

## Transformation des Réseaux Métalliques par Insertion d'Atomes d'Azote II. Nitruration d'un Alliage Ni-Fe

NOBUZO TERAO

*European Research Associates, s.a., 95, rue Gatti de Gamond  
Brussels 18, Belgium*

Transformation of the Metallic Lattices by Insertion of Nitrogen Atoms. II. Nitriding of Ni-Fe Alloy: The transformation of a Ni-Fe lattice, which corresponds to the composition of  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ , after nitriding a thin evaporated film in an atmosphere of ammonia at different temperatures (200–450°C) is followed by electron diffraction.

First, a considerable expansion of the initial f.c.c. lattice of the alloy is observed with the formation of  $(\text{Ni-Fe})_4\text{N}$ . Then, this expanded cubic lattice is transformed into an hexagonal form of  $(\text{Ni-Fe})_3\text{N}$ . The structure of these two nitrides is isomorphic respectively with  $\text{Ni}_4\text{N,I}$ , and  $\text{Ni}_3\text{N}$ . In the course of these studies, a new type of nitride is found which has a tetragonal form and is attributed to  $(\text{Ni-Fe})_2\text{N}$ .

### 1. Introduction

Dans un travail précédent<sup>1)</sup>, nous avons suivi la transformation du nickel par insertion d'atomes d'azote en utilisant la technique de diffraction électronique. Cette transformation se fait suivant le schéma:  $\text{Ni(c.f.c.)} \rightarrow \text{Ni}_4\text{N, I (cubique) et Ni}_4\text{N, II (tetragonal)} \rightarrow \text{Ni}_3\text{N (hexagonal)}$ . D'autre part, le système fer-azote, étudié par rayons-X, est un exemple qui présente une grande variété de formes de la structure interstitielle<sup>2)</sup>. Les nitrures de fer principaux sont  $\text{Fe}_4\text{N} (\gamma' : \text{cubique})$ ,  $\text{Fe}_3\text{N} (\varepsilon : \text{hexagonal})$  et  $\text{Fe}_2\text{N} (\zeta : \text{orthorhombique})$  mais on signale de plus l'existence d'autres nitrures; le nitrure austénitique ( $\gamma$ ) qui est stable seulement à haute température, le nitrure martensitique ( $\alpha'$ ), une forme tétragonale centrée qui correspond à  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2 (\alpha')$  et une forme hexagonale de  $\text{Fe}_{24}\text{N}_{10}$ . Les structures du  $\text{Fe}_4\text{N} (\gamma')$  et du  $\text{Fe}_3\text{N} (\varepsilon)$  sont isomorphes respectivement avec  $\text{Ni}_4\text{N, I}$  et  $\text{Ni}_3\text{N}$ . K. H. Jack<sup>2)</sup> a discuté aussi la relation entre plusieurs modifications de la forme hexagonale, dérivées de la phase  $\varepsilon$ ;  $\text{Fe}_{24}\text{N}_6$ ,  $\text{Fe}_{24}\text{N}_8$ ,  $\text{Fe}_{24}\text{N}_{10}$  et  $\text{Fe}_{24}\text{N}_{12}$ .

En nous basant sur les connaissances des transformations des réseaux métalliques du fer et du nickel par insertion d'atomes d'azote, nous avons commencé l'étude de la nitruration de leurs alliages et choisi tout d'abord un alliage riche en nickel qui correspond au composé  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ , ce qui donne en poids 76% de nickel et 24% de fer.

Les échantillons de départ ont été préparés par vaporisation de l'alliage sous vide sur

une surface de NaCl fraîchement clive. On obtient ainsi des couches minces de 300–500 Å d'épaisseur qu'on nitrure, soit sur leur support de NaCl, soit détachées. Les dernières sont déposées sur une grille métallique recouverte d'un film en collodion. La nitruration a été faite par passage de gaz ammoniac sur ces couches minces, polycristallines ou monocristallines, chauffées à différentes températures (200–450°C) pour une durée de traitement comprise entre 1 et 4 heures.

### 2. Résultats

a) *Nituration des couches minces polycristallines.*

L'alliage de départ est cubique face centrée de paramètre  $a=3.56$  Å. Aux températures de nitruration de 200 à 300°C, on constate que la maille c.f.c. de l'alliage se dilate par insertion d'atomes d'azote, le paramètre change de  $a=3.56$  Å en  $a=3.766$  Å. La maille c.f.c. est conservée, mais on observe quelque anneaux faibles correspondant aux réflexions de sur-structure (100), (110), (210) etc. . . Cette maille dilatée peut être attribuée au  $(\text{Ni-Fe})_4\text{N}$  qui a la même structure que celle du  $\text{Ni}_4\text{N,I}$  et du  $\text{Fe}_4\text{N} (\gamma')$ .

