ convoluted with a Gaussian distribution for the probability $P(E-E_i)$. From this spectrum, following the procedure described in Section IV, we obtained the densities $n_A(X)$ and $n_B(X)$ represented by the dashed lines in fig. 3-b. We see that, apart from the regions which reflect the errors in the calculation due to the finite resolution of the detec-

tion system, as mentioned above, the calculated densities reproduce the original ones (full lines).

Thus, in applying the procedure to a real spectrum one has to disregard the results obtained for the channels close to the discontinuities on the atomic concentrations, using for these regions an interpolation from the values obtained for the other channels.

Once a first set of values is obtained for $n^A(x_i)$ and $n^B(x_i)$ we use equation (2) to recalculate the stopping power and repeat the whole procedure as explained in Section II.

Finally, we apply the algorithm developed in the present work to a typical RBS analysis currently performed in our laboratory, namely the determination of the concentration depth profiles of Sn atoms radiation enhanced diffused into an iron substrate by means of Ar^+ bombardment^[5]. We used the 760 keV alpha particles beam from the Porto Alegre HVEE-400 ion implanter. The backscattered particles were detected at 160° to the incidence direction and the energy resolution of the spectrometer was 14 keV.

In fig. 4-a we show an experimental RBS spectrum and in fig. 4-b the Sn and Fe concentration versus depth profiles, where the effect of the finite resolution at the edge is clearly recognizable and we also show the adequate interpolation in the discontinuities regions.

In fig. 5 we show a series of RBS spectra, starting with the one corresponding to the unbombarded tin film deposited on the surface of the iron substrate, and going through the

spectra obtained after bombardment with 150 keV Ar^+ ions at increasing doses. For each experimental RBS spectrum we plot at the right hand side the respective Sn and Fe concentration depth profiles obtained with the algorithm described in the present work.

REFERENCES

1. Chu, W.K., Mayer, J.M., Nicolet, M.A. - Backscattering Spectroscopy - Academic Press, New York, 1978.
2. Doolittle, L.R. - Nucl. Instr. and Meth. B9, 344 (1985).
3. Kido, Y. and Oso, Y. - Nucl. Instr. and Meth. B9, 291 (1985).
4. Herman, M. - J. Vac. Sci. Technol. B2(4), 748 (1984).
5. Dionisio, P.H., Scherer, C., Teixeira, S.R. and Baumvol, I.J.R. - To be published in Nucl. Instr. and Meth. B.

FIGURE CAPTIONS

Figure 1 - Longitudinal section of the sample, showing the notation used in the text.

Figure 2 - The full line shows the effect on the RBS spectrum of the finite resolution of the detection system, as compared to the case of ideal resolution (dashed line).

Figure 3 - (a) The dashed lines represent the ideal number of counts per channel of alpha-particles scattered by A (H_i^A) and B (H_i^B) atoms, corresponding to the atomic densities of (b). The full line is the total calculated spectrum, obtained adding up $H_i^A + H_i^B$ and convoluting with a Gaussian probability distribution with a half-width of four channels.

(b) The full lines show a hypothetical concentration of element B and the corresponding complementary concentration of element A as a function of depth. The dashed lines are the densities obtained according to the procedure described in the text, using the full line of (a).

Figure 4 - (a) Experimental RBS spectrum obtained from a Fe substrate radiation enhanced diffused with Sn by means of Ar^+ bombardment. The experiment was performed with a 760 keV alpha-particle beam, detecting the backscattered particles at 160° with the incidence direction. The energy resolution was 14 keV (see Reference 5).

(b) The heavy and light dots represent the atomic densities of Sn and Fe, respectively, as a function of depth

obtained from (a), using the algorithm explained in the text. The full lines are interpolations, avoiding the errors originated by the finite resolution of the detection system (see text).

Figure 5 - Left Hand Side: RBS spectra obtained in the same experimental conditions as in Fig. 4, for a 800 Å thick tin film deposited on the surface of an iron substrate (Fig. 5-a) and for the same sample after bombardment with 150 keV Ar⁺ ions at increasing doses (Figs. 5-b to 5-e).

Right Hand Side: The corresponding concentration versus depth profiles for each experimental spectrum, obtained using the method of the present work (see Reference 5).

