

# **STUDII ȘI CERCETĂRI PRIVIND COMPORTAMENTUL OȚELURILOR DE ÎMBUNĂTĂȚIRE TRATATE TERMOCHIMIC PRIN NITRURARE**

Teză destinată obținerii  
titlului științific de doctor inginer  
la  
Universitatea "Politehnica" din Timișoara  
în domeniul ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR  
de către

**Ing. Mihaela-Corina FLOAREA**

Conducător științific:  
Referenți științifici:

prof.univ.dr.ing. Ioan ILCA  
prof.univ.dr. Bernard GRUZZA  
prof.univ.dr.ing. Maria NICOLAE  
conf.univ.dr.ing. Isodor PREJBAN

Ziua susținerii tezei: 26.09.2008

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- |                        |   |
|------------------------|---|
| 1. Automatică          | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie              | 8. Inginerie Industrială                    |
| 3. Energetică          | 9. Inginerie Mecanică                       |
| 4. Ingineria Chimică   | 10. Știința Calculatoarelor                 |
| 5. Inginerie Civilă    | 11. Știința și Ingineria Materialelor       |
| 6. Inginerie Electrică |   |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2008

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,  
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221  
e-mail: editura@edipol.upt.ro

## Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității mele desfășurate în perioada de doctorat în țară, precum și în străinătate. Deplasările în străinătate, respectiv la Université Blaise Pascal din Clermont-Ferrand, Franța, au fost susținute prin mobilități internaționale în cadrul a două programe din domeniul educației și formării profesionale. Primul, SOCRATES, s-a desfășurat în perioada 01.03.2007-31.05.2007 la Université Blaise Pascal din Clermont-Ferrand, alături de echipa de cercetare „Surfaces et Interfaces” condusă de Prof.dr. Bernard GRUZZA. Cel de-al doilea, LEONARDO da VINCI – Réseau EIFFEL 8, a cuprins un stagiul în perioada 10.09.2007-22.02.2008 la întreprinderea “Metallurgie Inovation” din Clermont-Ferrand, sub îndrumarea Prof.dr. Jean-Pierre CHERÉE.

Obiectivele lucrării sunt realizarea unui studiu privind fenomenele care au loc la nitrurarea în plasmă de amoniac, precum și la nitrurarea în plasmă de azot a oțelurilor de îmbunătățire. Materialul studiat este oțelul din marca 42CrMo4, utilizat curent în industria mecanică pentru fabricarea organelor de transmisii (arbori, roți dințate etc.) sau la confecționarea matrițelor pentru materiale plastice. Motivația investigațiilor și cercetărilor realizate se bazează pe importanța fenomenelor de coroziune și oboseală induse în materialele metalice de factori de natură mecanică sau chimică, ce sunt strâns legate de atât de proprietățile, cât și de compoziția chimică a straturilor superficiale ale pieselor tratate. Aceasta deoarece în metalurgia modernă o importanță deosebită se acordă cercetării proceselor fizico-chimice care au loc în straturile superficiale sau la interfața dintre substraturi.

Creșterea proprietăților de duritate, rezistență la coroziune, respectiv la oboseală ale oțelurilor de construcții se realizează prin tratamente termice și termochimice, dintre care nitrurarea în plasmă este unul dintre procedeele cele mai utilizate, ce rămâne un important și vast subiect de cercetare.

În continuare țin să mulțumesc, în primul rând, conducătorului de doctorat Prof.dr.ing. Ioan ILCA de la Universitatea „Politehnica” din Timișoara, precum și Prof.dr. Bernard GRUZZA, de la Universitatea Blaise Pascal din Franța, pentru acceptul de a fi coordonator al acestei teze de doctorat, pentru disponibilitatea, precum și pentru aportul tehnic și științific la realizarea experimentărilor. De asemenea, aș dori să mulțumesc Prof.dr.ing. Maria NICOLAE, Prof.dr.ing Teodor HEPUI, și Conf.dr.ing Isodor PEJBAN pentru că mi-ai făcut onoarea de a fi membrii ai juriului.

Asociez aceste mulțumiri și membrilor echipei „Surfaces et Interfaces” de la centrul de cercetare LASMEA din Clermont-Ferrand (Guillaume Monier, Luc Bideux și Christine Robert-Goumet), Conf.dr. Carmen ALIC, dar nu în ultimul rând colegilor, prietenilor și familiei.

Timișoara, 09.2008

Mihaela-Corina FLOAREA

FLOAREA, Mihaela-Corina

**Studii și cercetări privind comportamentul oțelurilor de îmbunătățire tratate termochimic prin niturare**

Teze de doctorat ale UPT, Seria 11, Nr. 6, Editura Politehnica, 2008, 178 pagini, 145 figuri, 40 tabele.

ISSN: 1842-7855

ISBN: 978-973-625-703-2

Cuvinte cheie:

Nitrurare în plasmă; Oțel 42CrMo4; XPS; EPMA; Microscopie optică și electronică; Microduritate; Profluri de azot; Oxidare atmosferică.

Rezumat,

Teza de doctorat tratează studii și cercetări privind influența duratei și temperaturii de niturare asupra morfologiei și grosimii stratului nitrurat în laborator cu ajutorul unei surse de plasmă de azot, precum și compararea din acest punct de vedere cu epruvete nitrurate în condiții industriale. Pentru analiza stratului nitrurat s-au utilizat metode de caracterizare fizico-chimică ce sunt utilizate recent în domeniul metalurgiei și fac apel la microanaliza cu ajutorul razelor X, electronilor sau ionilor.

În acest scop, s-au determinat profiluri de microduritate și de concentrație a fierului, azotului și oxigenului atât în direcție paralelă cu suprafața epruvetei, cât și în adâncimea stratului nitrurat. Astfel, studiile realizate la nivel atomic au condus la determinarea influenței defectelor induse în structura masei metalice de bază prin tratamentele termice anterioare nitrurării, precum și a defectelor apărute în timpul tratamentului asupra morfologiei și structurii stratului nitrurat.

De asemenea, utilizând spectroscopia de fotoelectroni XPS, s-a determinat cu precizie atât grosimea, cât și compoziția stratului nativ de oxid prezent pe suprafața epruvetelor înainte de niturare.

Rezultatele la scară nanometrică, obținute prin analiza de suprafață XPS, corelate cu rezultatele experimentărilor EPMA și de microduritate ( $HV_{0,3}$ ), obținute la scară micrometrică, au condus la: o mai bună înțelegere a fenomenelor care au loc la nitrurarea industrială a oțelurilor; o evaluare mai corectă a parametrilor tehnologici de efectuare a acestui tratament termochimic; aprecierea condițiilor pe care trebuie să le îndeplinească materialul metalic la nivel microstructural, în vederea eficientizării tratamentului termochimic de niturare industrială.

## Cuprins

Lista de tabele.....	8
Lista de figuri.....	9
1. Stadiul actual al cercetărilor privind nitrurarea oțelurilor.....	15
1.1. Introducere.....	15
1.2. Principiul nitrurării .....	15
1.2.1 Nitrurarea în băi de săruri.....	16
1.2.2 Nitrurarea gazoasă.....	16
1.2.3 Nitrurarea ionică.....	17
1.2.4 Nitrurarea cu o sursă de plasmă de azot.....	19
1.3. Mecanismul de formare a stratului nitrurat.....	20
1.4. Structura stratului nitrurat.....	22
1.4.1 Stratul de compuși.....	25
1.4.1.1 Nitrura $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N.....	25
1.4.1.2 Nitrura $\epsilon$ -Fe <sub>2-3</sub> N.....	25
1.4.2 Stratul de difuziune.....	26
1.4.2.1 Difuzia în oțeluri.....	26
1.4.2.2 Formarea precipitatelor.....	27
1.5. Proprietățile stratului nitrurat.....	28
1.5.1 Duritatea superficială.....	29
1.5.2 Tensiuni reziduale.....	29
1.6. Concluzii.....	30
2. Montaje experimentale și tehnicile de analiză utilizate.....	31
2.1. Introducere. Utilizarea ultra-vidului.....	31
2.2. Instalațiile experimentale de nitrurare.....	31
2.2.1 Instalația de nitrurare în laborator și analiză in-situ.....	31
2.2.1.1 Port-epruveta.....	32
2.2.1.2 Incinta de introducere a epruvetelor.....	33
2.2.1.3 Incinta de tratament in-situ.....	33
2.2.1.3.1 Sursa de ioni de argon.....	33
2.2.1.3.2 Sursa de plasmă.....	34
2.2.1.4 Incinta de analiză.....	35
2.2.1.4.1 Sursa de raze X.....	36
2.2.1.4.2 Sursa de electroni.....	38
2.2.1.4.3 Analizorul semisferic.....	38
2.2.1.5 Obținerea și controlul vidului.....	40
2.2.2 Instalația de nitrurare industrială Nitron 10.....	41
2.3. Tehnici de caracterizare fizico-chimică și mecanică.....	42
2.3.1 Spectroscopia de fotoelectroni cu raze X (XPS).....	42
2.3.1.1 Analiza calitativă .....	44
2.3.1.2 Analiza cantitativă.....	44
2.3.1.2.1 Secțiunea eficace de fotoionizare.....	45
2.3.1.2.2 Drumul liber mediu inelastic.....	45
2.3.1.2.3 Determinarea profilurilor de concentrație.....	47
2.3.1.3 Interpretarea spectrelor.....	47
2.3.1.3.1 Extragerea nivelului de fond.....	47

2.3.1.3.2	Tratamentul spectrelor.....	47
2.3.2	Spectroscopia pierderilor de energie (EELS).....	50
2.3.3	Determinări electrice.....	52
2.3.4	Microscopia optică.....	53
2.3.5	Microscopia electronică de baleiaj (MEB).....	55
2.3.6	Difracția razelor X (XRD).....	55
2.3.7	Microanaliza electronică (EPMA).....	56
2.3.8	Microduritatea.....	58
2.3.9	Concluzii.....	60
2.4.	Motivația importanței studiului privind comportarea oțelurilor de îmbunătățire.....	60
3.	Studii și cercetări de laborator privind comportarea oțelului 42CrMo4 tratat termochimic prin nitrurare.....	61
3.1.	Obiective. Plan de studii și încercări experimentale în laborator.....	61
3.2.	Operații și cercetări preliminare efectuate asupra probelor din oțel în vederea nitrurării în laborator.....	61
3.2.1	Materialul cercetat.....	61
3.2.2	Tratamente termice prelabile nitrurării și debitarea epruvetelor.....	62
3.2.3	Curățirea chimică a epruvetelor.....	64
3.2.4	Analiza epruvetelor în stare inițială în funcție de bombardamentul ionic...	64
3.2.4.1	Parametrii procesului de bombardament cu ioni de argon și analiza chimică XPS a stratului de contaminare.....	65
3.2.4.2	Analiza cantitativă a spectrului de fotoelectroni O <sub>1s</sub> .....	68
3.2.4.3	Modelarea intensităților XPS ale carbonului și fierului .....	70
3.2.4.4	Determinarea grosimii stratului de contaminare.....	72
3.2.4.5	Investigații MEB.....	73
3.2.5	Studii și cercetări efectuate asupra stratului de coroziune format în atmosferă pe suprafața epruvetelor.....	73
3.2.5.1	Stadiul actual al cercetărilor privind oxidarea atmosferică a oțelurilor....	74
3.2.5.1.1	Aspecte generale.....	74
3.2.5.1.2	Sinteza studiilor și cercetărilor XPS referitoare la oxidarea atmosferică a materialelor feroase.....	76
3.2.5.2	Parametrii procesului de bombardament cu ioni de argon și analiza chimică XPS a stratului de oxid.....	78
3.2.5.3	Analiza cantitativă a spectrului de fotoelectroni Fe <sub>2p<sub>3/2</sub></sub> .....	82
3.2.5.4	Modelarea intensităților XPS ale oxigenului și fierului.....	85
3.2.5.5	Determinarea grosimii stratului de oxid.....	87
3.2.5.6	Modelarea intensităților XPS ale oxigenului și fierului provenite din stratul de oxihidroxid.....	88
3.2.6	Rezultate obținute cu ajutorul spectroscopiei pierderilor de energie (EELS).....	90
3.3.	Experimentări și cercetări de laborator privind nitrurarea oțelului 42CrMo4	95
3.3.1	Stadiul actual al cercetărilor privind nitrurarea oțelurilor în plasmă de azot.....	95
3.3.2	Parametrii tehnologici ai tratamentului de nitrurare în laborator.....	96
3.3.3	Rezultate obținute cu ajutorul spectroscopiei XPS.....	96
3.3.3.1	Analiza cantitativă a spectrului de fotoelectroni N <sub>1s</sub> .....	96
3.3.3.2	Modelarea intensităților XPS provenite de la un strat infinit de nitruri....	100
3.3.3.3	Determinarea grosimii stratului nitrurat în laborator.....	102
3.3.4	Determinări electrice.....	104
3.4.	Concluzii și contribuții cu privire la studiile și cercetările experimentale	

efectuate asupra stratului nitrurat în laborator.....	106
4. Investigații și cercetări industriale privind comportarea oțelului 42CrMo4 tratat termochimic prin nitrurare.....	108
4.1. Obiective. Plan de studii și încercări experimentale industriale.....	108
4.2. Stadiul actual al cercetărilor privind nitrurarea oțelului 42CrMo4 în plasmă de amoniac.....	108
4.3. Operații preliminare efectuate asupra probelor din oțel în vederea nitrurării industriale.....	110
4.3.1 Materialul cercetat.....	110
4.3.2 Tratamente termice prealabile nitrurării și confecționarea epruvetelor.....	111
4.4. Parametrii tehnologici ai tratamentului de nitrurare industrială.....	113
4.5. Studii și cercetări experimentale asupra structurii și proprietăților stratului nitrurat.....	114
4.5.1 Investigații microstructurale asupra stratului nitrurat industrial.....	114
4.5.1.1 Pregătirea metalografică a probelor.....	114
4.5.1.2 Atacul cu reactivi metalografici și examinarea microscopică a stratului nitrurat.....	116
4.5.1.3 Analiza chimică XPS.....	123
4.5.1.4 Microanaliza electronică a stratului nitrurat.....	134
4.5.1.4.1 Microanaliza electronică a stratului extern.....	134
4.5.1.4.2 Microanaliza electronică a stratului de compuși.....	136
4.5.1.4.3 Microanaliza electronică a stratului de difuziune.....	137
4.5.2 Observații MEB asupra stratului nitrurat.....	140
4.5.3 Analiza XRD a stratului nitrurat.....	141
4.5.4 Microduratea stratului nitrurat.....	142
4.5.4.1 Distribuția microduratei pe adâncimea stratului nitrurat.....	143
4.5.4.2 Distribuția microduratei în stratul nitrurat.....	145
4.5.4.3 Distribuția microduratei în zonele cu segregatii.....	146
4.6. Concluzii.....	148
5. Concluzii finale și contribuții personale.....	150
5.1. Concluzii finale.....	150
5.2. Contribuții personale.....	151
Anexe.....	152
A1 .....	153
A2 .....	155
A3 .....	157
A4 .....	159
A5 .....	161
A6 .....	163
A7 .....	165
A8 .....	166
Bibliografie.....	167

## Lista de tabele

<i>Tab.1.1.</i> Razele atomilor de nemetale.....	15
<i>Tab.1.2.</i> Solubilitatea azotului în Fe- $\gamma$ și Fe- $\alpha$ .....	16
<i>Tab.1.3.</i> Caracteristici cristalografice ale fazelor din sistemul Fe-N.....	23
<i>Tab.1.4.</i> Date termodinamice și cristaline ale unor nitruri.....	28
<i>Tab.2.1.</i> Domeniile de presiune realizate cu diferite tipuri de pompe.....	40
<i>Tab.2.2.</i> Pozițiile picurilor de fotoelectroni utilizate pentru calibrarea spectrometrului.....	43
<i>Tab.2.3.</i> Numerele atomice și notarea nivelelor energetice în analiza XPS/Auger.....	44
<i>Tab.2.4.</i> Lucrul mecanic de extragere al electronilor din metale, $e_{\phi}$ (eV).....	53
<i>Tab.3.1.</i> Compoziția chimică a probei din oțel.....	62
<i>Tab.3.2.</i> Marcarea epruvetelor 10x10x1 mm pentru experimentări în laborator și regimul de nitrurare.....	64
<i>Tab.3.3.</i> Parametrii de achiziție ai spectroscopului și de bombardament ionic.....	65
<i>Tab.3.4.</i> Caracteristicile contribuțiilor picului C <sub>1s</sub> .....	67
<i>Tab.3.5.</i> Caracteristicile contribuțiilor picului O <sub>1s</sub> .....	69
<i>Tab.3.6.</i> Valorile parametrilor utilizați pentru calculul intensităților I <sub>C</sub> și I <sub>Fe</sub> .....	72
<i>Tab.3.7.</i> Oxizi și hidroxizi care formează stratul de rugină [87-92].....	76
<i>Tab.3.8.</i> Date din literatură cu privire la stratul de coroziune format în atmosferă.....	79
<i>Tab.3.9.</i> Caracteristicile contribuțiilor picului Fe <sub>2p<sub>3/2</sub></sub> .....	82
<i>Tab.3.10.</i> Valorile parametrilor utilizați pentru calculul intensităților I <sub>O</sub> și I <sub>Fe</sub> .....	87
<i>Tab.3.11.</i> Marcarea epruvetelor necesare măsurărilor EELS.....	90
<i>Tab.3.12.</i> Poziția plasmonilor caracteristici diferitelor suprafețe (energia fasciculului incident 1000 eV).....	93
<i>Tab.3.13.</i> Pozițiile plasmonilor fierului, conform [117]-[122].....	93
<i>Tab.3.14.</i> Parametrii regimului de nitrurare în laborator.....	96
<i>Tab.3.15.</i> Raportul intensităților experimentale, înainte și după nitrurarea în laborator.....	98
<i>Tab.3.16.</i> Caracteristicile contribuțiilor picului N <sub>1s</sub> .....	99
<i>Tab.3.17.</i> Repartizarea azotului și fierului în stratul de nitruri.....	100
<i>Tab.3.18.</i> Valorile parametrilor utilizați pentru calculul intensităților I <sub>N</sub> și I <sub>Fe</sub> .....	101
<i>Tab.4.1.</i> Date bibliografice despre stratul nitrurat în plasmă al oțelului 42CrMo4.....	109
<i>Tab.4.2.</i> Compoziția chimică a probelor din oțel.....	110
<i>Tab.4.3.</i> Marcarea eșantioanelor necesare experimentărilor industriale.....	111
<i>Tab.4.4.</i> Duritatea superficială a eșantioanelor în stare călită și îmbunătățită.....	112
<i>Tab.4.5.</i> Duritatea superficială a eșantioanelor nitrurate în plasmă.....	114



<i>Tab.4.6.</i> Reactivii de atac utilizați în analiza microscopică.....	116
<i>Tab.4.7.</i> Microstructurile obținute în diferite zone din probele nitrurate industrial I7, I5 și I3 după atacul cu reactivul Picral, 1000x.....	121
<i>Tab.4.8.</i> Notarea spectrelor de fotoelectroni în funcție de regimul de bombardament.....	127
<i>Tab.4.9.</i> Caracteristicile contribuțiilor spectrului $Fe_{2p_{3/2}}$ .....	131
<i>Tab.4.10.</i> Concentrații atomice determinate în stratul extern.....	135
<i>Tab.4.11.</i> Concentrații determinate în diferite puncte din zona de difuziune a epruvetei nitrurate la 560°C/14h.....	139
<i>Tab.4.12.</i> Microdurități $HV_{0,3}$ corespunzătoare zonelor cu segregării din epruveta nitrurată la 560°C/14h.....	146
<i>Tab.4.13.</i> Microdurități $HV_{0,3}$ determinate în zonele cu segregării din epruveta nitrurată la 560°C/14h.....	147
<i>Tab.4.14.</i> Grosimea stratului nitrurat obținută cu ajutorul metodelor experimentale.....	149

## Lista de figuri

<i>Fig.1.1.</i> Diagrama Lehrer a sistemului Fe-N [6].....	17
<i>Fig.1.2.</i> Caracteristica tensiune-curent a unei descărcări în gaze la presiune constantă [8].....	18
<i>Fig.1.3.</i> Caracteristici ale descărcărilor luminescente [9].....	19
<i>Fig.1.4.</i> Modelul propus de J. Walkowicz pentru nitrurarea ionică [15].....	21
<i>Fig.1.5.</i> Modelul propus de Kölbel pentru nitrurarea ionică [9].....	21
<i>Fig.1.6.</i> Diagrama de echilibru Fe-N [6].....	22
<i>Fig.1.7.</i> Diagrama de echilibru Fe-N și structura stratului nitrurat la 570°C [6].....	24
<i>Fig.1.8.</i> Diagrama de echilibru Fe-N și structura stratului nitrurat la 600°C [6].....	24
<i>Fig.1.9.</i> Structura cristalină a nitrurii $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N [22].....	25
<i>Fig.1.10.</i> Structura cristalină a nitrurii $\epsilon$ -Fe <sub>2-3</sub> N [6].....	26
<i>Fig.1.11.</i> Tipuri de precipitate de nitruri: coerente (a); parțial coerente (b) incoerente (c) [3].....	28
<i>Fig.1.12.</i> Formarea tensiunilor reziduale în stratul nitrurat [3].....	29
<i>Fig.2.1.</i> Reprezentare schematică a instalației experimentale de nitrurare și analiză in-situ.....	31
<i>Fig.2.2.</i> Aspectul general al instalației experimentale de nitrurare și analiză in-situ.....	32
<i>Fig.2.3.</i> Reprezentare schematică a port-epruvetei.....	33
<i>Fig.2.4.</i> Etapele formării ionilor într-o sursă de ioni de argon (Ar <sup>+</sup> ) a) introducerea gazului, b) emisia de electroni, c) ionizarea.....	34
<i>Fig.2.5.</i> Reprezentare schematică a sursei de plasmă.....	34
<i>Fig.2.6.</i> Incinta de analiză a instalației de laborator.....	35
<i>Fig.2.7.</i> Interiorul incintei de analiză.....	36