Aux températures comprises entre 300 et 350°C environ, il se produit une forme hexagonale dont les paramètres sont:  $a=2.691$  Å,  $c=4.344$  Å,  $c/a=1.614$ . Le diagramme de cette forme (Photo 1) montre outre les réflexions normales de la forme hexagonale compacte, plusieurs raies de surstructure qui

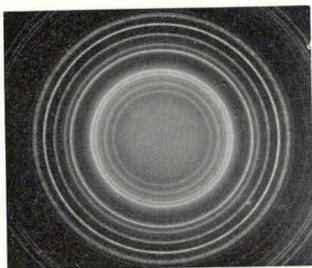


Photo. 1. Diagramme de diffraction électronique de la forme hexagonale  $(\text{Ni-Fe})_3\text{Ni}$ , obtenue par nitruration de 2 heures à  $300^\circ\text{C}$  sur  $\text{NaCl}$ . Ce diagramme montre de plus quelques anneaux de réflexion de l'oxyde de fer  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

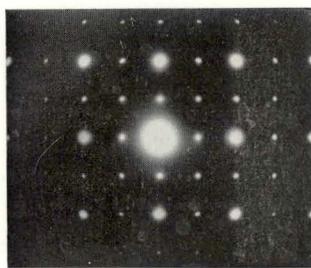


Photo. 3. Diagramme de diffraction électronique de la forme cubique monocristalline  $(\text{Ni-Fe})_4\text{N}$ , obtenue par nitruration de 4 heures à  $350^\circ\text{C}$  sur membrane de collodion.

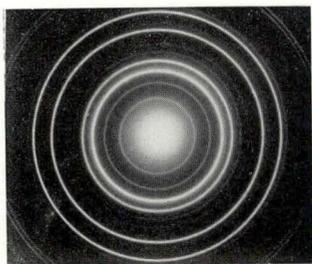


Photo. 2. Diagramme de diffraction électronique de la forme cubique  $(\text{Ni-Fe})_4\text{N}$ , obtenue par nitruration de 3 heures à  $330^\circ\text{C}$  sur membrane de collodion.

sont tout à fait identiques à celles du nitrure de nickel hexagonal  $(\text{Ni}_3\text{N})$ . Les paramètres de cette maille supérieure sont  $a_s = \sqrt{3}a = 4.661 \text{ \AA}$ ,  $c_s = c = 4.344 \text{ \AA}$ .

Les diagrammes de diffraction de l'alliage nitruré entre  $300$  et  $450^\circ\text{C}$  sont beaucoup plus nets qu'entre  $200$  et  $300^\circ\text{C}$ . Après nitruration d'une heure à environ  $350^\circ\text{C}$ , on obtient soit le nitrure  $(\text{Ni-Fe})_3\text{N}$  (hexagonal), soit la variété  $(\text{Ni-Fe})_4\text{N}$  (cubique). Cependant, au fur et à mesure que la température et la durée de traitement augmentent, la proportion du nitrure hexagonal diminue progressivement et en fin de compte, on n'obtient que le nitrure cubique  $(\text{Ni-Fe})_4\text{N}$ . On assiste à haute température à une dénitruration de la forme hexagonale. La photo 2 reproduit le diagramme du  $(\text{Ni-Fe})_4\text{N}$  où l'on observe l'apparition nette des réflexions de sur-structure. Au cours de l'expérience de nitruration sur l'échantillon polycristallin, nous avons souvent observé des anneaux de

réflexion qui ne correspondent ni au  $(\text{Ni-Fe})_4\text{N}$  ni au  $(\text{Ni-Fe})_3\text{N}$ . Ce sont ceux de  $2.83$ ,  $2.25$ ,  $2.00$ ,  $1.76$ ,  $1.42$ ,  $1.36 \text{ \AA}$  etc. et qui apparaissent surtout par nitruration à  $330$ - $350^\circ\text{C}$ . Nous discuterons plus loin ces réflexions.

#### b) Nitruration des couches minces monocristallines.

L'observation se fait normalement avec le faisceau d'électrons perpendiculaire au plan  $(001)$  de l'échantillon. Le diagramme de la variété cubique  $(\text{Ni-Fe})_4\text{N}$  apparaît sous forme de taches montrant que l'orientation monocristalline de l'échantillon de départ est conservée (Photo 3). Par contre, le  $(\text{Ni-Fe})_3\text{N}$  donne des anneaux fins et ponctués indiquant la subdivision du monocristal en plusieurs cristaux qui croissent rapidement. Le diagramme du premier stade de la transformation  $(\text{Ni-Fe})_4\text{N} \rightarrow (\text{Ni-Fe})_3\text{N}$  montre que la relation d'orientation entre ces deux formes est la même que celle déjà établie entre  $\text{Ni}_4\text{N}$  et  $\text{Ni}_3\text{N}$ ;  $(111)\text{-cubique} // (001)\text{-hexagonal}$  et  $[10\bar{1}]\text{-cubique} // [2\bar{1}\bar{1}0]\text{-hexagonal}$ .