FIG. 1

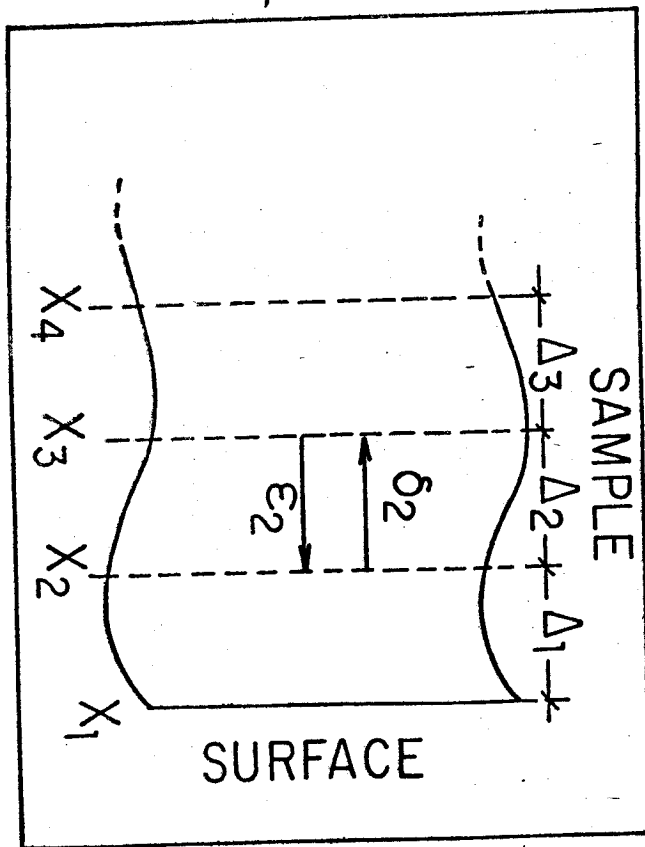
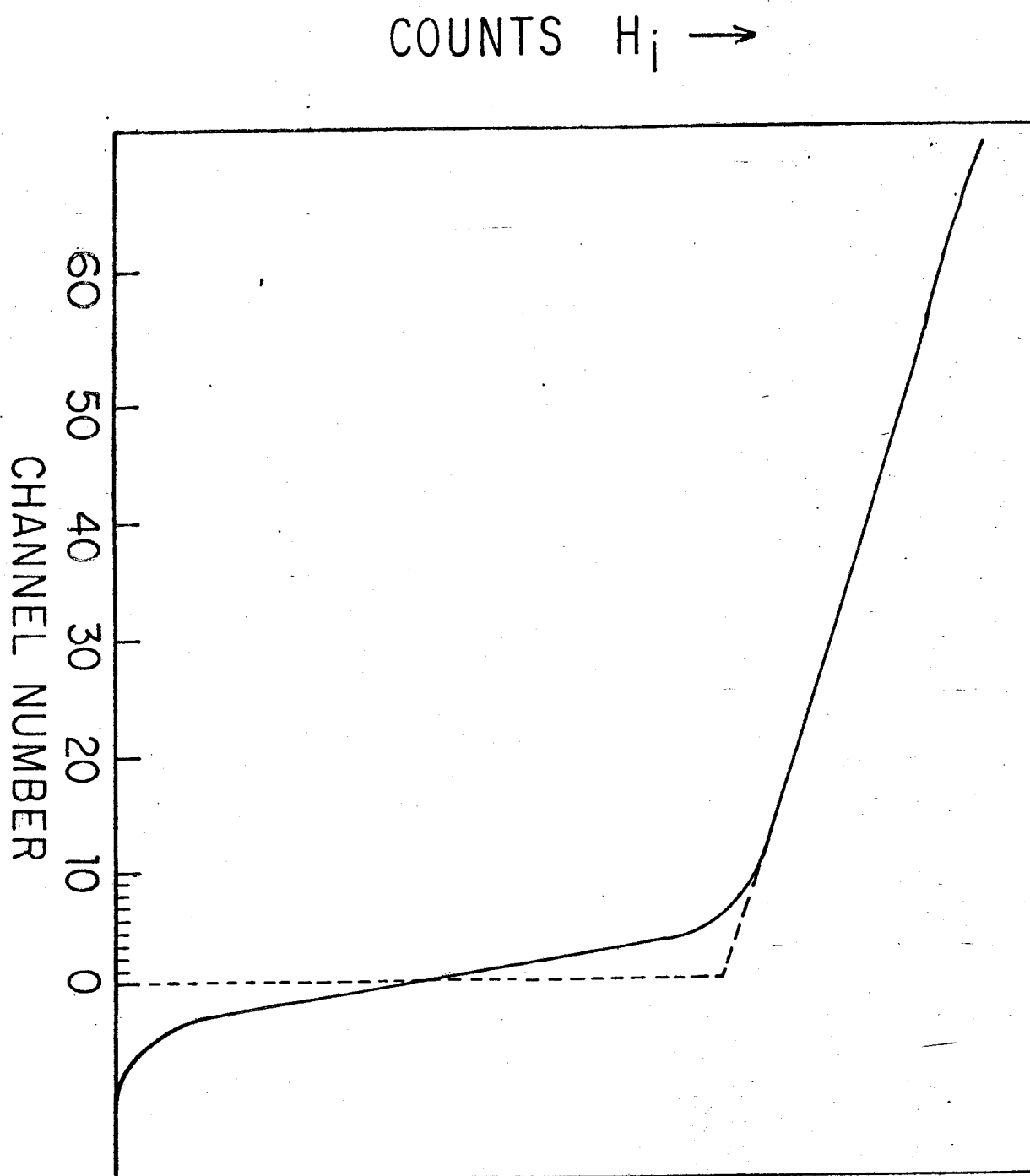