<i>Fig.2.8.</i> Reprezentare schematică a sursei de raze X.....	36
<i>Fig.2.9.</i> Spectre XPS înregistrate pe suprafața epruvetei din oțel 42CrMo4 (sursă de raze X ale $AlK\alpha$ și $MgK\alpha$ ).....	37
<i>Fig.2.10.</i> Reprezentare schematică a sursei de electroni.....	38
<i>Fig.2.11.</i> Reprezentare schematică a analizorului semisferic.....	39
<i>Fig.2.12.</i> Secțiune într-un detector (multiplicator) de electroni de tip Channeltron.....	39
<i>Fig.2.13.</i> Schema instalației de niturare industrială Nitron 10 [27].....	41
<i>Fig.2.14.</i> Principiul procesului de fotoemisie [3].....	42
<i>Fig.2.15.</i> Valorile secțiunilor eficace de fotoionizare.....	45
<i>Fig.2.16.</i> Variația IMFP al fotoelectronilor de fier și de oxigen în funcție de energia lor cinetică [37, 38].....	46
<i>Fig.2.17.</i> Extragerea nivelului de fond: a) constant, b) liniar, c) Shirley, d) Tougaard.....	48
<i>Fig.2.18.</i> Caracteristicile unui pic de fotoelectroni (FWHM = 1 eV).....	48
<i>Fig.2.19.</i> Descompunerea spectrului $Fe_{2p_{3/2}}$ cu ajutorul programului XPS Peak Fit.....	49
<i>Fig.2.20.</i> Schema drumului elastic al unui electron în solide.....	50
<i>Fig.2.21.</i> Distribuția energetică a electronilor reflectați elastic de un solid.....	51
<i>Fig.2.22.</i> Coeficientul de reflexie elastică $\eta_e$ pentru carbon (a) și fier (b) în funcție de energia fasciculului electronic incident [45].....	51
<i>Fig.2.23.</i> Reprezentare schematică a montajului experimental utilizat pentru măsurători electrice.....	52
<i>Fig.2.24.</i> Caracteristica curent-tensiune a unei structuri MIM (metal-izolant-metal).....	53
<i>Fig.2.25.</i> Ansamblul experimental de analiză microscopică.....	54
<i>Fig.2.26.</i> Presă pentru fixarea probelor în vederea examinării cu microscopul optic.....	54
<i>Fig.2.27.</i> Reprezentare schematică a microscopului electronic de baleiaj (MEB).....	55
<i>Fig.2.28.</i> Principiul difracției de raze X (XRD).....	56
<i>Fig.2.29.</i> Microsonda Castaing folosită pentru determinările microstructurale.....	57
<i>Fig.2.30.</i> Port-epruveta utilizată pentru microanaliza electronică EPMA.....	57
<i>Fig.2.31.</i> Reprezentare schematică a sondei Castaing [55].....	58
<i>Fig.2.32.</i> Microdurometrul Vickers (a) și port-epruveta (b).....	59
<i>Fig.2.33.</i> Forma penetratorului Vickers [58].....	59
<i>Fig.3.1.</i> Proba $\phi$ 40x400 mm din oțel 42CrMo4 din care au fost confecționate epruvetele.....	62
<i>Fig.3.2.</i> Microstructura probei din oțel 42CrMo4 după tratamentul de normalizare. Atac Nital 2%, 500x.....	63
<i>Fig.3.3.</i> Eșantion din oțel 42CrMo4 supus tratamentului de îmbunătățire.....	63
<i>Fig.3.4.</i> Microstructura eșantioanelor din oțel 42CrMo4 după tratamentul de călire (a) și respectiv de revenire înaltă (b). Atac Nital 2%, 500x.....	64
<i>Fig.3.5.</i> Spectru general XPS înregistrat pe epruveta din oțel 42CrMo4 imediat după degresaj (a), respectiv după 2 min. de bombardament ionic (b).....	66
<i>Fig.3.6.</i> Spectrul de fotoelectroni $C_{1s}$ înregistrat după degresaj pe o epruvetă din oțel 42CrMo4.....	67
<i>Fig.3.7.</i> Variația intensităților spectrelor de fotoelectroni $O_{1s}$ și $C_{1s}$ în funcție de timpul de bombardament cu ioni de argon.....	67
<i>Fig.3.8.</i> Descompunerea spectrului de fotoelectroni $O_{1s}$ obținut înainte (a) și după bombardament ionic timp de 2 (b), 3 (c) și respectiv 15 (d) minute.....	68
<i>Fig.3.9.</i> Variația intensităților contribuțiilor O-Fe și O-C din spectrul de fotoelectroni $O_{1s}$ în funcție de timpul de bombardament ionic.....	69
<i>Fig.3.10.</i> Reprezentare schematică a suprafeței epruvetei din oțel în stare inițială.....	70

<i>Fig.3.11.</i> Calculul intensității XPS corespunzătoare fotoelectronilor din stratul de contaminare cu carbon, $I_C$ .....	71
<i>Fig.3.12.</i> Comparație teorie-experimental a raportului $I_C/I_{Fe}$ .....	72
<i>Fig.3.13.</i> Imagine MEB a suprafeței epruvetei înainte de bombardamentul ionic.....	73
<i>Fig.3.14.</i> Diagrama de echilibru Fe-O [93].....	75
<i>Fig. 3.15.</i> Structura cristalină a principalilor oxizi de fier [91, 92].....	75
<i>Fig.3.16.</i> Spectru de fotoelectroni $Fe_{2p3/2}$ [100]: (a) suprafață curățită; (b) aceeași suprafață imediat după 2 ore de expunere în aer uscat.....	77
<i>Fig.3.17.</i> Compoziția chimică și grosimea stratului de coroziune format pe o epruvetă din fier: (a) după 2 ore de expunere în aer uscat și (b) după 2 minute de expunere în $O_2$ sub presiune [100].....	77
<i>Fig.3.18.</i> Spectru general XPS înregistrat după oxidarea în atmosferă a unei epruvete din fier policristalin [73].....	78
<i>Fig.3.19.</i> Spectru general XPS înregistrat pe epruveta din oțel marca 42CrMo4 înainte (a), după 2 min. (b) și respectiv, după 7 ore (c) de bombardament ionic.....	80
<i>Fig.3.20.</i> Spectrele de fotoelectroni $O_{1s}$ (a) și $Fe_{2p3/2}$ (b) după diferite perioade de bombardament cu ioni de argon.....	81
<i>Fig.3.21.</i> Variația intensităților spectrelor de fotoelectroni $O_{1s}$ și $Fe_{2p3/2}$ în funcție de timpul de bombardament cu ioni de argon.....	81
<i>Fig.3.22.</i> Descompunerea spectrului de fotoelectroni $Fe_{2p3/2}$ înregistrat după diferite perioade de bombardament cu ioni de argon.....	83
<i>Fig.3.23.</i> Variația intensității contribuțiilor $Fe^x$ din spectrul de fotoelectroni $Fe_{2p3/2}$ .....	84
<i>Fig.3.24.</i> Variația contribuțiilor $Fe^0$ și $Fe^{oxid}$ din spectrul de fotoelectroni $Fe_{2p3/2}$ .....	84
<i>Fig.3.25.</i> Reprezentare schematică a structurii de coroziune formate pe suprafața epruvetelor din oțel 42CrMo4.....	85
<i>Fig.3.26.</i> Reprezentare schematică a structurii utilizate pentru calculul grosimii stratului de oxid $Fe_3O_4$ .....	86
<i>Fig.3.27.</i> Comparație teorie-experimental a raportului $I_O/I_{Fe}$ .....	88
<i>Fig.3.28.</i> Reprezentare schematică a structurii utilizate pentru calculul grosimii stratului de oxihidroxid $FeOOH$ .....	89
<i>Fig.3.29.</i> Amplasarea epruvetei în incinta de analiză pentru măsurătorile EELS.....	90
<i>Fig.3.30.</i> Spectrele pierderilor de energie într-un substrat de fier acoperit de un strat de contaminare (C, O).....	91
<i>Fig.3.31.</i> Spectrele pierderilor de energie într-un substrat de fier acoperit de un strat de oxihidroxid $FeOOH$ .....	91
<i>Fig.3.32.</i> Spectrele pierderilor de energie într-un substrat de fier acoperit de un strat de oxid $Fe_3O_4$ .....	92
<i>Fig.3.33.</i> Spectrele pierderilor de energie într-un substrat de Fe.....	92
<i>Fig.3.34.</i> Determinarea valorii benzii interzise (gap-ului) din spectrul EELS înregistrat pe epruveta din oțel 42CrMo4 curățită (Fe).....	94
<i>Fig.3.35.</i> Determinarea valorii benzii interzise (gap-ului) din spectrul EELS înregistrat pe epruveta din oțel 42CrMo4 acoperită cu un strat de oxid $Fe_3O_4$ .....	94
<i>Fig.3.36.</i> Spectrul de fotoelectroni $N_{1s}$ , înainte și după nitrurarea în laborator timp de 2 h.....	97
<i>Fig.3.37.</i> Variația intensității spectrului de fotoelectroni $N_{1s}$ în funcție de timpul de nitrurare.....	97
<i>Fig.3.38.</i> Descompunerea spectrului de fotoelectroni $N_{1s}$ înregistrat după nitrurarea în laborator timp de 45 minute (a), 1 oră (b), respectiv 2 ore (c).....	98
<i>Fig.3.39.</i> Spectrul de fotoelectroni $N_{1s}$ determinat pe diferite suprafețe [128].....	99

<i>Fig.3.40.</i> Reprezentare schematică a suprafeței epruvetei după nitrurare.....	100
<i>Fig.3.41.</i> Variația raportului $I_N/I_{Fe}$ în funcție de numărul de monostraturi de nitruri.....	101
<i>Fig.3.42.</i> Reprezentare schematică a suprafeței epruvetei din oțel după nitrurarea în laborator timp de 2 ore.....	102
<i>Fig.3.43.</i> Variația raportului $I_O/I_{Fe}$ în funcție de numărul de monostraturi de oxid, dacă se ține seama doar de contribuția oxidului din picul $Fe_{2p_{3/2}}$ , înregistrat pe epruveta nitrurată în laborator timp de 2 h.....	103
<i>Fig.3.44.</i> Reprezentare schematică a suprafeței reale a epruvetei nitrurate în laborator timp de 2 h.....	104
<i>Fig.3.45.</i> Caracteristica tensiune-curent a epruvetei din oțel 42CrMo4 curățită prin bombardament ionic.....	105
<i>Fig.3.46.</i> Caracteristica tensiune-curent a epruvetei din oțel 42CrMo4 nitrurate în laborator timp de 1 oră.....	105
<i>Fig.3.47.</i> Caracteristica tensiune-curent a epruvetei din oțel 42CrMo4 nitrurate în laborator timp de 2 ore.....	106
<i>Fig.4.1.</i> Probele $\varnothing 21 \times 10$ mm și $\varnothing 25 \times 10$ mm din oțel utilizate pentru confecționarea eșantioanelor în vederea nitrurării industriale.....	110
<i>Fig.4.2.</i> Schema de prelevare a eșantioanelor din probe.....	111
<i>Fig.4.3.</i> Eșantioanele nitrurate industrial.....	112
<i>Fig.4.4.</i> Confecționarea din eșantioane a epruvetelor destinate analizelor efectuate pe suprafața stratului nitrurat.....	113
<i>Fig.4.5.</i> Confecționarea din eșantioane a epruvetelor destinate analizelor efectuate în secțiunea stratului nitrurat.....	113
<i>Fig.4.6.</i> Instalația folosită pentru polizarea epruvetelor.....	114
<i>Fig.4.7.</i> Micrografii optice în masa de bază a epruvetelor nitrurate la: 500°C/6h (a), 530°C/10h (b) și 560°C/14h (c). Mărire 50x.....	115
<i>Fig.4.8.</i> Micrografie optică a suprafeței epruvetei nitrurate la 500°C/6h, imediat după lustruire. Mărire 50x.....	115
<i>Fig.4.9.</i> Micrografii optice ale stratului nitrurat industrial. Atac Nital 2%, 200x.....	117
<i>Fig.4.10.</i> Fisură în epruveta nitrurată la 560°C/14h. Atac Nital 2%, 50x.....	118
<i>Fig.4.11.</i> Micrografii în secțiunea stratului nitrurat la 500°C/6h (a), 530°C/10h (b) și 560°C/14h (c).Atac Picral, 50x.....	119
<i>Fig.4.12.</i> Micrografie indicând interdistanța dintre benzile de segregatie din epruveta nitrurată la 560°C/14h. Atac Picral, 1000x.....	119
<i>Fig.4.13.</i> Microstructura epruvetei nitrurate la 500°C/6h.....	121
<i>Fig.4.14.</i> Microstructura epruvetei nitrurate la 530°C/10h.....	121
<i>Fig.4.15.</i> Microstructura epruvetei nitrurate la 560°C/14h.....	121
<i>Fig.4.16.</i> Micrografie în secțiunea epruvetei nitrurate la 560°C/14h. Atac Bisulfit, 50x.....	122
<i>Fig.4.17.</i> Microfotografii în secțiunea epruvetei nitrurate la 560°C/14h: în zona suprafeței, (b) în stratul de difuziune, (c) în masa de bază a oțelului. Atac Bisulfit, 1000x.....	122
<i>Fig.4.18.</i> Micrografii în secțiunea epruvetei nitrurate la 560°C/14h după atacul cu Acid picric: la mărire mică 50x (a) și la mărire mare 500x: în zona suprafeței (b), în stratul de difuziune (c) și în masa de bază a oțelului (d).....	123
<i>Fig.4.19.</i> Spectru general XPS al epruvetei nitrurate la 560°C/14h: înainte (a) și după 2 minute de bombardament ionic (b).....	124
<i>Fig.4.20.</i> Spectre de fotoelectroni $C_{1s}$ , $O_{1s}$ și $Fe_{2p_{3/2}}$ înregistrate pe epruveta nitrurată la 560°C/14h, înainte și după 2 minute de bombardament ionic.....	125

<i>Fig.4.21.</i> Spectrul de fotoelectroni N <sub>1s</sub> înregistrat pe suprafața epruvetei nitrurate la 560°C/14h, înainte și după 2 minute de bombardament ionic.....	125
<i>Fig.4.22.</i> Micrografii în secțiunea epruvetei nitrurate la 560°C/14h, înainte (a) și după tratamentul chimic (b). Atac Nital 2%, 1000x.....	126
<i>Fig.4.23.</i> Spectru general XPS al epruvetei nitrurate la 560°C/14h: înainte (a) și după curățirea chimică (b).....	127
<i>Fig.4.24.</i> Spectrul Fe <sub>2p</sub> înainte (a) și după curățirea chimică (b).....	128
<i>Fig.4.25.</i> Spectrul O <sub>1s</sub> înainte (a) și după curățirea chimică (b).....	128
<i>Fig.4.26.</i> Spectrul N <sub>1s</sub> înainte (a) și după curățirea chimică (b).....	129
<i>Fig.4.27.</i> Spectrul C <sub>1s</sub> înainte (a) și după curățirea chimică (b).....	129
<i>Fig.4.28.</i> Variația intensității spectrelor de fotoelectroni Fe <sub>2p3/2</sub> , O <sub>1s</sub> , N <sub>1s</sub> și C <sub>1s</sub> în funcție de timpul de bombardament, înainte (a) și după curățirea chimică (b).....	130
<i>Fig.4.29.</i> Descompunerea spectrelor de fotoelectroni Fe <sub>2p3/2</sub> înregistrate imediat după curățirea chimică (a), respectiv după 2 ore de bombardament ionic (b).....	131
<i>Fig.4.30.</i> Evoluția spectrului Fe <sub>2p3/2</sub> pe diferite suprafețe.....	132
<i>Fig.4.31.</i> Reprezentare schematică a suprafeței epruvetei după nitrurare la 560°C/14h și curățire chimică.....	133
<i>Fig.4.32.</i> Amplasarea atomilor de oxigen în rețeaua cristalină a nitrurii Fe <sub>4</sub> N după curățirea chimică.....	133
<i>Fig.4.33.</i> Spectrul Fe <sub>2p3/2</sub> obținut pe o epruvetă din oțel C45 nitrurată [149].....	133
<i>Fig.4.34.</i> Descompunerea spectrelor de fotoelectroni N <sub>1s</sub> înregistrate după curățirea chimică (a), respectiv după 2 ore de bombardament ionic (b).....	134
<i>Fig.4.35.</i> Imagine EPMA a zonei din epruveta nitrurată la 560°C/14h, în care s-a efectuat analiza chimică.....	135
<i>Fig.4.36.</i> Estimarea grosimii stratului de oxid cu ajutorul analizei EPMA. Imaginea EPMA (a) și reprezentarea schematică a zonei analizate (b).....	135
<i>Fig.4.37.</i> Imagine EPMA a zonei analizate din secțiunea epruvetei nitrurate la 560°C/14h.....	136
<i>Fig.4.38.</i> Variația concentrațiilor fierului și azotului, în corelație cu experimentul din fig.4.37.....	136
<i>Fig.4.39.</i> Imagine EPMA a zonei analizate din stratul de difuziune al epruvetei nitrurate la 560°C/14h.....	137
<i>Fig.4.40.</i> Profilul orizontal al concentrației fierului (a) și azotului (b) în stratul de difuziune, în corelație cu experimentul din fig.4.39.....	138
<i>Fig.4.41.</i> Profilul vertical al concentrației fierului și azotului în stratul de difuziune, în corelație cu experimentul din fig.4.39.....	138
<i>Fig.4.42.</i> Determinarea concentrației azotului în diferite puncte din zona de difuziune a epruvetei nitrurate la 560°C/14h: 1-zona deschisă; 2-zona închisă; 3- zona deschisă.....	139
<i>Fig.4.43.</i> Imagine EPMA a zonei analizate din secțiunea epruvetei nitrurate la 530°C/10h.....	140
<i>Fig.4.44.</i> Variația concentrațiilor fierului și azotului, în corelație cu experimentul din fig.4.43.....	140
<i>Fig.4.45.</i> Imagine MEB în secțiunea epruvetei nitrurate la 560°C/14h. Mărire 1000x....	141
<i>Fig.4.46.</i> Imagine MEB în secțiunea epruvetei nitrurate la 530°C/10h. Mărire 2000x....	141
<i>Fig.4.47.</i> Spectru XRD caracteristic suprafeței epruvetei nitrurate la 560°C/14h.....	142
<i>Fig.4.48.</i> Distribuția amprentelor de microduritate în secțiunea epruvetelor nitrurate. Micrografii optice, 100x.....	143
<i>Fig.4.49.</i> Variația microdurităților HV <sub>0,3</sub> în secțiunea stratului nitrurat.....	144

<i>Fig.4.50.</i> Identificarea stratului de difuziune al epruvetei nitrurate la 560°C/14h.....	144
<i>Fig.4.51.</i> Profiluri de microduritate în direcție paralelă cu suprafața epruvetei nitrurate la 560°C/14h: a) dispunerea amprentelor microdurităților. Atac Picral, 50x; b) variația microdurităților HV <sub>0,3</sub> .....	145
<i>Fig.4.52.</i> Distribuția amprentelor de microduritate în zonele cu segregării din epruveta nitrurată la 560°C/14h. Atac Picral, 100x.....	147
<i>Fig.4.53.</i> Distribuția amprentelor de microduritate în zonele cu segregării din epruveta nitrurată la 530°C/10h. Atac Picral, 200x.....	148

# 1. Stadiul actual al cercetărilor privind nitrurarea oțelurilor

## 1.1. Introducere

Dintre tratamentele termice și termochimice aplicate materialelor metalice (fonte și oțeluri), nitrurarea este un procedeu modern de îmbogățire cu azot a suprafețelor, care s-a impus în industrie datorită numeroaselor avantaje pe care le prezintă comparativ cu alte procedee. Acest tratament urmărește îmbunătățirea calității suprafețelor pieselor, și anume: duritatea superficială, rezistența la coroziune, respectiv la frecare. De o importanță majoră este însă cunoașterea modului de formare și creștere a stratului nitrurat, deoarece fenomenele care au loc la nivel atomic, atât pe suprafața pieselor cât și la interfața dintre straturi, nu sunt încă foarte bine stăpânite. Aceasta este însă necesar în vederea controlului și automatizării procesului industrial de nitrurare.

În prima parte a acestui capitol sunt prezentate noțiuni referitoare la tehnologiile de nitrurare precum și la mecanismele de formare a stratului nitrurat, iar a doua parte este consacrată caracterizării structurii și proprietăților acestuia.

## 1.2. Principiul nitrurării

Nitrurarea este un tratament termochimic destinat îmbunătățirii durității, rezistenței la uzură și respectiv la coroziune a oțelurilor și fontelor [1]. Acest tratament constă în introducerea pieselor în medii susceptibile a ceda azot și menținerea lor o anumită perioadă de timp la temperaturi cuprinse între 300 și 580°C. Procedeele cele mai utilizate sunt: nitrurarea în băi de săruri, nitrurarea gazoasă și nitrurarea ionică. De asemenea, s-au dezvoltat noi procedee de nitrurare, realizate în laborator, dintre care se amintesc: nitrurarea cu sursă de plasmă [2], respectiv de radio frecvență [3].

Datorită razei sale atomice suficient de mici în comparație cu cea a fierului, azotul difuzează în oțeluri ca element interstițial. Elementele de aliere din oțeluri (Mn, Cr sau Ni) au raza atomică apropiată de cea a fierului și, în consecință, acestea difuzează ca elemente substituționale [1, 4]. Razele atomice ale azotului, carbonului, oxigenului și hidrogenului, comparativ cu cea a fierului  $\alpha$  sunt înscrise în tab.1.1.