En plus des réflexions mentionnées ci-dessus il apparaît, parfois, après nitruration à  $330$ - $350^\circ\text{C}$ , certaines taches qui correspondent aux distances réticulaires observées déjà sur l'échantillon polycristallin. Notre attention a été portée spécialement sur ces réflexions sur lesquelles on constate surtout :

1) Une tache intense à  $1.36 \text{ \AA}$  qui apparaît tout près de la tache  $(220)$  de la forme cubique  $(\text{Ni-Fe})_4\text{N}$  et qui est toujours séparée en deux arcs de cercle.

2) Une tache intense à  $1.42 \text{ \AA}$  également dans la position de  $(220)$ .

3) Une tache intense à  $2.00 \text{ \AA}$  dans la position  $(200)$ .

4) Une tache faible à 1.76 Å qui apparaît tout près de la position (210) de (Ni-Fe)<sub>4</sub>N.

5) Une tache faible à 2.83 Å dans la position (110).

Ces taches anormales coexistent normalement avec d'autres réflexions; soit de (Ni-Fe)<sub>4</sub>N, soit de (Ni-Fe)<sub>3</sub>N, soit de tous les deux et donc assez difficile à distinguer les unes des autres. Les Fig. 1 (a) et (b), obtenues après examen de plusieurs échantillons, résument la distribution des taches de réflexions et nous sommes amenés à l'existence d'une nouvelle forme tétragonale.

c) Structure de la forme tétragonale.

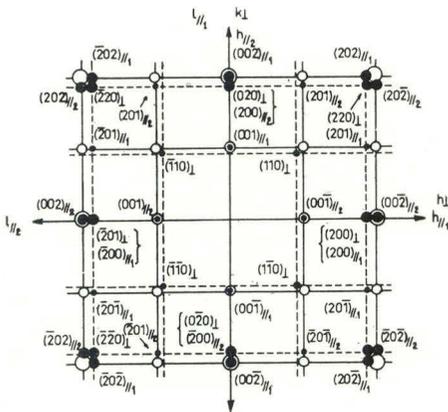


Fig. 1 (a). Interprétation du diagramme de la forme tétragonale monocristalline (Ni-Fe)<sub>2</sub>N, pris avec le faisceau d'électrons perpendiculaire à la surface de l'échantillon—plan (001) du (Ni-Fe)<sub>4</sub>N. Les cercles blancs indiquent des taches de réflexion du (Ni-Fe)<sub>2</sub>N et les cercles noirs celles du (Ni-Fe)<sub>4</sub>N. Les taches (hkl)<sub>⊥</sub> appartiennent aux cristaux où l'axe [c] est perpendiculaire au plan (001) du (Ni-Fe)<sub>4</sub>N, tandis que les taches (hkl)//1 et (hkl)//2 appartiennent aux autres deux ensembles où l'axe [c] se trouve dans le plan parallèle à la surface de l'échantillon.

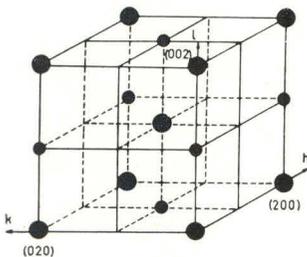


Fig. 1 (b). Distribution de l'intensité de réflexion dans la maille réciproque du (Ni-Fe)<sub>2</sub>N.

Bien que l'existence de la forme tétragonale a été suggérée tout d'abord par le diagramme de diffraction obtenu sur la couche monocristalline, il est opportun d'obtenir le diagramme de la forme polycristalline pour préciser la dimension et la structure de cette nouvelle forme. L'essai pour l'obtention de la forme tétragonale sans mélange d'autres phases était très difficile à réaliser, mais nous avons réussi après plusieurs expériences à obtenir quelques échantillons qui donnent le diagramme assez net de la forme tétragonale. La Photo 4 reproduit un de ces exemples, on y observe encore des anneaux faibles de la forme hexagonale (Ni-Fe)<sub>3</sub>N. Les paramètres de la phase tétragonale sont : a=4.006 Å, c=3.722 Å, c/a=0.929. De l'interprétation des diagrammes des formes poly- et mono-cristallines, nous avons conclu que la structure la plus probable de la forme tétragonale est identique à celle montrée dans la Fig. 2. Ceci indique l'existence du nitrure (Ni-Fe)<sub>2</sub>N ordonné. Ce modèle explique bien la dilatation du paramètre de la forme cubique (Ni-Fe)<sub>4</sub>N et l'aspect général de l'intensité de réflexion. Il est évidemment nécessaire de faire l'analyse des structures par mesure quantitative de l'intensité de réflexion pour