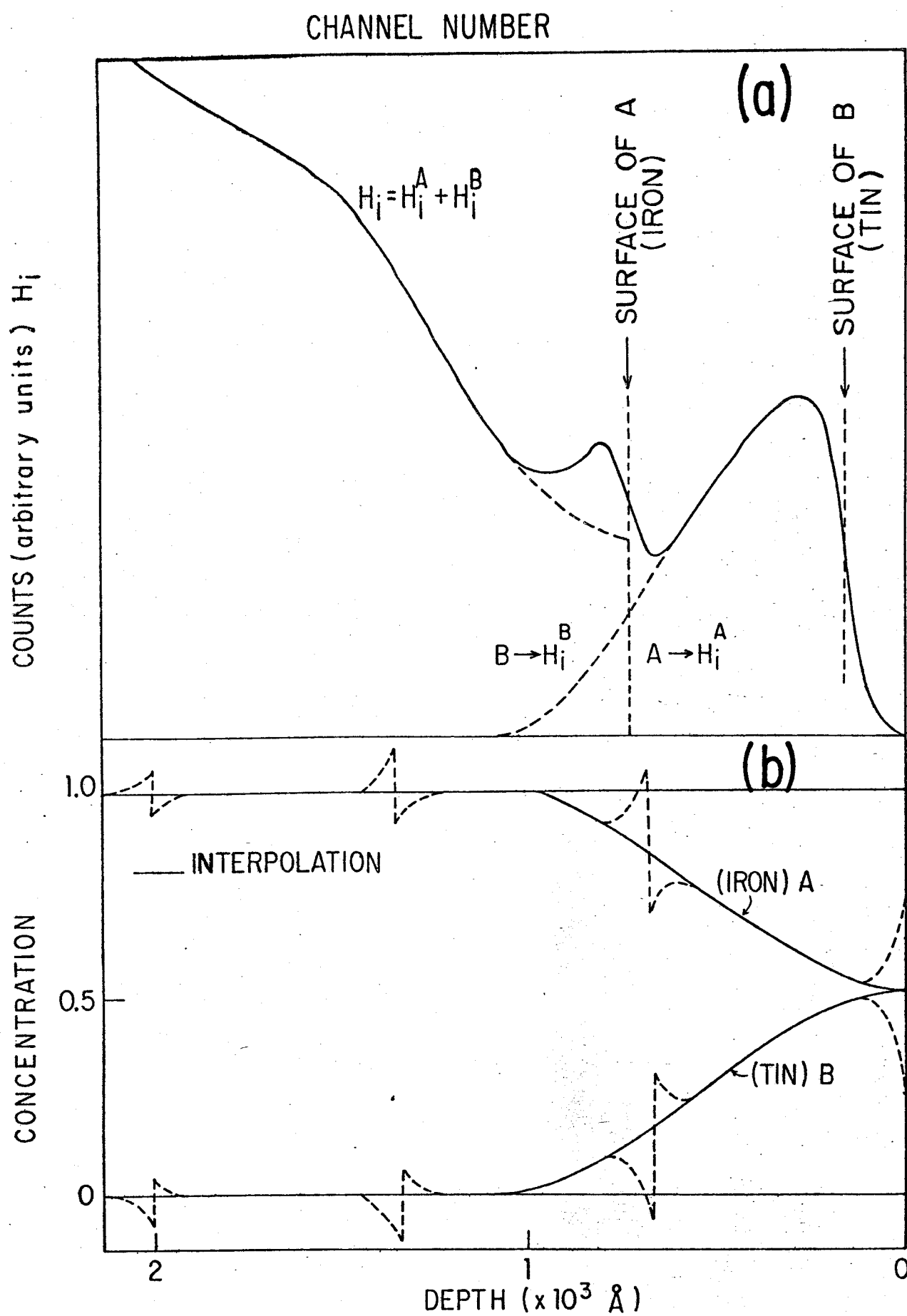


FIG. 2





ENERGY (in keV)

FIG. 4