Element	Raza atomică, $r$ (Å)	$r/r_{Fe}$
Fe- $\alpha$	1,28	1,00
N	0,72	0,57
C	0,77	0,60
O	0,60	0,47
H	0,46	0,36

De asemenea, solubilitatea azotului în Fe- $\gamma$  este mai ridicată decât în Fe- $\alpha$  datorită numărului mai mare al locurilor interstițiale existente. Valorile maxime ale solubilității azotului în Fe- $\gamma$ , precum și în Fe- $\alpha$ , în funcție de temperatura de nitrurare, sunt înscrise în tab.1.2 [4].

Solubilitatea azotului în Fe- $\gamma$ și în Fe- $\alpha$ [4]			Tab.1.2.
	Temperatura (°C)	Solubilitate	
		%masice	%atomice
N în Fe- $\gamma$	650	2,8	10,3
	590	2,35	8,75
N în Fe- $\alpha$	590	0,10	0,4
	20	<0,0001	<0,0004

Diferențele mari de solubilitate ale azotului în Fe- $\alpha$  precum și în Fe- $\gamma$  au o importanță semnificativă în practica tratamentelor termice și termochimice ale oțelurilor.

### 1.2.1 Nitrurarea în băi de săruri

La temperaturi cuprinse în intervalul 500-550°C, este posibil a obține o reacție de nitrurare plecând de la descompunerea termică a unor băi pe bază de cianați și carbonați [5].

Nitrurarea este activată prin insuflare de aer, reacția fiind astfel mai rapidă. Prin acest procedeu se pot obține straturi groase de compuși (alcătuite din faza  $\epsilon$ ), cu un strat de difuziune subțire [6].

### 1.2.2 Nitrurarea gazoasă

Acest tip de nitrurare se realizează, de obicei, în cuptoare tip clopot și constă în transferul atomilor de azot din gazul de amoniac în piesa tratată, conform reacției:



În contact cu suprafața oțelului, molecula de NH<sub>3</sub> suferă o disociere catalitică în NH<sub>2</sub>, NH, N și H, succesiv, conform reacțiilor:



O parte din azotul în stare născândă (N) difuzează în oțel, iar o altă parte este desorbită și formează molecula de N<sub>2</sub>. Potențialul de azot (Np) este definit de următoarea ecuație:

$$Np = \frac{Kp \cdot p_{NH_3}}{(p_{H_2})^{3/2}} \quad (1.3)$$

unde: Kp - reprezintă activitatea termodinamică a azotului în soluția solidă a Fe- $\alpha$ ;  
 $p_{NH_3}$ ,  $p_{H_2}$  - este presiunea parțială a amoniacului nedisociat, respectiv a hidrogenului;

Procesele care au loc la nitrurarea gazoasă depind de natura fazelor din



diagrama Lehrer a sistemului Fe-N, a căror domenii de existență în funcție de concentrația de  $\text{NH}_3$ , de potențialul de azot ( $N_p$ ) și de temperatură ( $T$ ) sunt indicate în fig.1.1.1 [6].

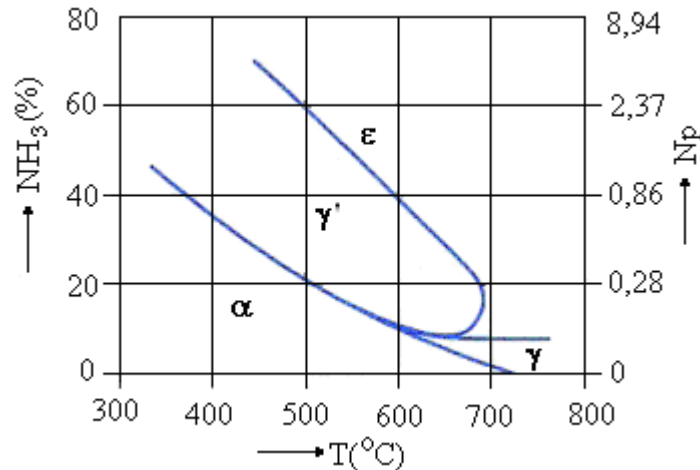


Fig.1.1.1. Diagrama Lehrer a sistemului Fe-N [6]

Activitatea azotului din atmosfera de nitrurare se poate controla fie prin mărimea gradului de disociere al atmosferei, fie prin cea a proporției de  $\text{NH}_3$  disociat și recombinat în molecule de azot ( $\text{N}_2$ ).

### 1.2.3 Nitrurarea ionică

Tratamentul termochimic de nitrurare ionică constă în introducerea într-un cuptor a unui amestec gazos (format din azot și hidrogen) sub o presiune de  $10^{-3}$  Pa, cu aplicarea unei tensiuni continue între piesa de tratat (catodul) și pereții cuptorului (anodul) [7, 8]. Valorile curentului și a tensiunii aplicate sunt alese astfel încât să producă o descărcare luminescentă anormală care condiționează începutul accelerării electronilor liberi din piesa metalică spre suprafața anodică a cuptorului (fig.1.2). Când acești electroni intră în coliziune cu moleculele gazului din vecinătatea piesei le ionizează, eliberând unul sau mai mulți electroni de valență care pot interacționa cu alte molecule de gaz și elibera astfel alți electroni. De asemenea, câmpul electric adiacent catodului și respectiv anodului este suficient de mare pentru a provoca ionizarea atomilor atmosferei gazoase din apropierea pieselor. Ansamblul particulelor ionizate constituie plasma în care ionii negativi formați sunt atrași spre anod, în timp ce ionii pozitivi sunt atrași spre catod. Interacțiunea ionilor de azot și solid generează un proces de absorbție și, în funcție de parametrii tratamentului, formarea nitrurilor și difuzia azotului atomic în piesa supusă nitrurării.

Culoarea și intensitatea luminii diferitelor regiuni din plasma descărcării luminescente depind de natura și presiunea gazului, precum și de intensitatea curentului de descărcare. Pentru presiuni de  $\sim 1$  Pa, în imediata vecinătate a catodului se formează spațiul întunecos Aston ( $\text{SA}_5$ ), urmat de lumina catodică (LC) și zona întunecoasă catodică, numită spațiul întunecos Crookes-Hittorf (SC), după

numele cercetătorilor ce le-au descoperit. Urmează apoi o altă zonă luminoasă numită lumină negativă (LN) și din nou o zonă aproape complet întunecoasă, numită zona întunecoasă Faraday (SF).

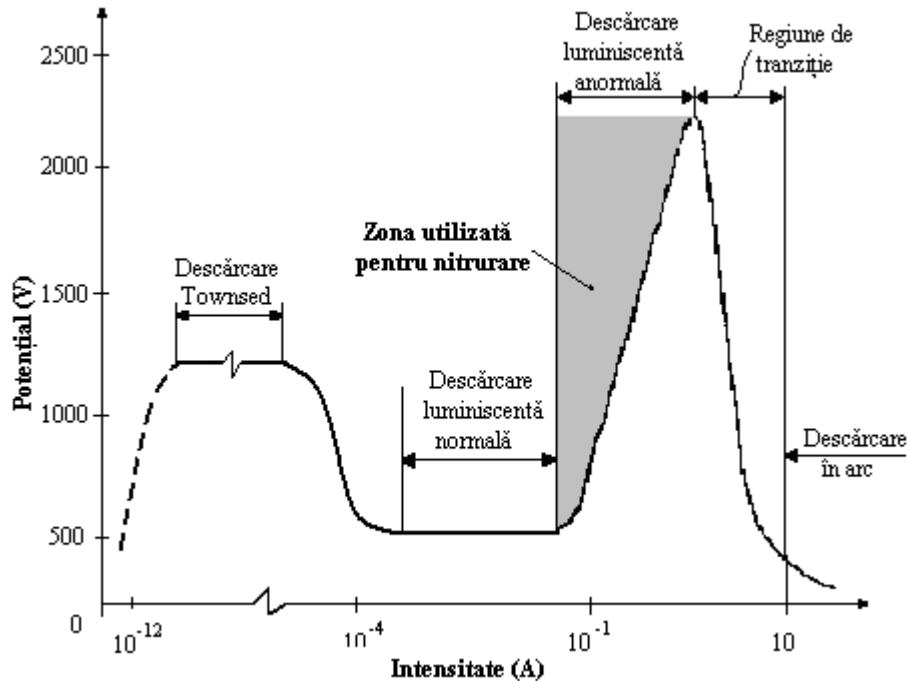


Fig.1.2. Caracteristica tensiune-curent a unei descărcări în gaze la presiune constantă [8]

Dacă spațiul de descărcare este suficient de lung (distanță mare între catod și anod), cea mai mare parte a acestuia este ocupată de coloana pozitivă, uniformă și luminoasă (sau de plasma descărcării luminescente). Capătul anodic al coloanei pozitive este uneori mai luminos decât coloana însăși și se numește lumina anodică (LA), separată de coloana pozitivă prin zona întunecoasă anodică.

Variația intensității luminoase, a potențialului electric al câmpului, a concentrațiilor ionilor și electronilor sunt reprezentate în fig.1.3 [9], unde:

- SA<sub>S</sub>- este spațiul întunecos Aston,
- LC- lumina catodică,
- SC- spațiul întunecos catodic Hittorf-Crookes,
- LN- lumina negativă,
- SF- spațiul întunecos Faraday,
- SA- spațiul întunecos anodic, iar
- LA- lumina anodică.

În condițiile descărcării luminescente anormale, suprafața piesei este bombardată cu ioni de azot, molecule de azot energetice și radicali N-H [1, 10]. Dintre speciile azotoase, molecule de azot sunt în număr mai mare și contribuie prin energia lor atât la intensitatea fluxului de azot, cât și la încălzirea suprafeței, fapt ce facilitează difuzia azotului [1]. Hidrogenul reacționează cu azotul formând radicali NH care eliberează azot în contact cu suprafața [1, 10]. De asemenea, hidrogenul reacționează și chimic cu oxigenul prezent pe suprafața piesei (sub formă de oxid

natural) și activează suprafața pentru difuzia azotului [1, 9-12].

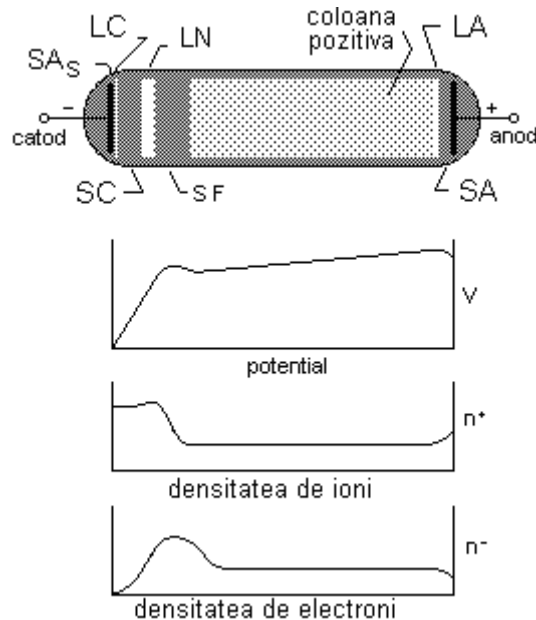


Fig.1.3. Caracteristici ale descărcărilor luminescente [9]

Conform fenomenelor descrise rezultă rolul deosebit de important în procesul nitrurării în plasmă al ionilor de azot în raport cu cel al moleculelor neutre energetice și radicalilor NH.

#### 1.2.4 Nitrurarea cu o sursă de plasmă de azot

Nitrurarea în laborator într-o instalație UHV cu ajutorul unei surse de plasmă este diferită de nitrurarea ionică, principala diferență constând în modul de formare al plasmăi. În primul caz plasma se formează prin introducerea gazului de diazot (de puritate 99,999%) și presiune de  $\sim 10^{-4}$  Pa într-un tub de cuarț și aplicarea unei diferențe de potențial de  $\sim 2$  kV între un catod și un anod. Un cilindru de oțel inoxidabil aflat în interiorul unui tub de cuarț reprezintă anodul, catodul fiind legat la masă la incinta ultra-vidată. Plasma astfel formată este direcționată printr-un orificiu spre epruvetă. În urma bombardamentului cu specii active din plasmă, în epruvetă este generat un curent de ordinul a câțiva  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Epruveta este încălzită la temperatura de tratament cu ajutorul unui filament de wolfram fixat în suportul manipulatorului.

Atât morfologia cât și grosimea stratului nitrurat sunt determinate de parametri tehnologici ca: temperatura, durata tratamentului și compoziția inițială a oțelului.

Detalii asupra instalației experimentale de nitrurare și ale sursei de plasmă sunt date în subcapitolul 2.2.1, respectiv paragraful 2.2.1.3.2.

### 1.3. Mecanismul de formare a stratului nitrurat

În prezent, conform datelor din literatură, nu se dispune de un model unanim acceptat care să descrie procesul nitrurării ionice ținând cont de complexitatea proceselor (transportul de masă în plasmă și interacțiunile plasmă-materie) și de natura speciilor reactante [13]. Dintre multiplele modele descrise în literatura de specialitate se menționează următoarele:

#### a) Modelul propus de Z. Sun și T. Bell [14]

Conform acestui model, fenomenele care descriu procesul nitrurării ionice a oțelurilor aliate sunt:

- *Transferul de masă de azot din plasmă la suprafața piesei.* Formarea speciilor active în plasmă ( $N^+$ ,  $N_2^+$ ,  $N$ ,  $N_2$ ,  $H$  și  $NH$ ) are loc în urma unor reacții de ionizare, neutralizare, transfer de sarcină, excitație sau recombinație.

- *Difuzia azotului în piesă.* Formarea unui gradient de concentrație de azot pe suprafața piesei constituie forța motoare pentru difuzia acestuia respectând legile lui Fick.

- *Reacții chimice cu formarea stratului de compuși la suprafață.* După ce suprafața este saturată cu azot au loc reacții chimice cu formarea unor compuși chimici (nitruri de fier  $\gamma'$ - $Fe_4N$  sau  $\epsilon$ - $Fe_{2-3}N$ ), grosimea stratului fiind influențată, în principal, de fenomenul de pulverizare catodică (sputtering).

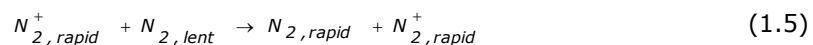
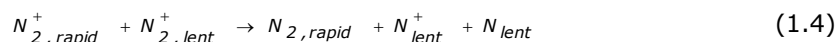
- *Precipitarea nitrurilor în stratul de difuziune.* Simultan cu reacțiile chimice care au loc pe suprafața piesei au loc și reacții chimice în zona de difuziune, datorate prezenței azotului. Când concentrația azotului în  $Fe-\alpha$  depășește limita de solubilitate de 0,1% masice, începe un proces de precipitare intergranulară a nitrurilor de fier și/sau ale elementelor de aliere Cr, Mo, etc.

Se poate observa că acest model descrie într-o manieră generală mecanismul nitrurării ionice.

#### b) Modelul propus de J. Walkowicz [15, 16] se bazează pe următoarele considerente:

- Dintre speciile formate în plasmă, ionii  $N_2^+$  și particulele  $N_2$  sunt principalele specii care asigură aportul de azot activ pentru nitrurare, concentrația atomilor de azot și a ionilor  $N^+$  fiind scăzută (fig.1.4).

- Transportul de masă de azot din plasmă la suprafața piesei este realizat, în principal, de ionii  $N_2^+$ . În regiunea căderii catodice au loc două tipuri de reacții de transfer de sarcină, și anume:



Producția reacțiilor (1.4) și (1.5) sunt particule accelerate ale neutrilor  $N_2$  și ionilor  $N_2^+$ , precum și cele lente ale ionilor  $N^+$  și atomilor de azot.

- Energia cinetică și reactivitatea speciilor azotoase determină mecanismul interacțiunii acestora cu suprafața piesei. Atomii de azot care ajung pe suprafața de nitrurat din volumul plasmă, împreună cu cei rezultați în urma disocierii  $N_2^+$  sau  $N_2$  pe suprafața piesei, sunt chemisorbiți.

- Gradientul de concentrație al azotului format pe suprafața piesei reprezintă mecanismul motor al difuziei în interiorul materialului.

#### c) Modelul propus de Kölbel [9, 10, 17, 18]

Conform mecanismului nitrurării ionice descris de Kölbel (fig.1.5), în urma bombardamentului cu ionii pozitivi (proveniți din plasmă), din suprafața catodului sunt pulverizați în plasmă atât atomi de fier cât și atomi ai elementelor nemetale

(C, N, O).

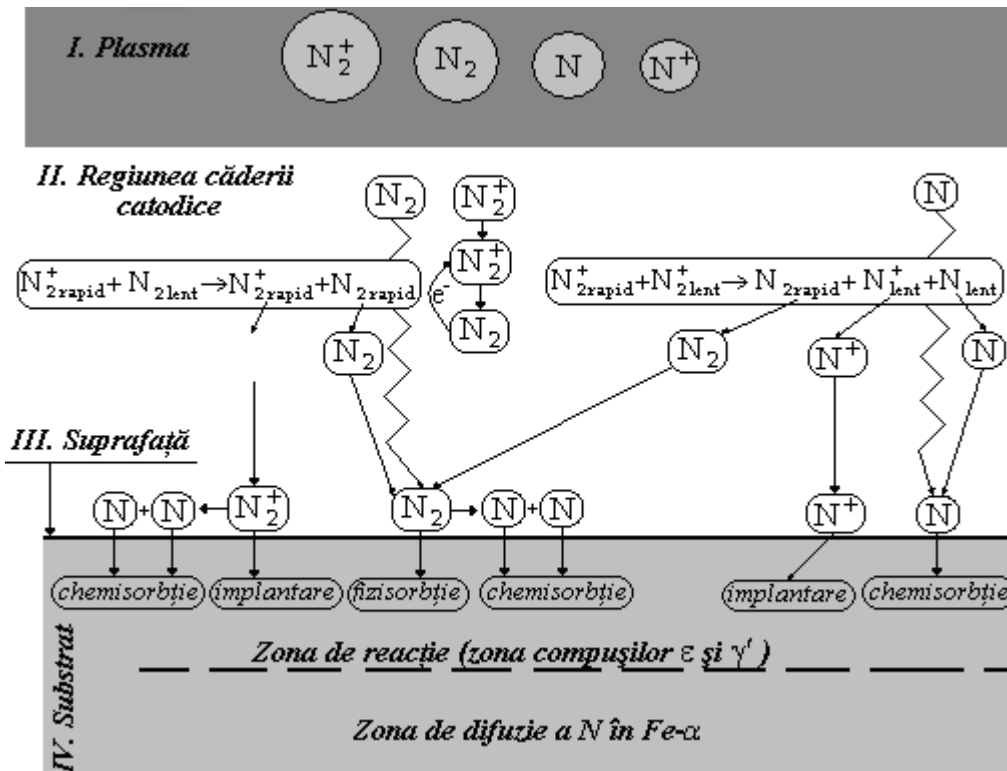


Fig.1.4. Modelul propus de J. Walkowicz pentru niturarea ionică [15]

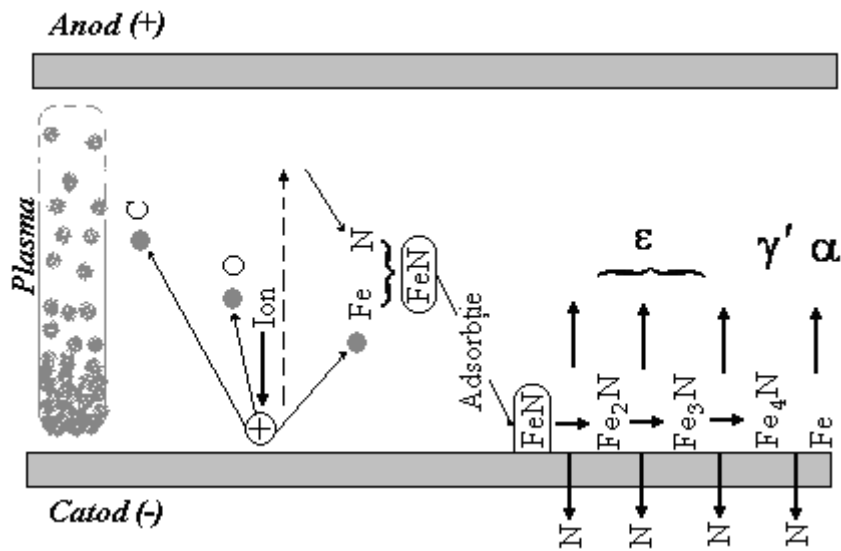


Fig.1.5. Modelul propus de Kölbl pentru niturarea ionică [9]

În volumul plasmă adiacent suprafeței piesei, atomii de fier emiși se pot combina cu atomii de azot foarte activi, cu formarea nitrurii de fier FeN care se depune ulterior pe suprafața de nitrurat. Compusul FeN (produs în plasmă) este instabil și se descompune în nituri de treaptă inferioară ( $\text{Fe}_2\text{N}$ ,  $\text{Fe}_3\text{N}$  și  $\text{Fe}_4\text{N}$ ). Azotul atomic eliberat în acest proces va difuza în piesa de nitrurat sub influența temperaturii. Cu toate acestea, îmbogățirea suprafeței cu azot atomic favorizează procesul de recombinare, în interiorul masei oțelului formându-se azotul molecular, care este principala sursă de formare a porozităților. Modelul descris de Kölbel nu poate explica însă rolul hidrogenului în procesul de nitrurare.

Se poate observa faptul că între mecanismele nitrurării ionice descrise există diferențe în ceea ce privește natura speciilor care asigură aportul de azot activ, precum și în ceea ce privește fenomenele care au loc la interfața plasmă-solid.

#### 1.4. Structura stratului nitrurat

Pentru determinarea naturii fazelor cristaline care se formează în timpul nitrurării oțelurilor este necesară cunoașterea diagramelor de echilibru Fe-N (fig.1.6) și Fe-N-C.