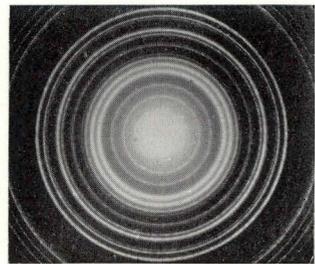


Photo. 4. Diagramme de diffraction électronique de la forme tétragonale (Ni-Fe)<sub>2</sub>N, obtenue par nitruration de 2 heures à 330°C sur NaCl. Ce diagramme montre de plus des anneaux faibles du (Ni-Fe)<sub>3</sub>N.

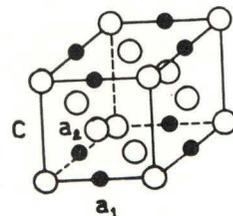
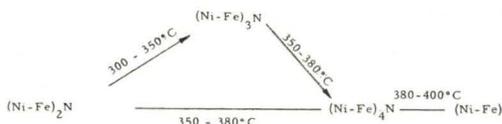


Fig. 2. Structure du nitrure tétragonal (Ni-Fe)<sub>2</sub>N.

préciser notre observation.

L'expérience du chauffage sous vide des nitrures, effectuée dans le microscope électronique, montre que le processus inverse (dénituration) se produit comme suit :



Ce travail a été supporté matériellement par l'Union Carbide Corporation, New York et

il est très agréable pour l'auteur de lui exprimer sa reconnaissance pour ce soutien. L'auteur remercie également Dr. R. H. Gillette et Dr. A. Berhezan leur encouragement et l'intérêt qu'ils ont mis dans ce travail.

### Bibliographie

- 1 N. Terao et A. Berghezan: J. Phys. Soc. Japan **14** (1959) 139. N. Terao: J. Phys. Soc. Japan **15** (1960) 227.
- 2 K. H. Jack: Acta Cryst. **3** (1950) 392; **5** (1952) 404.

## Structure and Phase Transition of Solid Hydrogen Sulphide

N. KITAMURA AND J. HARADA

*Physics Department, Tokyo Institute of Technology  
Oh-okayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan*

The structures and phase transitions of solid hydrogen sulphide were studied by electron diffraction and X-ray diffraction.

New two tetragonal phases were found to exist at low temperature besides the known cubic phase. The structures of the two tetragonal phases are related closely to each other and to that of the cubic phase. In the process of phase transition, streaks along the tetragonal [100]-axis or the cubic [111]-axis were observed on net patterns of electron diffraction. These streaks suggest the process of rearrangement of molecules. The locations of hydrogen sulphide molecules of the tetragonal phases were determined from Patterson maps.

One of the tetragonal structures belongs to space group  $P4_2$  or  $P4$  having lattice constants of  $a=6.75\text{\AA}$  and  $c/a=0.612$ . Four molecules in the unit cell are at a general position with parameters  $x=0.190$ ,  $y=0.280$  and  $z=0.250$ .

The molecules in the other tetragonal structure deviate slightly from the position to make up less symmetric structure having  $a$ -period twice as large as that of the high symmetric one.

Clusius<sup>1)</sup> has reported that solid hydrogen sulphide have two transition points at  $-170^\circ\text{C}$  and  $-147^\circ\text{C}$  with heat tonings of 361 and 108 cal/mol, respectively. The measurement of dielectric constant by Smyth and Hitchcock<sup>2)</sup> indicated also phase transitions to occur at these temperatures. Alpert<sup>3)</sup> studied these transitions by N.M.R. and concluded that the transition at  $-170^\circ\text{C}$  is an order-disorder transition. Previous X-ray studies<sup>4)</sup>

of this substance found only a face centred cubic structure throughout the whole range of low temperature from  $20^\circ\text{K}$  to  $150^\circ\text{K}$ .

Recently, the present authors<sup>5)</sup> reported that a first order phase transition from the cubic structure ( $a=5.74\text{\AA}$ ) to a tetragonal structure ( $a=13.51\text{\AA}$ ,  $c/a=0.306$ ) is observed by electron diffraction for the substance.

The low temperature phase was re-examined by X-rays and it was proved that the te-