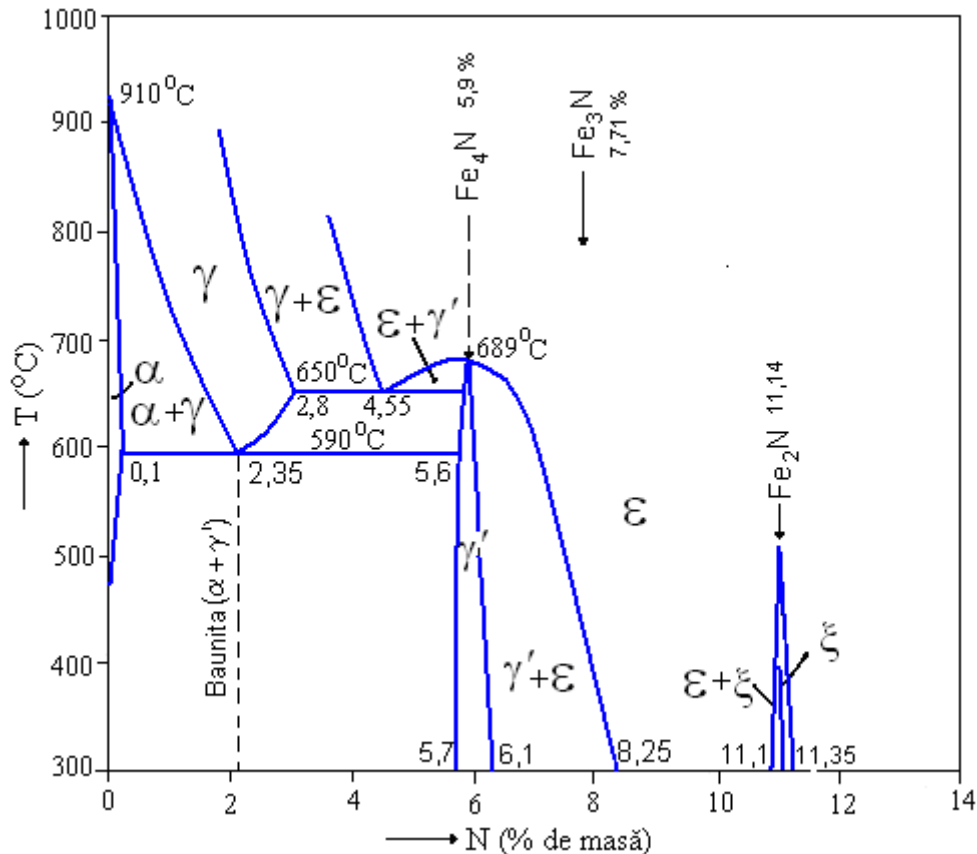


Fig.1.6. Diagrama de echilibru Fe-N [6]

Conform diagramei de echilibru Fe-N (fig.1.6), în urma combinării cu fierul, azotul poate forma:

- soluții solide de interstii: în Fe- $\alpha$  (nitroferita, nitromartensita), în Fe- $\gamma$  (nitroaustenita) sau în Fe- $\delta$ ;
- compuși semi-metalici:  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\varepsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N și  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N [6].

Indiferent de varianta tratamentului de nitrurare utilizată, stratul nitrurat al unui oțel cuprinde următoarea structură [6, 8, 19]:

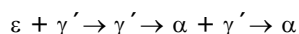
- **strat de compuși**, numit și „strat alb” (datorită aspectului său metalografic după atacul cu reactivul Nital), format din nitruri de fier  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N și/sau  $\varepsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N, cu grosimea ce poate varia între 0 și 50  $\mu$ m;
- **strat de difuziune**, ce poate avea grosimea variabilă de la câțiva zeci de  $\mu$ m la 1 mm. În această zonă, azotul poate fi prezent sub două forme: fie în soluția solidă a Fe- $\alpha$ , fie combinat cu elementele de aliere cu care formează nitruri intergranulare cu duritate ridicată;
- **substratul**, reprezentând materialul de bază ce nu a fost modificat prin tratamentul termochimic de nitrurare.

Caracteristicile cristalografice ale principalelor faze prezente în diagrama de echilibru Fe-N sunt înscrise în tab.1.3.

Caracteristici cristalografice ale fazelor din sistemul Fe-N [3] Tab.1.3.

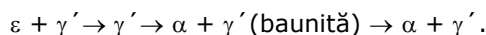
Faza	Structura cristalină	Parametrii cristalini	N (%masice)
$\alpha$	C.V.C.	a=0,2866 a=0,2864 (0,11 N%masice)	0,1 (la 590°C) 0,003 (la 200°C)
$\gamma$	C.F.C.	a=0,361 (1,42 N%masice) a=0,365 (2,76 N%masice)	2,35 (la 590°C)
$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N	C.F.C.	a=0,3786-0,379	5,7-6,1 (la 27°C)
$\varepsilon$ -Fe <sub>2-3</sub> N	H.C.	a=0,27; c=0,4371	8,25-11,1 (la 27°C)

Structura stratului nitrurat format la o temperatură inferioară celei eutectoide (590°C), respectiv la 570°C, este reprezentată schematic în fig.1.7. În aceste condiții stratul superficial va fi alcătuit din faza  $\varepsilon$  mai bogată în azot, din faza  $\gamma'$  și din faza  $\alpha$ . Pe măsura scăderii temperaturii de nitrurare, fazele  $\alpha$  și  $\varepsilon$  se descompun cu precipitarea în exces a fazei  $\gamma'$ . Astfel, la temperatura ambiantă succesiunea fazelor prezente în stratul nitrurat răcit lent (de la suprafață spre miez) este următoarea [6, 20, 21]:



Dacă nitrurarea se realizează la o temperatură superioară celei eutectoide, respectiv la 600°C, se formează mai întâi faza  $\alpha$ , iar la depășirea limitei de saturație apar succesiv fazele  $\gamma$ ,  $\gamma'$  și  $\varepsilon$  (fig.1.8). Astfel, la temperatura de difuziune succesiunea fazelor de la suprafață spre interior va fi:  $\varepsilon \rightarrow \gamma' \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ . Prin răcire lentă se produce descompunerea fazelor  $\alpha$  și  $\varepsilon$  cu precipitarea fazei  $\gamma'$  în exces, în timp ce faza  $\gamma$  suferă o transformare eutectoidă dând naștere unui amestec mecanic de  $\alpha$  și  $\gamma'$ , numit baunită.

Stratul nitrurat va conține la temperatura ambiantă următoarele faze (de la suprafață spre miez) [6, 20, 21]:



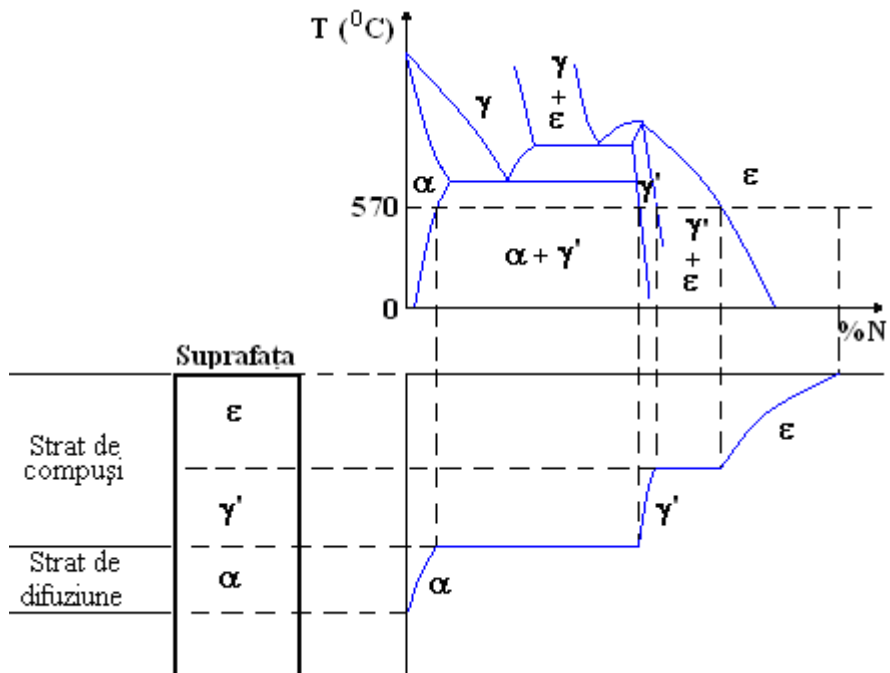


Fig.1.7. Diagrama de echilibru Fe-N și structura stratului nitrurat la  $570^{\circ}\text{C}$  [6]

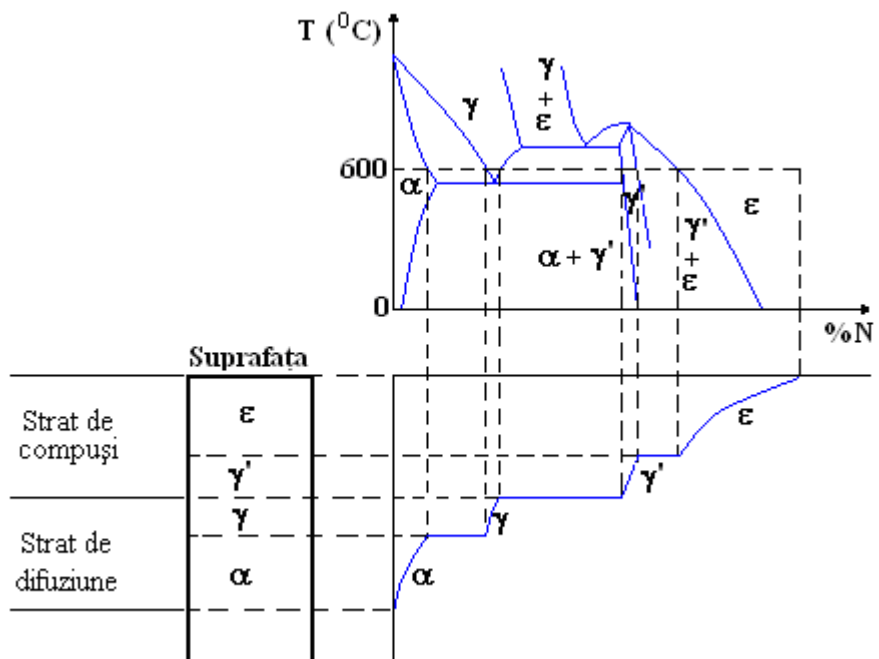


Fig.1.8. Diagrama de echilibru Fe-N și structura stratului nitrurat la  $600^{\circ}\text{C}$  [6]



### 1.4.1 Stratul de compuși

Formarea și creșterea stratului de compuși compact se realizează după o lege parabolică așa cum este descris de modelele matematice din lucrările [13], [20] sau [21]. În aceste modele s-a ținut cont de valoarea intrinsecă a coeficienților de difuziune ai azotului.

Principale fazele care se formează în stratul de compuși sunt nitrurile de fier  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N și  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N.

#### 1.4.1.1 Nitrura $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N

Nitrura  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N este un compus chimic care se formează în urma evoluției nitrurii hexagonale Fe<sub>3</sub>N, prin inserția atomilor de azot în aranjamentul C.F.C. al atomilor de fier. Acest tip de nitrură nu este stabil la temperaturi peste 680°C.

În structura cristalină a nitrurii  $\gamma'$  atomii de fier sunt prezenți în două stări, și anume: Fe(I) situați în colțurile cubului elementar și Fe(II) plasați în centrul fețelor. În acest aranjament atomul de azot ocupă într-o manieră ordonată un sfert din locurile octaedrice, fiind situat în centrul celulei elementare (fig.1.9).

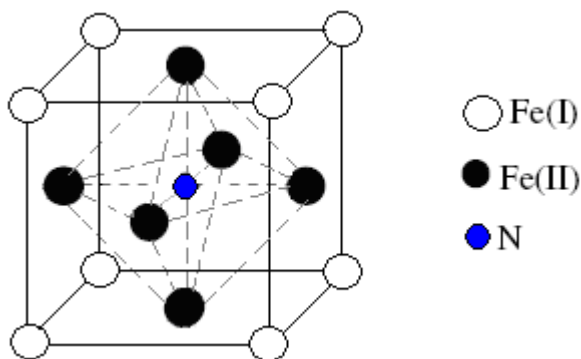


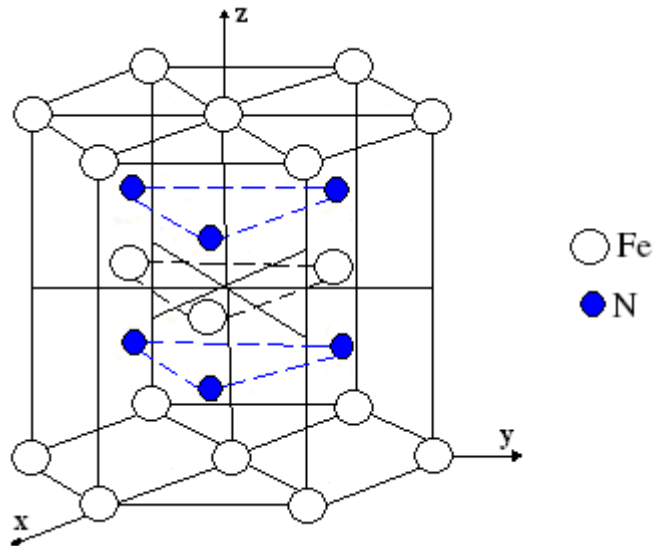
Fig.1.9. Structura cristalină a nitrurii  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N [22]

Dintre caracteristicile nitrurii  $\gamma'$  se menționează: duritate ridicată (~800 HV) [6, 23], conținutul maxim de carbon care poate fi dizolvat în structura sa este de 0,2% masice, iar căldura sa de formare este de 3,7 kcal/mol [6]. Date referitoare la caracteristicile cristalografice ale acestei nitruri, precum și la conținutul în azot sunt înscrise în tab.1.3.

#### 1.4.1.2 Nitrura $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N

Acest compus este format din atomi de fier așezați într-un sistem hexagonal compact (H.C.), cu parametrii rețelei hexagonale  $a$  și  $c/2$ , deformat de prezența atomilor de azot interstițiali plasați în locurile octaedrice (fig.1.10).

Apariția compusului  $\epsilon$  la nitrurare este favorizată de prezența carbonului în compoziția chimică a oțelurilor, de temperatura de nitrurare ridicată (~570°C) precum și de concentrații mari de azot (fig.1.6, tab.1.3) [6].

Fig.1.10. Structura cristalină a nitrurii  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N [6]

Nitrura  $\epsilon$  se mai numește și „carbonitrură  $\epsilon$ ” datorită afinității sale mari pentru carbon, a cărei solubilitate maximă este de 3% masice. De asemenea, această nitrură prezintă duritate, proprietăți tribologice și ductilitate mai ridicate decât faza  $\gamma'$ .

#### 1.4.2 Stratul de difuziune

În această zonă azotul se găsește în soluție solidă până la depășirea limitei de solubilitate în Fe- $\alpha$  (de 0,1% masice), după care are loc formarea și precipitarea nitrurilor. De obicei, fenomenul de precipitare începe la limita grăunților, iar precipitatele de nitruri cresc odată cu creșterea temperaturii și concentrației de azot [6].

Principalii factori de care depinde grosimea stratului de difuziune sunt: cantitatea de azot difuzată, gradientul de concentrație, temperatura și durata de nitrurare precum și compoziția chimică a piesei supuse tratamentului [1].

##### 1.4.2.1 Difuzia în oțeluri

Difuzia atomilor de azot în Fe- $\alpha$  poate fi descrisă de legea I-a a lui Fick [24]. În cazul general, când difuzia este uniaxială și concentrațiile de azot sunt mici, densitatea fluxului de atomi din specia A,  $J_A$ , în direcția x este:

$$J_A = -D \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (\text{atomi/m}^2\cdot\text{s}) \quad (1.6)$$

unde:  $\frac{\partial C_A}{\partial x}$  - reprezintă gradientul de concentrație pe direcția x;

D - este coeficientul de difuziune macroscopică exprimat în (m<sup>2</sup>/s) și care

variază cu temperatura după legea lui Arrhenius:

$$D = D_0 \cdot \exp \frac{Q}{R \cdot T} \quad (1.7)$$

unde semnificația termenilor este următoarea:

$D_0$  - factor de frecvență independent de temperatură, care pentru metale și aliaje solide ia valori în domeniul 0,1-10 m<sup>2</sup>/s;

$Q$  - entalpia, (J/mol);

$R$  - constanta gazelor perfecte (8,32 J/mol·K sau 8,26·10<sup>-5</sup> eV/atom·K);

$T$  - temperatura absolută, (K).

Valorile coeficienților de difuziune  $D$  ai azotului în fazele  $\varepsilon$ ,  $\gamma'$  și  $\alpha$ , conform [21], sunt:

$$D_{\varepsilon N} = 2,5234 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s} \quad (1.8)$$

$$D_{\gamma' N} = 1,482 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s} \quad (1.9)$$

$$D_{\alpha N} = 7,65 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s} \quad (1.10)$$

Cea de-a doua lege a lui Fick în cazul uniaxial este:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.11)$$

Dacă se presupune că  $D$  este independent de  $C$ , pentru condițiile inițiale ( $t = 0$ ;  $C(x, 0) = 0$ ;  $C(\infty, t) = 0$  și  $C(0, t) = C_0, \forall t$ ), soluția ecuației (1.11) în cazul unui mediu semiinfiniț cu o concentrație la suprafață constantă are expresia:

$$C(x, t) = C_0 \cdot \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \quad (1.12)$$

În relația 1.12 funcția  $\operatorname{erf}$  este funcția erorilor complementare,  $C_0$  este limita de solubilitate a azotului în Fe- $\alpha$ , iar  $D$  nu depinde de concentrația în azot.

Ecuația (1.12) este considerată însă insuficientă pentru a descrie în mod convenabil curba reală a concentrației azotului [24], baza insuficienței acestui model simplu constând în două fenomene: concentrația la suprafață nu este în echilibru, iar fluxul de transport al azotului la suprafață este limitativ. De asemenea, difuzia azotului poate fi împiedicată de prezența precipitatelor.

### 1.4.2.2 Formarea precipitatelor

În timpul nitrurării, atomii de azot interstițiali au o viteză de difuziune mai mare decât atomii elementelor de aliere care se găsesc în substituțiile rețelei cristaline [3]. Legile clasice ale difuziei nu pot descrie însă evoluția repartiției azotului în stratul nitrurat. Din cantitatea totală de azot care a difuzat, o parte va precipita sub formă de nitruri intergranulare, iar o altă parte va difuza spre miezul piesei tratate. În același timp are loc și un fenomen de creștere a deformațiilor locale.

Natura precipitatelor formate se poate determina din punct de vedere termodinamic în funcție de conținutul lor în azot și de diferențele entalpii libere de formare a nitrurilor,  $\Delta G_0$  (tab.1.4).

Entalpia de formare ( $\Delta G_0$ ) este legată de entalpia liberă ( $\Delta H$ ), conform [3], prin relația:

$$\Delta G_0 = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (1.13)$$

unde  $\Delta S$  reprezintă entropia de formare, iar  $T$  este temperatura (°C).

Date termodinamice și cristaline ale unor nitruri [3]

Tab.1.4.

Nitrura	N (%masice)	Entalpia de formare (kJ/mol)	Parametrul cristalin (nm)
Fe <sub>2</sub> N	11,2	-3,76	-
Fe <sub>4</sub> N	5,9	-10,9	a=0,379
Cr <sub>2</sub> N	11,8	-114	a=0,4796; c=0,4470
CrN	21,2	-118	a=0,4149
MoN	6,8	-69,4	a=0,4160
Mo <sub>2</sub> N	12,7	-	-
Mn <sub>4</sub> N	-	-127	a=0,3865
Mn <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	-	-191	a=0,4194; c=0,4031
VN	21,6	-251	a=0,4169
AlN	34,1	-320	a=0,3104; c=0,4965
TiN	22,6	-336	a=0,4237
Ti <sub>2</sub> N	11,4	-	a=0,414; c=0,8805
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	39,9	-748	a=0,7748; c=0,5617

Nitrurile formate pot avea un caracter fie incoerent, dacă se formează din carburi (prezente în ferită sau la limitele de grăunți) sau din elementele de aliere de substituție, fie coerent sau semi-coerent, dacă se formează din elementele de aliere prezente în soluția solidă a Fe- $\alpha$ , fig.1.11 [3].

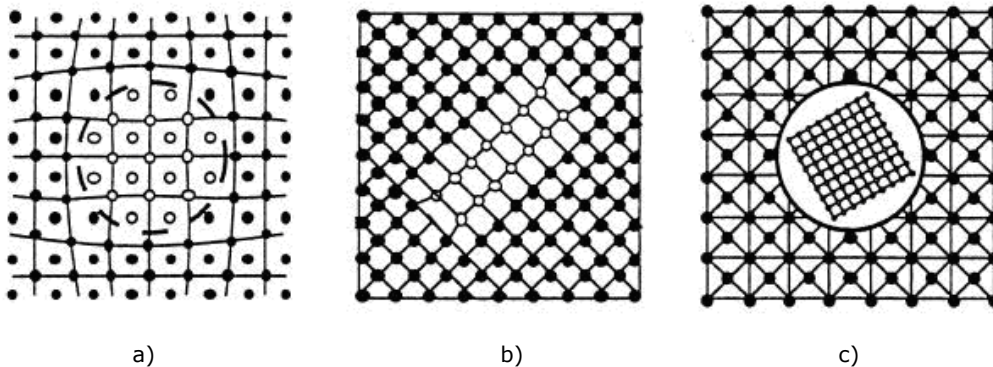


Fig.1.11. Tipuri de precipitate de nitruri: coerente (a); parțial coerente (b); incoerente (c) [3]

Nitrurile coerente cristalizează în sistemul C.F.C. și au parametrul rețelei de 0,4 nm. În cristalul cubic, existența familiilor de plane echivalente de tipul  $\{100\}$  va induce precipitarea acestor nitruri pe trei direcții perpendiculare între ele. Pentru minimizarea energiei lor totale, precipitatele vor forma discuri cu diametrul de ordinul a câtorva zeci de nm și o grosime de câțiva nm.

Formarea precipitatelor de nitruri începe prin repartiția locală în formă de disc a atomilor în soluție, continuând cu creșterea acestor aglomerări care au deja compoziția stoichiometrică și care sunt, în general, incoerente.

## 1.5. Proprietățile stratului nitrurat

Aplicarea unui tratament de nitrurare pieselor metalice are ca efect

formarea unui strat dur în zona superficială, ce este rezistent la uzură. Stabilitatea termodinamică a nitrurilor formate este însoțită și de tensiuni reziduale de compresiune al căror efect benefic asupra rezistenței la oboseală este remarcabil [7]. Duritatea și tensiunile reziduale depind atât de condițiile de tratament, cât și de compoziția chimică și microstructura inițială a materialului metalic al pieselor.

### 1.5.1 Duritatea superficială

Duritatea stratului de difuziune este datorată azotului ce poate fi prezent atât în soluția solidă, cât și sub formă de precipitate de nitruri fin dispersate la marginea grăunților [25, 26]. Dacă răcirea oțelului de la temperatura de nitrurare se realizează cu viteză mare, azotul se menține în soluția solidă, iar dacă răcirea se realizează lent are loc precipitarea nitrurilor, conducând la mărirea durității. Prin difuzia azotului în soluția solidă a fierului pur sau a oțelurilor slab aliate nu se obțin creșteri semnificative ale valorilor durității. În absența elementelor de aliere, această duritate nu depășește 500 HV pe o adâncime foarte mică [6]. Dacă oțelul conține elemente de aliere cu afinitate mare față de azot, în zona de difuziune se formează precipitate de nitruri fin dispersate. Aceste precipitate induc o duritate ridicată datorită apariției tensiunilor de compresiune. În funcție de compoziția chimică a oțelului și de regimul de nitrurare aplicat, valorile durităților obținute se situează în intervalul 400-1300 HV [6].

Prin duritatea sa, stratul de difuziune participă la creșterea rezistenței la uzură superficială a pieselor, respectiv a rezistenței la oboseală. Un strat de difuziune cu duritate ridicată acționează ca un suport pentru stratul de compuși, îmbunătățind rezistența la uzură, iar pentru obținerea unei rezistențe mari la eforturi mecanice se urmărește obținerea unui strat de difuziune cu grosime mare și cu duritate mai scăzută [6].

### 1.5.2 Tensiuni reziduale

Modul de formare și acțiune a tensiunilor reziduale într-un strat de nitruri este reprezentat schematic în fig.1.12.a-d).

Tensiunile reziduale din stratul superficial nitrurat apar ca urmare a deformațiilor induse de inserția azotului (fig.1.12.a) și se manifestă printr-o creștere de volum (fig.1.12.b). Deoarece masa de bază nu se deformează sau se deformează foarte puțin (fig.1.12.c), impune deformarea stratului superficial de nitruri, geometria piesei dând repartiția finală a tensiunilor (fig.1.12.d) [3].

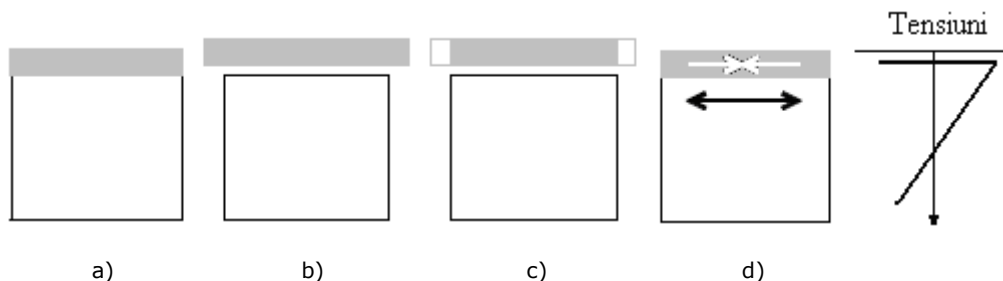


Fig.1.12. Formarea tensiunilor reziduale în stratul nitrurat [3]

În stratul de difuziune profilul tensiunilor se repartizează în toată zona unde a avut loc precipitarea nitrurilor. Aceste tensiuni apar în timpul tratamentului de nitrurare, valoarea lor variind foarte puțin în timpul răcirii [3].

## **1.6. Concluzii**

În primul capitol s-a analizat stadiul actual ale cercetărilor cu privire la nitrurarea oțelurilor și s-a evidențiat principiul nitrurării în diferitele medii ce sunt utilizate în practica industrială, precum și a celor utilizate în condiții de laborator. Dintre acestea, studiul stratului nitrurat ionic, respectiv cu o sursă de plasmă de azot, reprezintă obiectivul principal al acestei lucrări.

Dintre procedeele de nitrurare a oțelurilor de îmbunătățire, nitrurarea ionică este cel mai utilizat datorită avantajelor pe care le prezintă. În literatura de specialitate sunt descrise numeroase mecanisme referitoare la formarea stratului nitrurat ionic, dintre care, cel propus de Kölbel este cel mai cunoscut. În descrierea acestor mecanisme au fost evidențiate fenomenele ce au loc la nivel atomic în volumul plasmei descărcării luminescente, precum și la interfața plasmă-solid cu formarea nitrurilor și difuzia azotului spre interiorul materialului metalic.

De asemenea, s-au prezentat aspecte privind structura și proprietățile stratului nitrurat ionic al oțelurilor și s-a analizat influența principalilor factori ce acționează asupra acestora, respectiv: natura și compoziția gazului nitrurant, durata și temperatura de tratament, precum și modul de răcire al pieselor tratate.

## 2. Montaje experimentale și tehnicile de analiză utilizate

### 2.1. Introducere. Utilizarea ultra-vidului

Pentru microanaliza cu ajutorul tehnicilor ce fac apel la particule nanoscopice (ioni, electroni sau raze X), este necesară plasarea epruvetelor analizate într-un vid foarte înaintat în vederea evitării interacțiunii electronilor emiși cu moleculele gazului din incintă. Prin aceste interacțiuni aceștia și-ar pierde din energie, putând fi pierduți din analiză. De asemenea, electronii ai căror energii sunt analizate provin din primele straturi atomice, rezultă astfel că aceste tehnici sunt sensibile la contaminarea suprafeței. De aceea, este necesar ca analiza să se realizeze în medii în care viteza de contaminare este neglijabilă, pentru a nu influența rezultatele analizei. Este deci indispensabil a dispune de o instalație ultra-vidată (UHV) unde, datorită diferitelor etape de pompaj, presiunea este scăzută la valori de până la  $10^{-9}$  Pa.

În acest capitol sunt descrise atât instalațiile utilizate pentru nitrurarea epruvetelor din oțel precum și elemente lor componente, cât și tehnicile de analiză folosite pentru caracterizarea stratului nitrurat.

### 2.2. Instalațiile experimentale de nitrurare

#### 2.2.1 Instalația de nitrurare în laborator și analiză in-situ

Schema instalației experimentale de nitrurare și analiză in-situ este prezentată în fig.2.1.

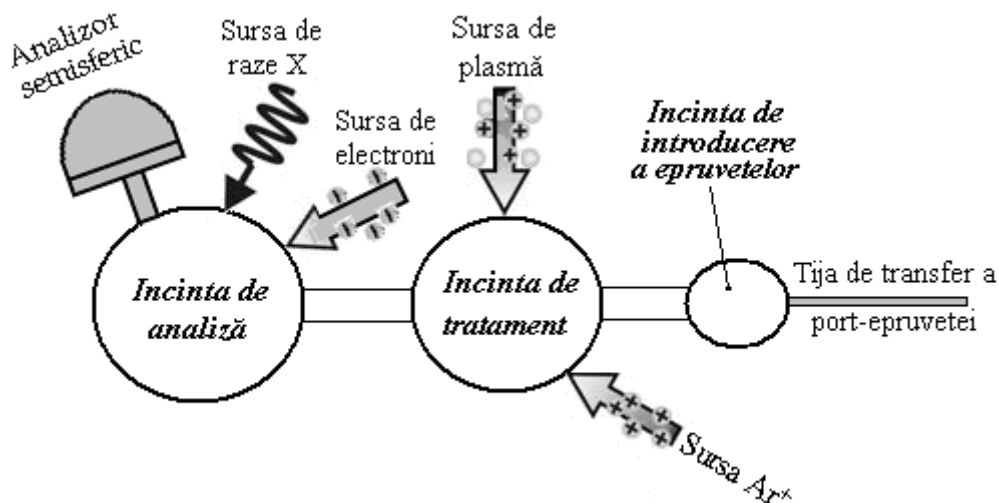


Fig.2.1. Reprezentare schematică a instalației experimentale de nitrurare și analiză in-situ

Analiza stratului nitrurat în laborator s-a realizat cu ajutorul unei instalații ultra-vidate (UHV) de producție indigenă, aflată în dotarea laboratorului LASMEA al Université Blaise Pascal din Clermont-Ferrand, Franța (fig.2.2). Instalația de laborator este alcătuită din următoarele părți componente: *incinta de introducere a epruvetelor*, *incinta de tratament* și *incinta de analiză*. Cele trei incinte, marca Vacuum Praha, sunt fabricate din oțel inoxidabil austenitic și conțin fiecare mai multe hublouri pentru atașarea subsansamblurilor ce vor fi descrise în continuare. Incintele sunt separate de vane, transferul epruvetei dintr-o incintă într-alta realizându-se cu ajutorul unei tije mobile.

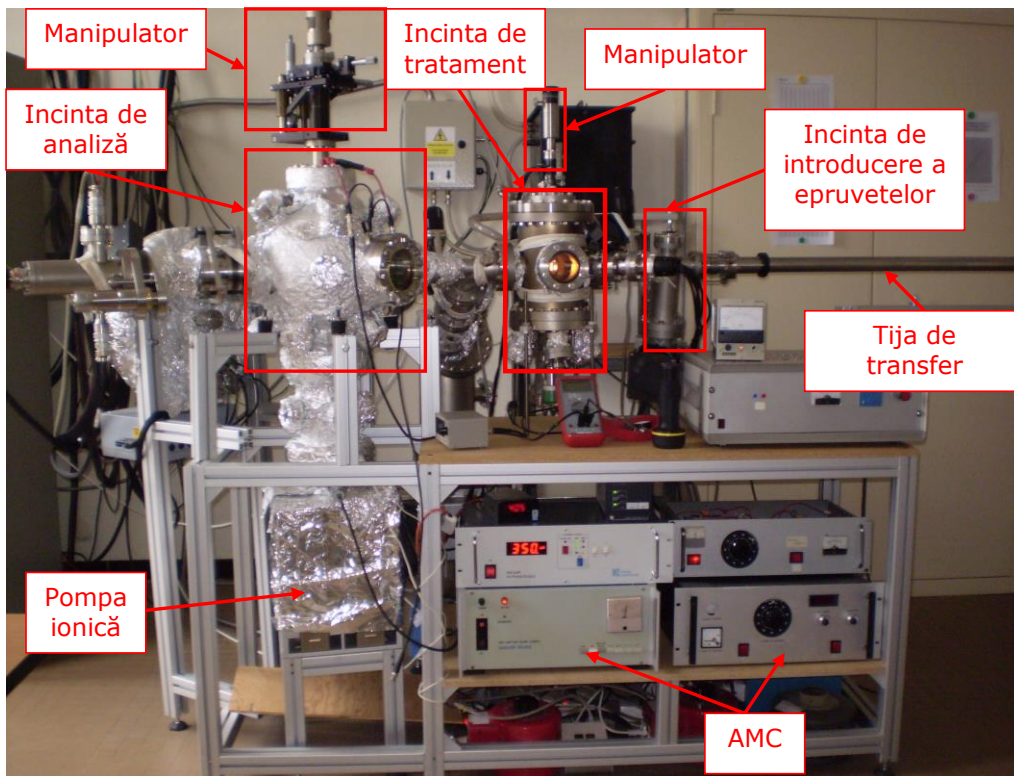


Fig.2.2. Aspectul general al instalației experimentale de nitrurare și analiză in-situ

Pentru realizarea vidului și ultra-vidului (UHV) sunt utilizate trei tipuri de pompe: pompă rotativă cu palete, pompă turbomoleculară și pompă ionică.

### 2.2.1.1 Port-epruveta

Port-epruveta este un suport rectangular din molibden cu dimensiunile 14x21x5 mm, prevăzut lateral cu o gaură filetată în care se fixează tija mobilă în vederea manipulării acestuia între incintele instalației UHV (fig.2.3.). Epruveta se fixează pe una dintre fețele port-epruvetei cu ajutorul unei plăcuțe din inox. Suportul în care se fixează port-epruveta în interiorul incintei de tratament sau în interiorul incintei de analiză, este o tijă din oțel inoxidabil care prezintă la partea



inferioară șine. Această tijă este legată la axa verticală a manipulatorului și este izolată electric de acesta printr-o piesă de ceramică. De asemenea, suportul vertical din incinta de tratament permite încălzirea epruvetei până la o temperatură de 400°C.

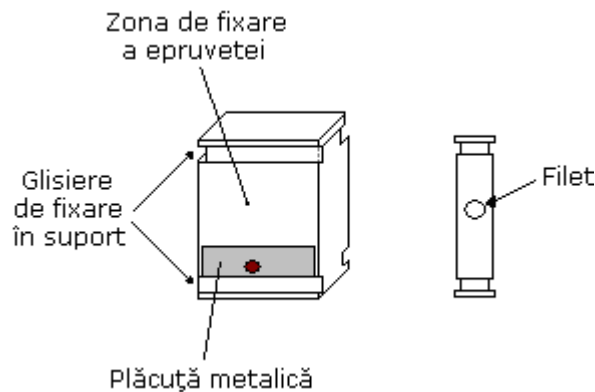


Fig.2.3. Reprezentare schematică a port-epruvetei

Manipulatorul este un ansamblu tridimensional rotativ care permite plasarea port-epruvetei în fața diferitelor elemente ale instalației.

### 2.2.1.2 Incinta de introducere a epruvetelor

După degresarea și montarea epruvetei, port-epruveta este introdusă în prima incintă a instalației de laborator. Aceasta are forma cilindrică, este izolată de restul instalației printr-o vană, iar la partea superioară este prevăzută cu un hublou demontabil.

În această incintă vidul preliminar este realizat cu ajutorul unei pompe rotative cu palete și a unei pompe turbomoleculare. Timpul necesar atingerii vidului este de ~30 de minute, după care port-epruveta este transferată în incinta de tratament.

### 2.2.1.3 Incinta de tratament in-situ

În această incintă s-au realizat operațiile de curățire a suprafeței epruvetelor prin bombardament ionic și tratamentul de niturare. Principalele elemente constituente ale acestei incinte sunt: sursa de ioni de argon ( $Ar^+$ ) și sursa de plasmă.

#### 2.2.1.3.1 Sursa de ioni de argon

Curățirea ionică a epruvetelor s-a realizat cu ajutorul unei surse de ioni de argon ( $Ar^+$ ) care funcționează în intervalul de tensiune 100-1500 eV. Etapele formării ionilor de  $Ar^+$  sunt reprezentate schematic în fig.2.4.a-c). Argonul pur (99,999%) este introdus în incinta de tratament printr-o vană cu o presiune de până la  $10^{-4}$  Pa (fig.2.4.a). Electronii necesari ionizării gazului sunt produși de un filament încălzit prin efect de emisie termoelectrică (fig.2.4.b). Principalii parametri ai sursei de ioni de  $Ar^+$  sunt: presiunea gazului, intensitatea curentului filamentului, unghiul de incidență al fasciculului ionic [2].

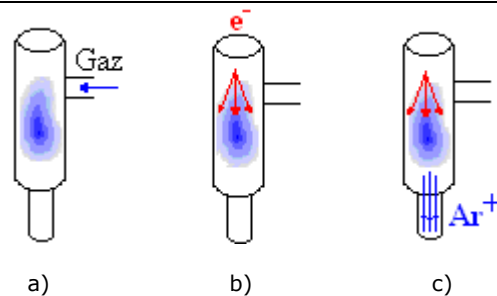


Fig.2.4. Etapele formării ionilor într-o sursă de ioni de argon ( $\text{Ar}^+$ ):  
a) introducerea gazului, b) emisiile de electroni, c) ionizarea

La creșterea presiunii gazului, are loc o creștere a numărului interacțiunilor electron-gaz și, implicit, o creștere a numărului de ioni. Dacă presiunea crește prea mult va avea loc fenomenul de recombinare cu neutralizarea ionilor. De asemenea, cu cât curentul de emisie din filament crește cu atât se obțin mai mulți ioni.

Deoarece sursa de ioni de  $\text{Ar}^+$  este fixă, variația unghiului incident al fasciculului ionic se realizează prin modificarea poziției port-epruvetei. Când fasciculul ionic este poziționat pe direcția normalei epruvetei, viteza de decapare este mare, rugozitatea suprafeței crescând. Din contră, la incidență razantă, viteza de decapare și rugozitatea scad. Diametrul fasciculului ionic este  $\sim 1 \text{ cm}^2$ . În funcție de parametrii aleși, curentul indus în epruvetă (măsurat cu ajutorul unui ampermetru) poate varia în intervalul  $3\text{-}5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Dezavantajul acestei surse constă în funcționarea la o presiune a gazului relativ ridicată ( $10^{-4} \text{ Pa}$ ).

### 2.2.1.3.2 Sursa de plasmă

Azotul atomic necesar tratamentului de nitrurare în laborator a fost obținut cu ajutorul unei surse de plasmă reprezentată schematic în fig.2.5.

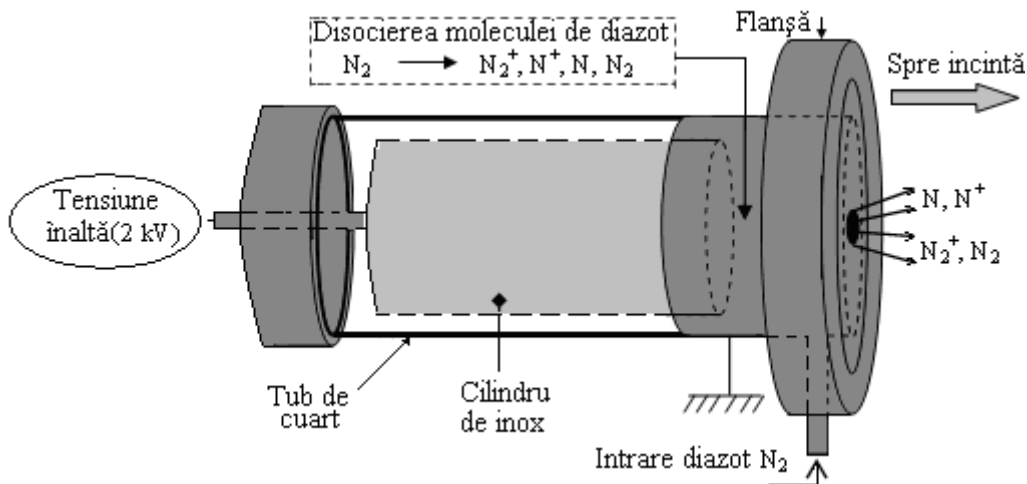


Fig.2.5. Reprezentare schematică a sursei de plasmă

Molecula de diazot este cracată prin aplicarea unei diferențe de potențial de  $\sim 2$  kV între un anod și un catod, cu producerea plasmei. Anodul este alcătuit dintr-un cilindru din oțel inoxidabil pe care se aplică tensiunea înaltă, închis într-un tub de cuarț. Catodul este legat la masă de pereții incintei de tratament.

Speciile azotoase, rezultate în urma crăcii moleculelor de diazot, se deplasează spre incinta de tratament printr-o deschidere centrală cu diametrul de cca. 1,5 mm, prevăzută în tubul de cuarț. Diazotul pur (99,999%), provenit dintr-o butelie, este admis în sursă printr-un orificiu lateral cu o presiune de  $\sim 10^{-3}$  Pa.

#### 2.2.1.4 Incinta de analiză

În această incintă se găsesc componentele subansamblurilor necesare analizei spectroscopice (XPS sau EELS) a epruvetelor nitrurate sau curățite ionic în incinta de tratament.

Amplasarea sursei de raze X, a sursei de electroni, a analizorului semisferic sau a manipulatorului port-epruvetei poate fi observată în fotografia din fig.2.6. Interiorul incintei de analiză este ilustrat în fotografia din fig.2.7.

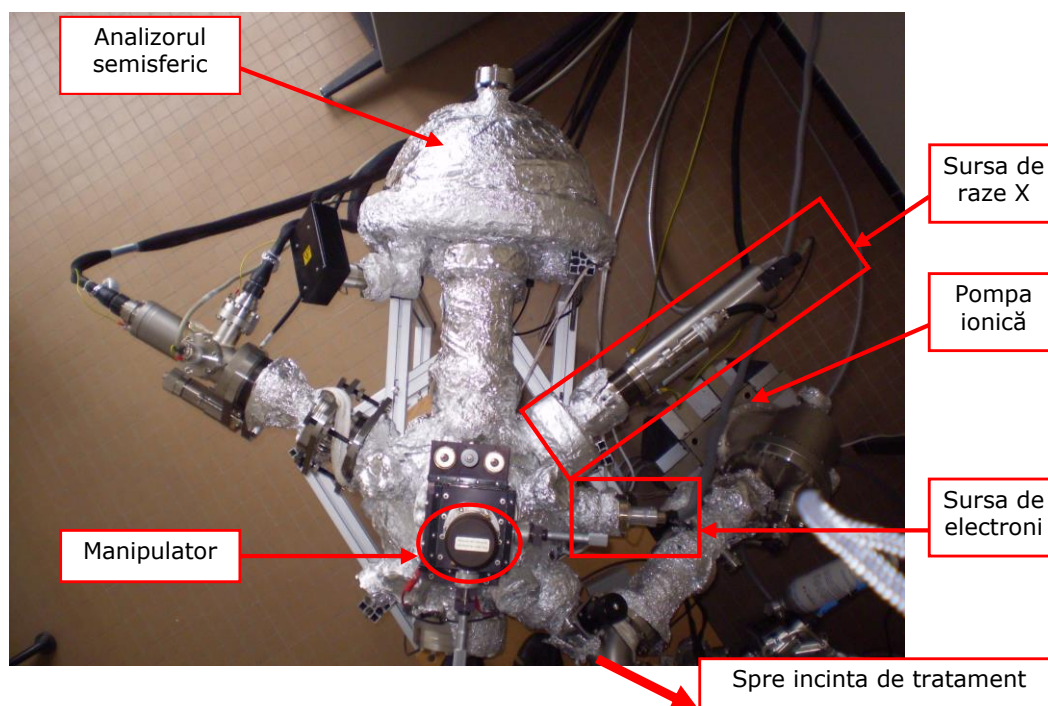


Fig.2.6. Incinta de analiză a instalației de laborator

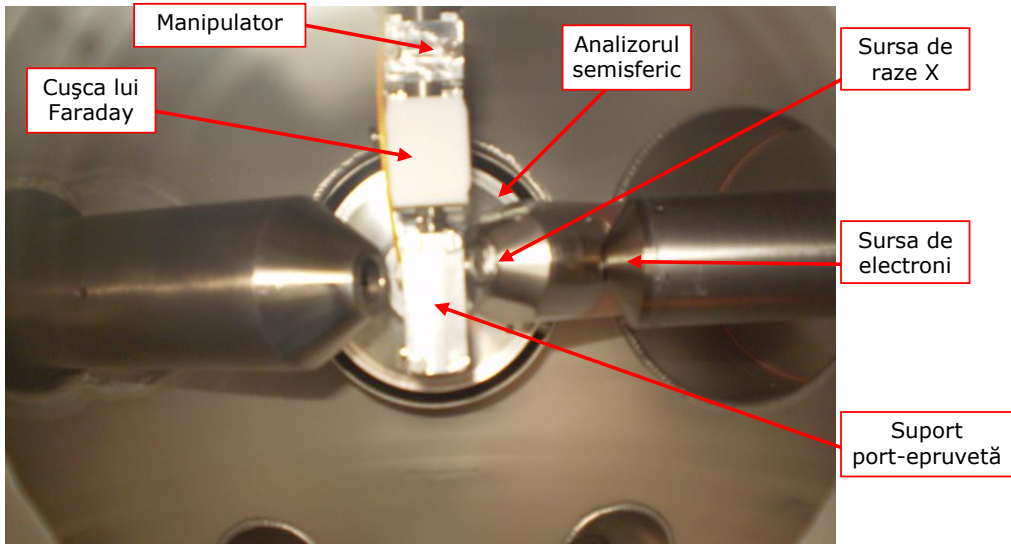


Fig.2.7. Interiorul incintei de analiză

Din fig.2.7 se poate observa că suportul în care se fixează port-epruveta este poziționat central în incinta sferică, iar celelalte subansambluri în jurul acestuia.

#### 2.2.1.4.1 Sursa de raze X

Principiul de funcționare al sursei de raze X cu dublu anod Mg/Al constă în accelerarea sub o diferență de potențial de 15 kV a electronilor produși de un filament încălzit (fig.2.8).

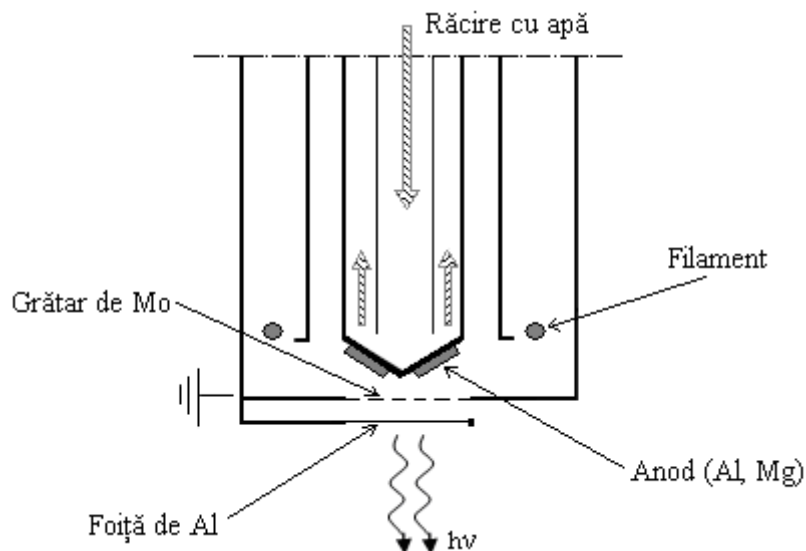


Fig.2.8. Reprezentare schematică a sursei de raze X

Acești electroni ionizează anodul care emite raze X nemonocromatice caracteristice materialului din care este construit (energia razelor X ale  $Mg_{K\alpha}=1253,6$  eV, iar ale  $Al_{K\alpha}=1486,6$  eV). Un grătar din molibden, plasat în fața anodului, blochează electronii care nu au fost atrași spre anod de diferența de potențial, iar foaia de aluminiu permite absorbția razelor satelit ale Al sau Mg care pot genera picuri parazite.

În experimentările XPS s-au utilizat următorii parametrii experimentali ai sursei de raze X: tipul sursei -  $Mg_{K\alpha}$  (1253,6 eV), tensiunea - 15 kV; intensitatea curentului - 16 mA; puterea - 240 W. Presiunea din incinta de analiză a fost menținută pe tot parcursul experimentărilor în jurul valorii de  $10^{-9}$  Pa. Unghiul de analiză, reprezentat de unghiul dintre direcția analizorului și suprafața epruvetei, a fost  $\theta=90^\circ$ , epruveta fiind perpendiculară pe direcția analizorului.

Utilizând aluminiul ca sursă de raze X se observă o deplasare a picurilor Auger spre energii de legătură mai mari, comparativ cu situația în care se utilizează o sursă de raze X ale magneziului.

Așa cum se poate observa din spectrele din fig.2.9, valorile energiilor de legătură ale picurilor Auger ale fierului și oxigenului ( $Fe_{LMM}$  și  $O_{KLL}$ ) sunt mai ridicate în cazul utilizării sursei de raze X ale Al comparativ cu cele înregistrate pentru sursa de Mg.

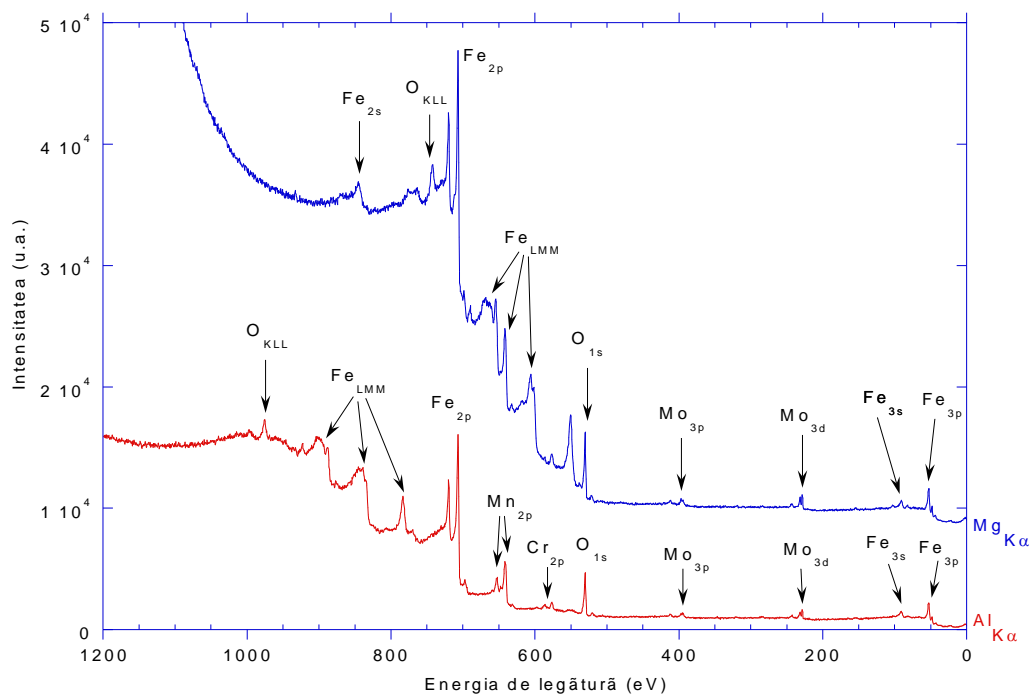


Fig.2.9. Spectre XPS înregistrate pe suprafața epruvetei din oțel 42CrMo4 (sursă de raze X ale  $Al_{K\alpha}$  și  $Mg_{K\alpha}$ )

Aceasta datorită valorii mai ridicate a energiei fasciculului de raze X ale  $Al_{K\alpha}$ .

### 2.2.1.4.2 Sursa de electroni

Reprezentarea schematică a sursei de electroni este prezentată în fig. 2.10.

Incinta de analiză este echipată cu o sursă de electroni marca OMICRON 250/406, ce permite efectuarea analizelor cu ajutorul spectroscopiei Auger (AES) sau spectroscopiei pierderilor de energie (EELS) și este alcătuită dintr-un filament de wolfram ce este încălzit prin efect Joule, un catod (Wehnelt) polarizat negativ și un anod polarizat pozitiv. Electronii produși de filament sunt atrași spre anod, energia fasciculului fiind egală cu diferența de potențial aplicată între anod și catod. Catodul Wehnelt focalizează local electronii într-un fascicul de diametru  $d_{co}$  (focalizare cross-over) pe suprafața epruvetei, energia acestora variind în domeniul 0-5 keV.

Intensitatea fasciculului electronic se măsoară cu ajutorul cuștii lui Faraday, curentul produs fiind proporțional cu intensitatea fasciculului electronic produs de sursa de electroni.

### 2.2.1.4.3 Analizorul semisferic

Analizorul semisferic din componența instalației de laborator este marca EA 125 OMICRON.

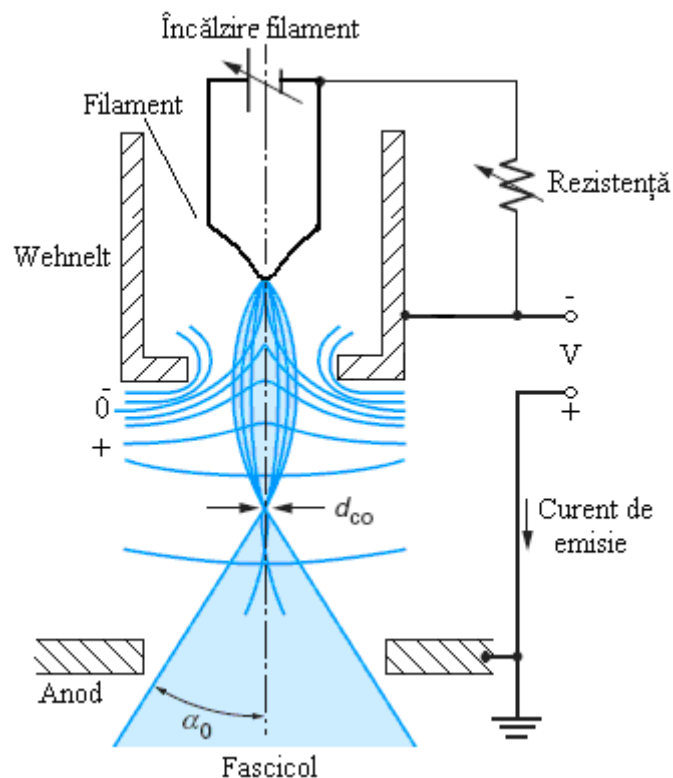


Fig.2.10. Reprezentare schematică a sursei de electroni

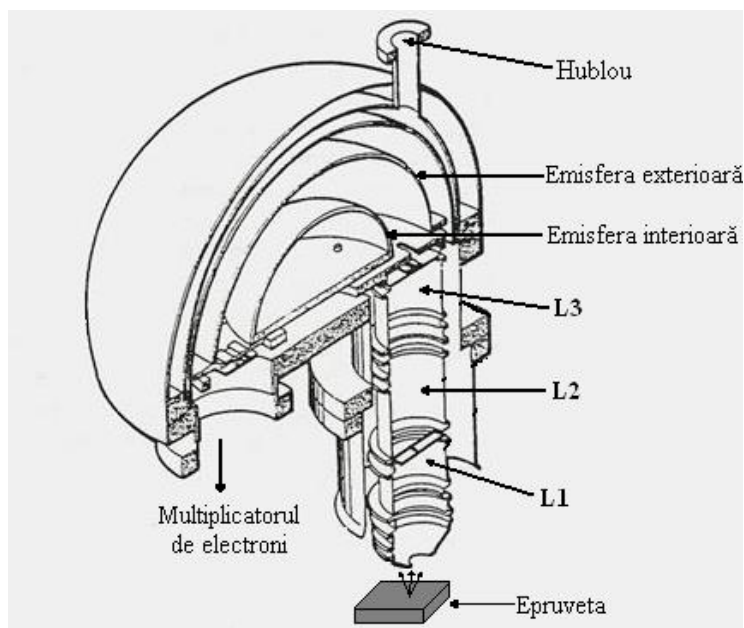


Fig.2.11. Reprezentare schematică a analizorului semisferic

Analizorul semisferic este alcătuit din trei lentile cilindrice ce alcătuiesc optica de intrare și două emisfere polarizate diferit (cea exterioară-negativ, iar cea interioară-pozitiv), fig.2.11. Lentila L1 permite focalizarea fascicului de fotoelectroni proveniți din epruveta analizată spre intrarea în analizor. Lentilele L2 și L3 au rolul de a frâna sau accelera electronii detectați până la o energie egală cu energia de trecere ( $E_p$ ) stabilită între cele două emisfere. Un hublou permite vizualizarea aliniamentului epruvetei cu lentilele analizorului.

Analizorul semisferic din dotare funcționează cu o energie de trecere constantă. Între cele două emisfere se stabilește un câmp constant și se analizează valorile cuantificate în energie [2].

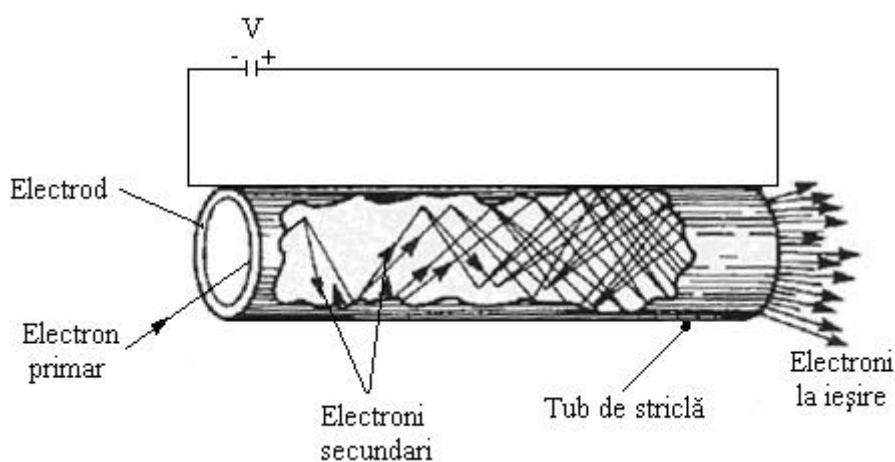


Fig.2.12. Secțiune într-un detector (multiplicator) de electroni de tip Channeltron

La ieșirea din analizor, electronii trec printr-un detector (multiplicator) de electroni de tip Channeltron (fig.2.12). Acesta permite amplificarea curentului electronilor cu un factor  $10^8$  și este alcătuit dintr-un tub curbat, acoperit în întregime cu sticlă. Sub efectul câmpului electric, un electron incident va fi accelerat și va intra în coliziune cu pereții multiplicatorului. Energia rezultată în această coliziune este egală cu cea a mai multor electroni generați.

### 2.2.1.5 Obținerea și controlul vidului

Ultra-vidul necesar analizei cu ajutorul spectroscopiilor electronice este obținut prin intermediul unui sistem de pompare compus din următoarele elemente:

**a) Pompă rotativă cu palete**, utilizată pentru obținerea vidului preliminar ( $10^{-1}$  Pa) în incinta de introducere a epruvetelor. Viteza de pompare de  $5 \text{ m}^3/\text{h}$  asigură evacuarea acestei incinte în cca. 15 min. Această pompă este prevăzută cu un filtru de zeolit pentru reținerea particulelor de ulei.

**b) Pompă turbo-moleculară**, pentru obținerea vidului secundar (până la  $10^{-5}$  Pa). Aceasta este constituită dintr-un rotor, echipat cu palete care au turația de 70 000 rot/min. și un stator. Moleculele de gaz sunt dirijate spre etajele inferioare ale pompei și evacuate.

**c) Pompă ionică** pentru obținerea ultra-vidului ( $10^{-6}$ - $10^{-9}$  Pa). Această pompă este atașată incintei de analiză și asigură o viteză de pompare de 200 l/s. Principiul de funcționare constă în ionizarea particulelor reziduale din incintă. Acestea sunt direcționate cu ajutorul unui câmp magnetic format de magneți pe plăci din titan.

Domeniile de presiune în care funcționează pompele prezentate mai sus sunt înscrise în tab.2.1.

Domeniile de presiune realizate cu diferite tipuri de pompe Tab.2.1.

	Primar		Secundar		Ultra-vid	
(Pa)	10	$10^{-1}$	$10^{-3}$	$10^{-5}$	$10^{-7}$	$10^{-9}$
Pompă cu palete			Pompă turbo-moleculară		Pompă ionică	

#### **d) Instrumente pentru controlul și măsurarea vidului:**

*d1) Pentru măsurarea vidului primar* în incinta de introducere a epruvetelor, s-a utilizat un aparat de control de tip termocuplu care permite măsurarea vidului în intervalul  $100 - 10^{-1}$  Pa. Acest aparat este compus dintr-un filament metalic care este încălzit la trecerea unui curent electric. Temperatura acestui filament, măsurată cu ajutorul unui termocuplu depinde în principal de pierderile de energie datorită conducției termice a gazului care îl înconjoară și, în consecință, de presiunea gazului;

*d2) Pentru măsurarea vidului secundar* în incinta de tratament in-situ s-a folosit un aparat de control de tip catod rece (Penning). Acesta este alcătuit dintr-un anod situat într-un câmp magnetic între doi catozi. Electronii emiși de către catod (emise rece) sunt deviați din traiectoria lor spre anod sub efectul câmpului magnetic aplicat. Aceștia vor suferi ionizări cu particulele gazului, iar curentul înregistrat este proporțional cu presiunea din incintă. Domeniul de măsurători al acestui tip de aparat este cuprins între 1 și  $10^{-6}$  Pa;

*d3) Pentru măsurarea ultra-vidului* din incinta de analiză s-a folosit un aparat



de tipul Bazard-Alpert care a permis măsurători în intervalul  $10^{-2}$ - $10^{-9}$  Pa. Principiul de funcționare al acestui aparat constă în emiterea de electroni de către un filament încălzit prin efect Joule. O parte dintre electronii emiși sunt atrași de către un grilaj polarizat pozitiv, iar cealaltă parte ionizează moleculele gazului rezidual. Ionii astfel formați sunt respinși de către grilaj și colectați de un colector central. Curentul ionic înregistrat este proporțional cu concentrația moleculelor reziduale, deci cu presiunea.

### 2.2.2 Instalație de niturare industrială Nitron 10

Schema instalației de niturare ionică NITRON-10 este prezentată în fig.2.13 [27].

Principalele părți componente ale instalației de niturare industrială sunt:

**R** - sistemul de alimentare cu energie electrică. Curentul alternativ monofazic trece prin transformatorul ridicător de tensiune (500, 750 și 1000 V), într-un amplificator magnetic, apoi este redresat într-un redresor, iar curentul continuu pulsator cu frecvența de 100 Hz trece prin circuitul de execuție al protecției anti-arc și se aplică piesei cu polaritate negativă.

**T** - termocuplul în miniatură, tip cromel-alumel, folosit pentru măsurarea temperaturii pieselor. Reglarea automată a temperaturii se realizează cu ajutorul unui regulator electronic, care primește un semnal de la termocuplu prin intermediu unui adaptor de temperatură ELT 162.

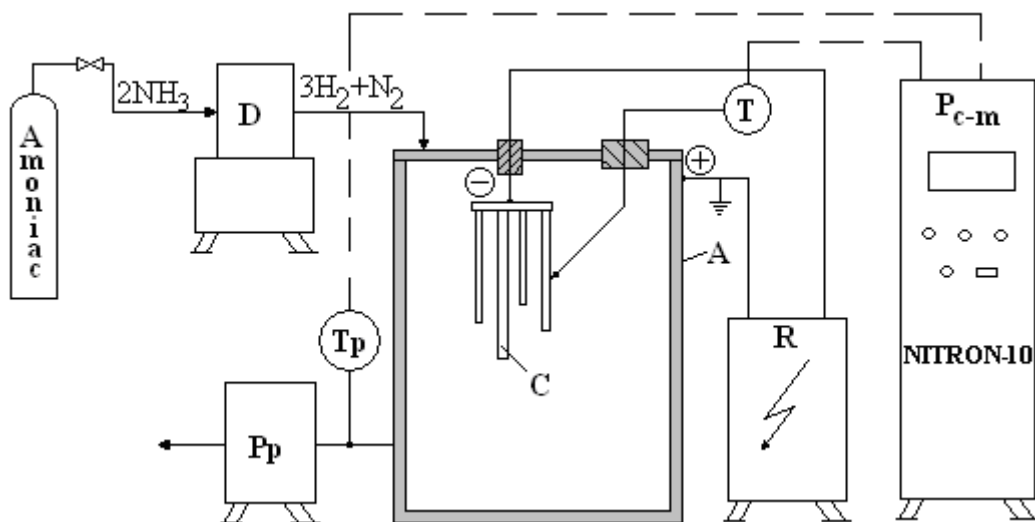


Fig.2.13. Schema instalației de niturare industrială Nitron 10 [27]

**A** - anodul descărcării luminiscente (retorta instalației). Retorta este vidată cu ajutorul unei pompe de vid preliminar **Pp**, cu debit de vidare de  $25 \text{ m}^3/\text{h}$ . Vidul rezultat de  $\sim 10^{-3}$  Pa este măsurat și înregistrat prin intermediul traductorului de presiune **Tp**. Retorta este construită din oțel inoxidabil și are pereți dubli prin care circulă apă pentru răcire. Spațiul de lucru al retortei este  $\phi 400 \times 1700$  mm.

**C** - catodul descărcării (șarja). Piesele curățate (degresate și decapate) sunt

suspendate, direct sau indirect prin intermediul unor dispozitive, de discul de legătură care este izolat față de capacul retortei. Greutatea maximă a șarjei este de 300 kg.

**D** - disociatorul de amoniac. Amestecul de azot și hidrogen necesar nitrurării ionice se obține prin descompunerea termică a amoniacului. Cuptorul de disociere este încălzit cu rezistoare metalice, disocierea amoniacului având loc la o temperatură de 750°C.

**Pc-m** - panoul de comandă și măsurare.

## 2.3. Tehnici de caracterizare fizico-chimică și mecanică

### 2.3.1 Spectroscopia de fotoelectroni cu raze X (XPS)

Analiza de suprafață XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) sau ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), constă în iradierea epruvetei cu un fascicul de raze X (sau fotoni), respectiv detectarea și analiza după energia cinetică a fotoelectronilor emiși [28, 29]. De obicei, se utilizează razele X ale  $Mg_{K\alpha}=1253,6$  eV sau  $Al_{K\alpha}=1486,6$  eV. Fasciculul incident de fotoni cu energia de 1-2 keV penetrează solidul până la o adâncime de 1-10  $\mu\text{m}$ , provocând emiterea unui electron prin efectul fotoelectric (fig.2.14).

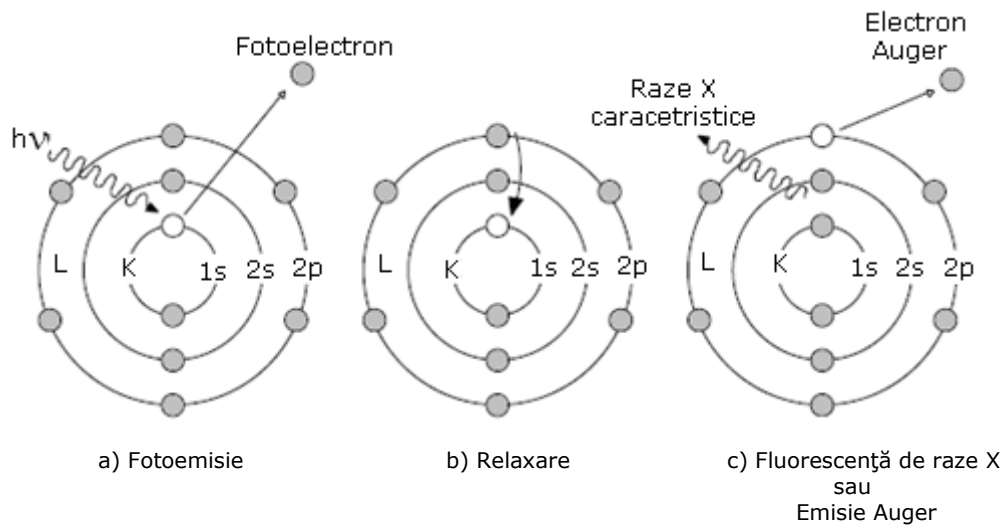


Fig.2.14. Principiul procesului de fotoemisie [3]

Într-o primă etapă, excitarea - fig.2.14.a), fasciculul incident de raze X este absorbit de către atom și un fotoelectron este expulzat, rezultând astfel o stare ionizată a atomului. Relaxarea atomului se poate realiza prin tranziția în vacanța formată a unui electron de pe nivelele energetice superioare (fig.2.14.b). Această etapă se poate finaliza prin două procese: fluorescența de raze X, respectiv dezexcitarea prin efect Auger (fig.2.14.c). Fotoelectronii care părăsesc solidul fără pierderi de energie construiesc picurile XPS, în timp ce fotoelectronii care au pierdut din energie în interiorul solidului contribuie la formarea nivelului de fond [29, 30].

Prin analiza XPS se pot detecta toate elementele care se găsesc în proporție de minimum 0,1% atomice în volumul analizat, cu excepția hidrogenului și heliului [28].

Conform principiului conservării energiei, în cazul absorbției unui foton de energie  $E=h\nu$ , se poate scrie următoarea ecuație:

$$h\nu = E_f + E_c + \phi_e \quad (2.1)$$

unde semnificația termenilor este următoarea:

$h$  - constanta lui Plank;

$\nu$  - frecvența;

$E_f$  - energia de legătură a fotoelectronului emis de solid;

$E_c$  - energia cinetică a fotoelectronului emis de solid;

$\phi_e$  - lucrul mecanic de extracție al electronilor din epruvetă („work function”).

La stabilirea unor legături chimice nivelele atomice interne sunt perturbate, rezultând o variație a energiei lor de legătură în funcție de împrejurimea chimică, pusă în evidență prin deplasarea picului XPS. De manieră generală, se poate spune că energia de legătură crește cu creșterea gradului de oxidare [28]. Utilizarea practică a deplasărilor XPS constă în determinarea stării chimice (grad de oxidare) a elementelor.

Valorile deplasărilor chimice împreună cu spectrele standard ale elementelor: carbon, oxigen, azot, fier și molibden sunt date în anexele 1-5 [29].

Pentru calibrarea spectrometrului se alege un punct de referință pe axa energiei de legătură dintr-un spectru. În tab.2.2 sunt înscrise pozițiile picurilor de fotoelectroni utilizate pentru calibrare [28]. Uzual, se utilizează ca referință picul carbonului care se găsește ca și contaminant pe suprafața epruvetelor ( $E_f = 285$  eV).

Pozițiile picurilor de fotoelectroni utilizate pentru calibrarea spectrometrului Tab.2.2.

Spectru	Energia de legătură
Au4f <sub>7/2</sub>	84,0 eV
C1s <sub>1/2</sub>	285,0 eV
Ag3d <sub>5/2</sub>	368,3 eV
Cu2p <sub>3/2</sub>	932,7 eV

În analiza XPS și Auger notarea nivelelor energetice ale atomilor, respectiv a spectrelor de fotoelectroni, se face în funcție de cele 4 numere atomice [28, 31]:

- ***n***, **număr cuantic principal**, reprezentând distanța straturilor electronice față de nucleu. De la nucleu, straturile electronice succesive sunt notate K, L, M, N...pentru valorile respective  $n=1, 2, 3, 4, \dots$

- ***l***, **număr cuantic orbital**, care determină forma orbitalului și este definit de sub-straturile notate  $s, p, d, f, \dots$  pentru valorile respective  $l=0, 1, 2, 3, \dots$ , unde  $l \leq n-1$ ;

- ***s***, **număr cuantic de spin**, corespunzător momentului unghiular propriu numit și spin, ce poate lua două valori opuse:  $s = \pm 1/2$ ;

- ***j***, corespunde **momentului unghiular total al interacțiunii spin-orbită** ( $j=l+s$ ). Această mărime poate lua valorile  $j=l \pm 1/2$ , fără valoarea  $j = -1/2$ . Energia de legătură ( $E_f$ ) a unui electron într-o anumită stare este caracterizată de cele trei numere ( $n / l / j$ ) așa cum este indicat în tab.2.3 [28, 31, 32].

Grafic, un spectru XPS reprezintă variația numărului de electroni detectați, pe un anumit interval de energie, în funcție de energia lor cinetică [29]. Fiecare element are un spectru unic. Spectrul unui material ce conține mai multe elemente reprezintă suma picurilor elementelor individuale.

Rezultate ale analizei cantitative pot fi obținute din înălțimea (sau aria) unui

pic iar rezultate ale analizei calitative, din identificarea stărilor chimice respectiv măsurarea poziției picului și analizarea caracteristicilor acestuia [29].

Tab.2.3.  
Numerele atomice și notarea nivelelor energetice în analiza XPS/Auger [28, 31, 32]

Strat	n	Sub-strat	l	j	Notăție	
					Auger	XPS
K	1	s	0	1/2	K	1s
		s	0	1/2	L1	2s
L	2	p	1	1/2	L2	2p <sub>1/2</sub>
		p	1	3/2	L3	2p <sub>3/2</sub>
M	3	s	0	1/2	M1	3s
		p	1	1/2	M2	3p <sub>1/2</sub>
		p	1	3/2	M3	3p <sub>3/2</sub>
		d	2	3/2	M4	3d <sub>3/2</sub>
		d	2	5/2	M5	3d <sub>5/2</sub>
etc.	etc.	etc.	etc.	etc.	etc.	etc.

### 2.3.1.1 Analiza calitativă

Un spectru general XPS este format dintr-o serie de picuri ce reprezintă intensitățile, exprimate în unități arbitrare (u.a. sau counts/s), ale fotoelectronilor proveniți de pe nivelele energetice ale atomilor din epruveta analizată. Analiza calitativă a acestor spectre permite identificarea:

- *Elementelor prezente în straturile superficiale*, prin identificarea poziției (valoarea energiei de legătură) picurilor prezente în spectrul general XPS. Valorile energiilor de legătură ale tuturor elementelor chimice sunt date tabelar [29, 33];
- *Naturii legăturilor chimice ale elementelor prezente pe suprafața analizată.*

Energia de legătură a unui electron dintr-un atom depinde de împrejurimea chimică a aceluși element. Dacă considerăm un electron din păturile interioare, energia sa este determinată de interacțiunea Coulomb cu alți electroni și de potențialul de atracție al nucleului. Schimbarea împrejurimii chimice a atomului va conduce la redistribuirea spațială a sarcinilor electronice de valență și crearea unui alt potențial pentru electronul considerat. Această redistribuire afectează deci potențialul chimic al electronilor din păturile interioare, determinând variația energiei lor de legătură.

Așadar, poziția unui pic de fotoelectroni depinde direct de starea sa chimică. Astfel, raportat la poziția picurilor date de elementele pure, măsura deplasării unui pic (numită deplasare chimică), aduce informații asupra stării legăturilor de la suprafața unui solid, ca de exemplu starea de oxidare (anexele 1-5).

### 2.3.1.2 Analiza cantitativă

Analiza cantitativă a rezultatelor obținute cu ajutorul spectroscopiilor constă în realizarea unor profiluri de concentrație în adâncime pe baza valorilor înălțimii (ariei) picurilor determinate experimental. Factorii principali de care depinde valoarea intensității unui spectru de fotoelectroni sunt: secțiunea totală de fotoionizare ( $\sigma$ ) și drumul liber mediu inelastic (IMFP - Inelastic Mean Free Path).

### 2.3.1.2.1 Secțiunea eficace de fotoionizare

În analiza XPS, sensibilitatea de detectare a elementelor depinde nu doar de condițiile experimentale (puterea sursei, rezoluția analizorului) ci și de secțiunea eficace de fotoionizare,  $\sigma$ , ce reprezintă probabilitatea de emisie a unui electron dintr-un atom pe unitatea de flux de fotoni incidenți, a cărei valori sunt date tabelar [29, 30] sau sub formă grafică (fig.2.15) [37, 38].

Variația secțiunilor eficace de fotoionizare în funcție de numărul atomic  $Z$ , înregistrate sub excitație cu o sursă de raze X ale aluminiului ( $AlK_{\alpha}$ ) este reprezentată în fig.2.15 [37, 38].

### 2.3.1.2.2 Drumul liber mediu inelastic

Fotoelectronii expulzați din solide în urma unei excitații interacționează cu electroni din material, pierzându-și astfel treptat energia prin interacțiuni inelastice. Adâncimea de ieșire a fotoelectronilor va depinde deci de numărul interacțiunilor inelastice realizate. Astfel, doar fotoelectronii proveniți din straturile superficiale ale epruvetei analizate vor putea fi expulzați din solid fără pierderi energetice (aceștia realizând doar interacțiuni elastice). Adâncimea de ieșire a fotoelectronilor poate fi determinată pe baza valorii drumului liber mediu inelastic (IMFP- Inelastic Mean Free Path),  $\lambda_i$ , definit ca distanța medie parcursă de un fotoelectron între două ciocniri inelastice. Valoarea IMFP se poate calcula cu ajutorul unor formule matematice, dintre care se amintesc: formula IMFP-TPP2M și formula stabilită de B. Gruzza.

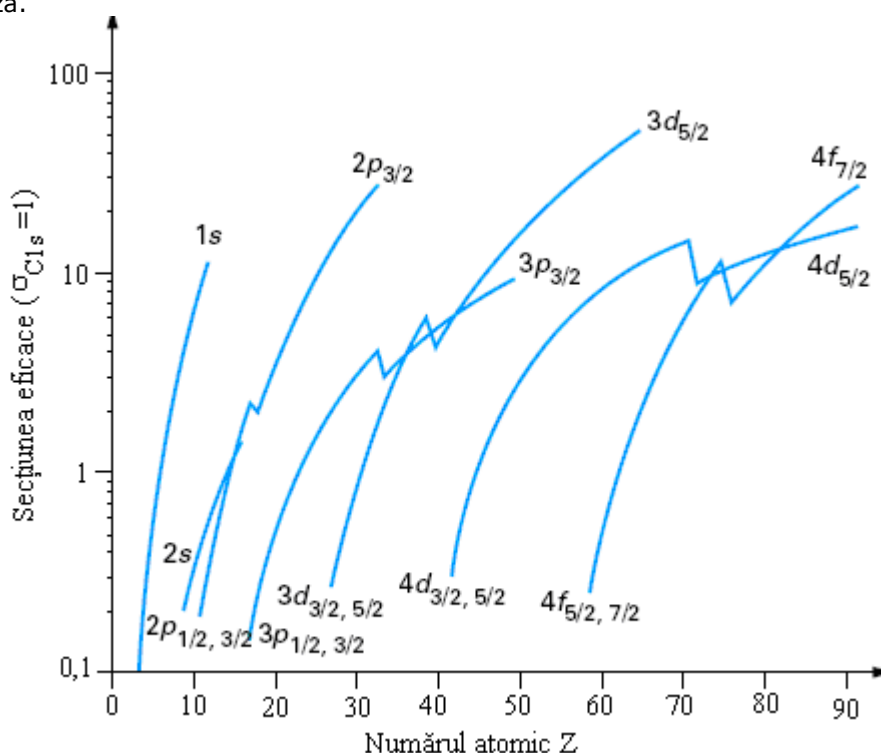


Fig.2.15. Valorile secțiunilor eficace de fotoionizare [37, 38]

Conform [30], [34] și [35], formula IMFP-TPP2M are expresia:

$$\lambda_i = \frac{E}{E_p^2 \left( \beta \ln(\gamma E) - \frac{C}{E} + \frac{D}{E^2} \right)}, \text{ (\AA)} \quad (2.2)$$

unde  $E$  - este energia cinetică a fotoelectronului expulzat (eV),  
 $E_p = 28,8 \cdot (\rho N_v/M)^{1/2}$  - este energia unui electron liber (eV),  
 $N_v$  - este numărul de electroni de valență din atomul sau molecula luată în considerare,  
 $\rho$  - este densitatea volumică (g/cm<sup>3</sup>),  
iar  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $C$  și  $D$  sunt parametrii dependenți de anumite constante de material și sunt exprimate astfel:  $\beta = -0,026 + 0,944/(E_p^2 + E_g^2)^{1/2} + 7,39 \cdot 10^{-4} \rho$   
 $\gamma = 0,191 \cdot \rho^{0,5}$   
 $C = 1,97 - 0,91 \cdot U$   
 $D = 53,4 - 20,8 \cdot U$

Mărima  $E_g$  reprezintă valoarea benzii interzise („band gap”) iar  $U = \rho N_v/M$ , unde  $M$  este masa atomică sau moleculară.

Formula determinată de B. Gruzza, conform [36], pentru calculul drumului liber mediu inelastic,  $\lambda_i$ , este:

$$\lambda_i = \frac{1}{2} \left[ \sqrt{\prod_{i=1}^n a_i E^{i-1} \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i}{n} + a(Z) \frac{E}{\ln(\gamma E)}} \right], \text{ (\AA)} \quad (2.3)$$

Primul termen al expresiei (2.3) este independent de material, iar cel de-al doilea depinde de numărul atomic  $Z$ .

Variația mărimii  $\lambda_i$  în funcție de energia cinetică a fotoelectronilor atomilor de fier și oxigen, determinată cu ajutorul celor două formule prezentate mai sus, este reprezentată în graficul din fig.2.16.

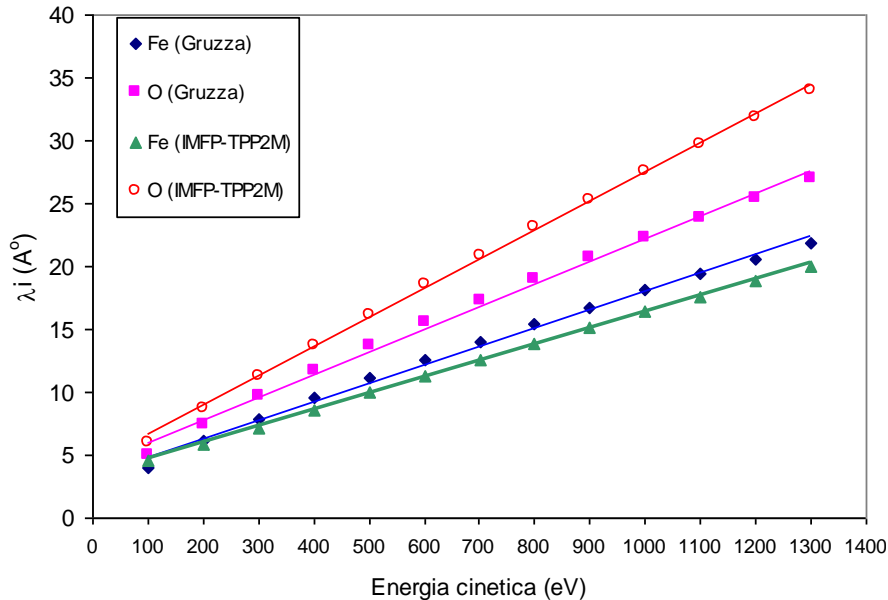


Fig.2.16. Variația IMFP al fotoelectronilor de fier și de oxigen în funcție de energia lor cinetică

Diferențele dintre curbele obținute pe baza celor două formule pot fi explicate prin aceea că în formula IMFP-TPP2M se ține cont de numărul electronilor de valență, noțiune dificil de definit pentru elementele luate în considerare (fier și oxigen), în timp ce, în formula stabilită de B. Gruzza se ține cont de numărul atomic  $Z$ .

### **2.3.1.2.3 Determinarea profilurilor de concentrație**

Utilizând analiza XPS, determinarea variației concentrației elementelor chimice în adâncimea stratului superficial al unei epruvete, se poate realiza prin două metode.

Prima metodă constă în analiza suprafeței după un anumit timp de curățire ionică (bombardament cu ioni de  $Ar^+$ ), prin care se obțin informații asupra distribuției elementelor, respectiv a stărilor chimice, pe o adâncime ce variază de la câțiva nm la câțiva  $\mu m$ . Viteza de curățire depinde de materialul analizat și de condițiile de tratament alese (tensiunea aplicată, densitatea curentului ionic sau unghiul fasciculului de raze X incident). Curățirea ionică poate cauza anumite efecte nedorite, cum ar fi: decapajul preferențial și efecte termice [35, 39]. Deoarece aceste defecte modifică suprafața epruvetei și, în consecință, afectează rezultatele analizei suprafeței, ele trebuie luate în considerare la interpretarea rezultatelor.

Cea de-a doua metodă de determinare a variației concentrației elementelor chimice în adâncime constă în varierea unghiului dintre fasciculul de raze X incident și suprafața epruvetei analizate. Cu cât acest unghi este mai mare cu atât analiza este de volum.

### **2.3.1.3 Interpretarea spectrelor**

#### **2.3.1.3.1 Extragerea nivelului de fond**

Nivelul de fond (sau linia de bază) al unui spectru de fotoelectroni XPS reprezintă numărul de fotoelectroni ce au pierdut din energie în timpul drumului lor spre suprafața solidului și se poate extrage utilizând anumite aproximări matematice, dintre care se amintesc: constantă, liniară, de tip Shirley și de tip Tougaard (fig.2.17.a-d).

De obicei, pentru extragerea nivelului de fond se utilizează funcția Shirley.

#### **2.3.1.3.2 Tratamentul spectrelor**

##### **a) Modelarea formei unui pic**

Analiza spectrelor de fotoelectroni constă în compararea formei picului determinat experimental cu o curbă-model teoretic. Curba teoretică se obține cu ajutorul unor programe specializate și se determină în funcție de forma picului, respectiv asimetria sa (contribuțiile diferitelor specii) precum și de valoarea intensității nivelului de fond.

Intensitățile ce alcătuiesc un pic de fotoelectroni pot urmări o combinație între distribuția de tip Lorentzian, datorită vieții limitate a găurii în norul electronic și cea de tip Gaussian, legată de eliberarea termică (fig.2.18). Neomogenitățile electronice din jurul atomului emisiv contribuie la lărgimea gaussianului.

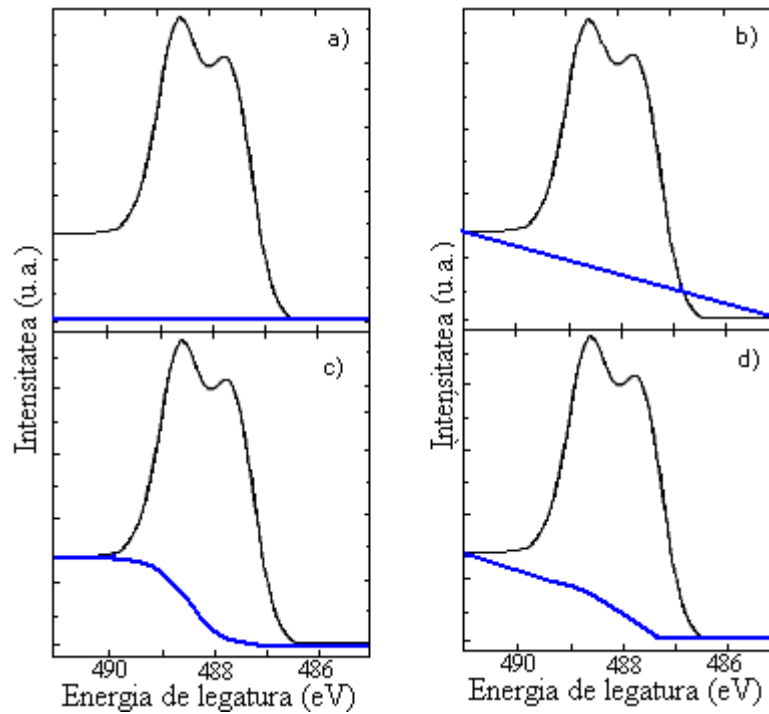


Fig.2.17. Extragerea nivelului de fond: a) constant, b) liniar, c) Shirley, d) Tougaard

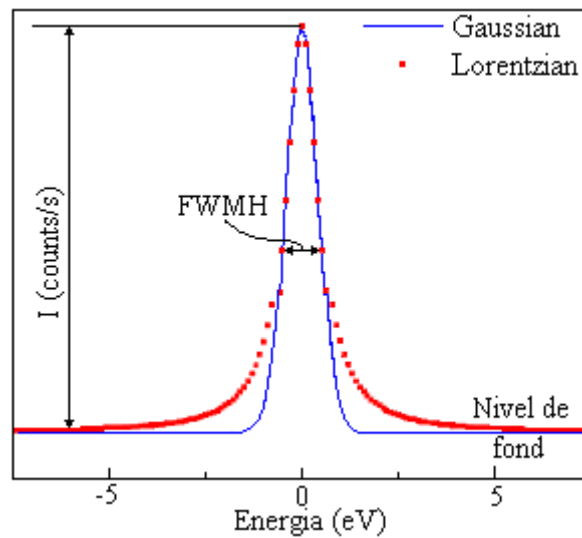


Fig.2.18. Caracteristicile unui pic de fotoelectroni (FWHM = 1 eV)

Astfel, poziția unui pic de fotoelectroni pe scara energiei de legătură depinde de structura cristalografică în care sunt aranjați atomii din care provin fotoelectronii respectivi. Intensitatea  $I$ , respectiv aria situată sub curba unui pic, este direct proporțională cu cantitatea fazei prezentă pe suprafața analizată.



Valoarea lățimii la semiînălțime (FWHM- Full Width at Half Maximum) oferă informații asupra stării de oxidare a elementelor, fiind un parametru luat în considerare la descompunerea spectrelor.

### b) Descompunerea spectrelor

Așa cum a fost precizat mai sus, asimetria unui pic de fotoelectroni poate indica prezența mai multor legături chimice (contribuții). Pentru identificarea lor, respectiv a ariilor corespunzătoare acestor contribuții, picul se descompune cu ajutorul unor programe conduse pe calculator. Astfel pot fi identificate stările de oxidare ale unui element, de exemplu, în cazul fierului, contribuțiile corespunzătoare  $\text{Fe}^{2+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$ .

Programul XPS Peak Fit este unul dintre cele mai utilizate pentru descompunerea spectrelor de fotoelectroni și a fost conceput de către Raymund W.M. Kwok de la Universitatea Chineză din Hong Kong. Deși acest program stabilește curba teoretică pentru cel mai bun fitaj ( $\chi^2$  minim) cu cea experimentală, există unii parametri care trebuie selectați de către operator.

La accesarea programului XPS Peak Fit se deschid două ferestre, ilustrate în fig.2.19.a și fig.2.19.c.

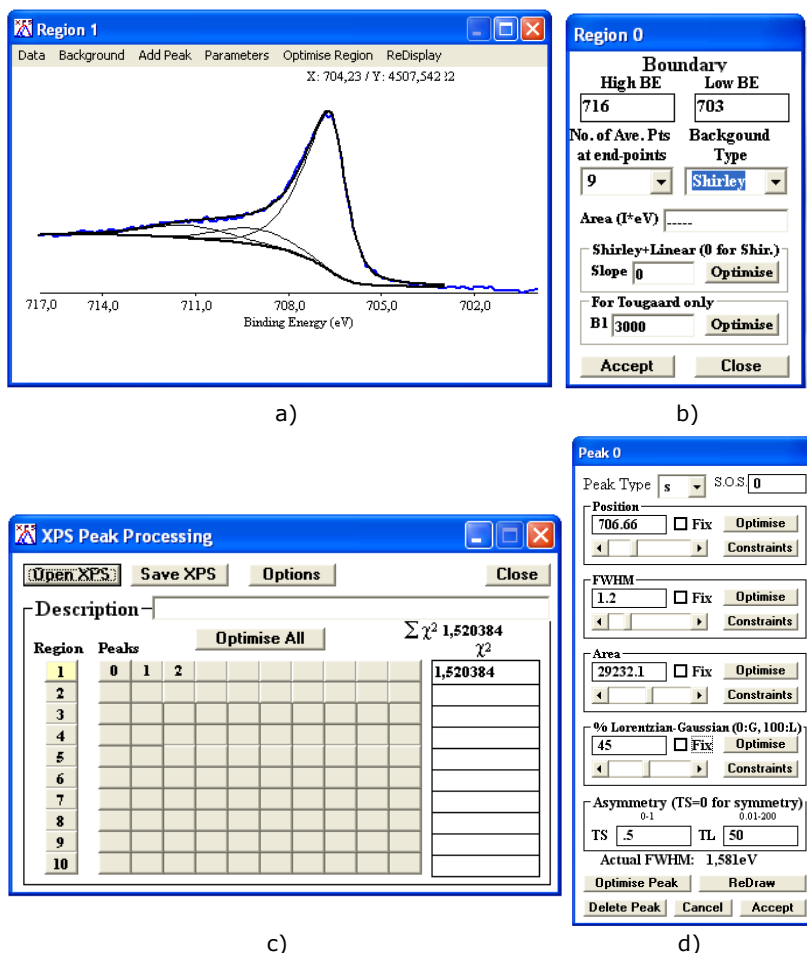


Fig.2.19. Descompunerea spectrului  $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$  cu ajutorul programului XPS Peak Fit

Fereastra interactivă cu meniuri derulante din fig.2.19.a permite afișarea spectrului ce poate fi accesat dintr-un fișier tip date. Prima etapă efectuată pentru descompunere constă în alegerea tipului nivelului de fond ce se dorește a fi extras, precum și a intervalului de extracție. Datele necesare pentru aceasta se introduc în fereastra din fig.2.19.b, care apare la apăsarea butonului *Background* din meniul principal. De asemenea, fereastra cu meniu interactiv prezentată în fig.2.19.a mai permite adăugarea altor contribuții.

Procesarea picurilor, redeschiderea sau salvarea datelor poate fi realizată utilizând opțiunile din fereastra de lucru ilustrată în fig.2.19.c, care conține lista cu regiunile spectrului, respectiv picurile corespunzătoare contribuțiilor rezultate în urma operației de descompunere. Fiecărei regiuni din spectru îi corespunde o fereastră de lucru precum cea prezentată în fig.2.19.d. Aceasta permite modificarea unor parametri ca: tipul picului (s, p, d sau f), distanța dintre două contribuții (S.O.S.- spin-orbit-splitting), valoarea energiei de legătură, valoarea FWHM, aria contribuției, produsul Lorentzian - Gaussian.

### 2.3.2 Spectroscopia pierderilor de energie (EELS)

Principiul acestui tip de spectroscopie se bazează pe interacțiunea dintre un fascicul de electroni și solid și constă în detectarea electronilor fasciculului incident care au fost reflectați elastic de către solid. Acești electroni au „văzut” suprafața de două ori (fig.2.20).

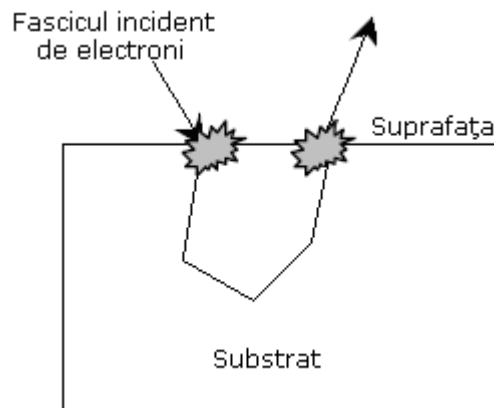


Fig.2.20. Schema drumului elastic al unui electron în solide

În apropierea picului de reflexie elastică, la câțiva zeci de eV, apar contribuții ale pierderilor de energie ce pot corespunde următoarelor fenomene: apariției plasmonilor, ionizării straturilor electronice externe ale atomilor sau pierderilor continue de energie [43].

Distribuția energetică a electronilor reflectați elastic de un solid este prezentată în fig.2.21. Electronii reflectați elastic apar la energia primară  $E_p$  (picul 1, fig.2.21), iar cei retrodifuzăți (electronii primari care au pierdut din energie în timpul interacțiunilor electron-solid) compun picul pierderilor de energie (picul 2, fig.2.21). Picul (3) corespunde electronilor Auger, iar picul (4) electronilor secundari. Referința energiilor electronilor retrodifuzăți (sau punctul zero), este energia picului elastic  $E_p$ .

Parametrul cel mai studiat în cadrul spectroscopiei picului elastic este randamentul de retrodifuziune sau coeficientul de reflexie elastică,  $\eta_e(E)$ . Acest coeficient se poate determina experimental prin măsurarea a doi curenți: curentul primar,  $I_p$ , și curentul electronilor reflectați elastic de către substrat,  $I_e$ , iar  $\eta_e(E) = I_e/I_p$ . Curentul primar,  $I_p$ , se măsoară cu ajutorul cuștii lui Faraday și reprezintă intensitatea curentului fasciculului primar de electroni.

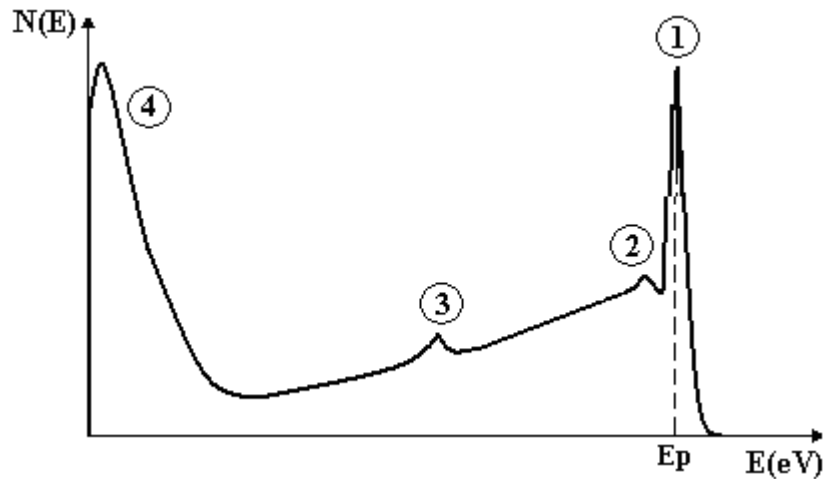


Fig.2.21. Distribuția energetică a electronilor reflectați elastic de un solid

Variația coeficientul de reflexie elastică a electronilor ( $\eta_e$ ) într-un strat de carbon, respectiv de fier în funcție de energia fasciculului electronic incident, este prezentată în fig.2.22 [45].

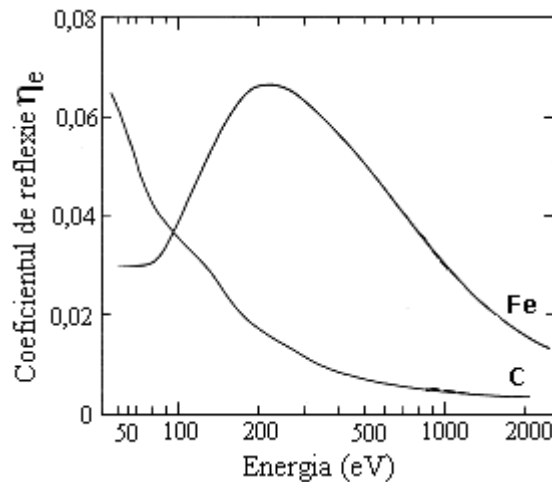


Fig.2.22. Coeficientul de reflexie elastică  $\eta_e$  pentru carbon și fier în funcție de energia fasciculului electronic incident [45]

Pentru a descrie interacțiunea unui electron cu un solid se utilizează noțiunea

de **plasmon**. Plasmonii reprezintă oscilații ale densităților electronilor de valență și pot lua forma unor unde longitudinale. Conform teoriei cuantice, prin această excitație se formează o pseudo-particulă, numită **plasmon de volum**, a cărei energie  $E_V$  este dată de relația:

$$E_V = \hbar\omega_V \quad (2.4)$$

unde:

$\hbar$  - este constanta lui Plank ( $\hbar = 6,626 \cdot 10^{-34}$  J·s,  $\hbar = h / 2\pi = 1,055 \cdot 10^{-34}$  J·s [40]),

$\omega_V$  - este frecvența unghiulară a plasmonului de volum, (rad/s).

Pentru majoritatea solidelor  $E_V$  are valori în intervalul 5-30 eV.

Analog cu plasmonii de volum care se propagă în interiorul solidului, există unde longitudinale ale densității de sarcină care se propagă de-a lungul suprafeței, cunoscute sub denumirea de **plasmoni de suprafață** [42].

Energia unui plasmon de suprafață ( $E_S$ ) este:

$$E_S = \hbar\omega_S = \frac{\hbar\omega_V}{\sqrt{2}} = \frac{E_V}{\sqrt{2}} \quad (2.5)$$

unde  $\omega_S$  - este frecvența unghiulară a plasmonului de suprafață, (rad/s).

Orientarea fasciculului primar de electroni în raport cu suprafața de analizat influențează asupra intensității picurilor de pierderi.

### 2.3.3 Determinări electrice

Aceste măsurători au fost efectuate în scopul determinării barierei de potențial care există la interfața structurii MIM (metal-izolant-metal) realizate prin nitrurare în condiții de laborator. Această barieră condiționează trecerea unui electron sau gol dintr-un material într-altul, furnizând informații asupra naturii și grosimii stratului izolant (stratul de nitruri) [47].

Măsurătorile electrice au fost realizate în Laboratorul de Microelectronică Aplicată (Laboratoire de Microélectronique Appliquée) de la Université de Sidi Bel Abbès, din orașul Sidi Bel Abbès din Algeria. Montajul experimental este alcătuit dintr-un contact de mercur care vine în legătură directă cu epruveta de analizat, între care se aplică o diferență de potențial (fig.2.23). Acest montaj a mai fost utilizat pentru caracterizarea electrică a structurilor MIS (metal-izolant-semiconductor) [48-50].

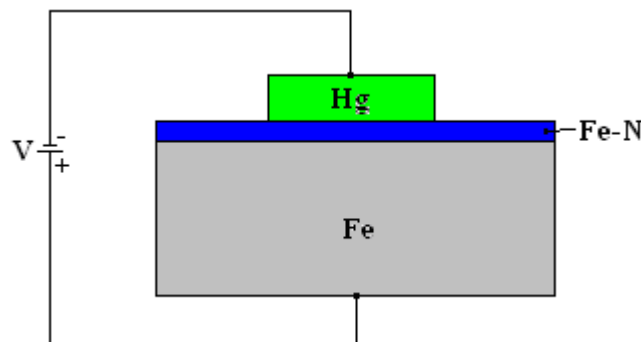


Fig.2.23. Reprezentare schematică a montajului experimental utilizat pentru măsurători electrice

În cazul structurilor MIM, curba curent-tensiune (I-V) poate avea aluri diferite, așa cum este indicat în fig.2.24.

Principala diferență dintre metale, semiconductori și izolatori o constituie structura de benzi energetice [46]. În cazul metalelor banda de valență este doar parțial ocupată [47]. Energia minimă necesară pentru extragerea unui electron dintr-un metal reprezintă lucrul mecanic de ieșire, notat  $e_{\phi}$ .

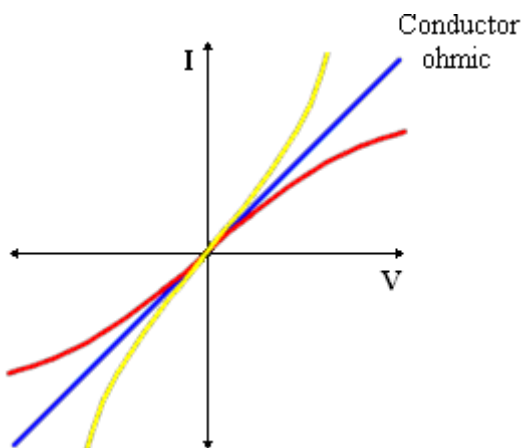


Fig.2.24. Caracteristica curent-tensiune a unei structuri MIM (metal-izolant-metal)

Valorile lucrului mecanic de extragere a electronilor din unele metalele utilizate frecvent în electronică și optoelectronică sunt înscrise în tab.2.4.

Lucrul mecanic de extragere al electronilor din metale,  $e_{\phi}$  (eV)

Tab.2.4.

Metal	Li	Na	K	Rd	Cs	Fr	Cr	Fe	Ni	Al	Cu	Ag	Au	Pt
$e_{\phi}$	2,3	2,3	2,2	2,2	1,8	1,8	4,6	4,4	4,5	4,3	4,4	4,3	4,8	5,3

În cazul izolanților benzile energetice sunt fie complet ocupate de electroni, fie vide. Un semiconductor este caracterizat prin aceeași structură de benzi ca și un izolant. Diferența constă în valoarea  $\Delta E$  a benzii interzise (numită „gap”) care reprezintă diferența dintre minimul absolut al benzii de conducție și maximul absolut al benzii de valență. De exemplu, siliciul (semiconductor) și diamantul (izolant) au aceeași structură cristalină dar  $\Delta E_{\text{diamant}} \approx 6 \text{ eV}$  iar  $\Delta E_{\text{Si}} \approx ,4 \text{ eV}$  [47].

Datorită expunerii în atmosfera laboratorului pe suprafața epruvetelor nitrurate s-a format un strat de contaminare format din oxid de fier ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) și atomi de carbon [51, 52]. Acest strat trebuie luat în considerare la interpretarea rezultatelor obținute prin măsurători electrice. Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) are o structură invers - spineli de forma  $[\text{Fe}^{3+}]^{\text{tet}} [\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]^{\text{oct}}\text{O}_4$  care prezintă conductivitate metalică deoarece ioni  $\text{Fe}^{2+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$  sunt distribuiți în locurile octaedrice foarte apropiate unul de altul, în consecință vacanțele pozitive pot migra cu ușurință între ioni [46, 47, 53].

### 2.3.4 Microscopia optică

Analiza microscopică a structurii oțelului nitrurat industrial s-a realizat cu

ajutorul unui microscop optic marca Olympus BX60M (fig.2.25).

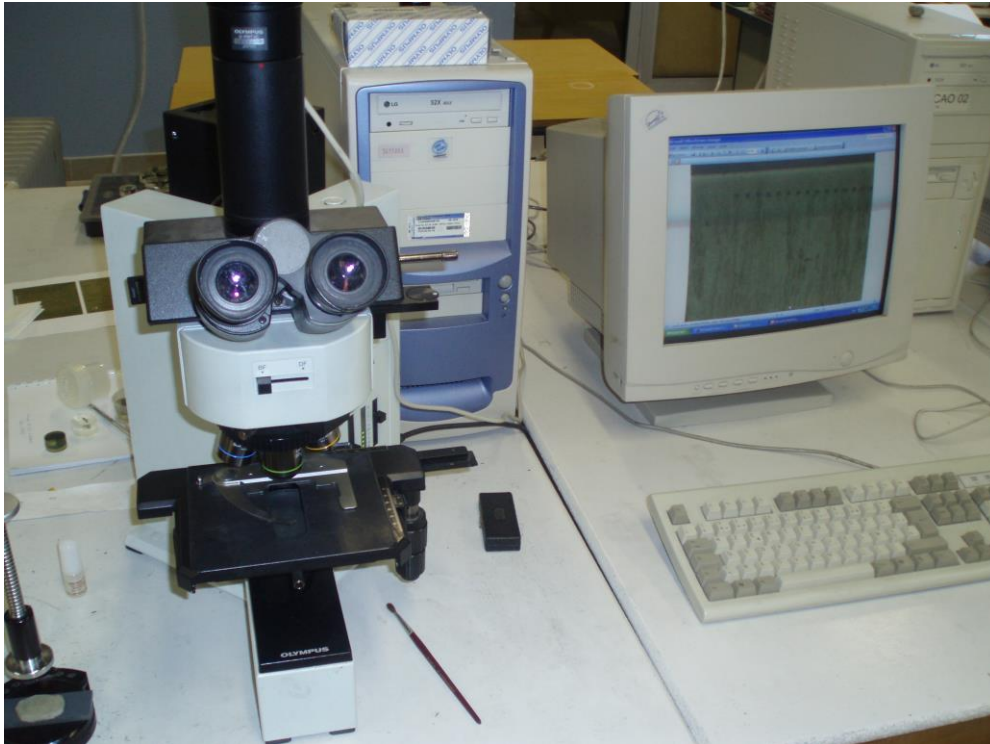


Fig.2.25. Ansamblul experimental de analiză microscopică



Fig.2.26. Presă pentru fixarea probelor în vederea examinării cu microscopul optic

Pentru examinarea cu ajutorul microscopului optic, proba s-a fixat pe o plăcuță cu plastină cu ajutorul unei prese de mână (fig.2.26).

### 2.3.5 Microscopia electronică de baleiaj (MEB)

Analiza cu ajutorul microscopului electronic (MEB), marca JEOL JSM-820, s-a realizat în Laboratorul de Chimie Fizică și Biochimie (Laboratoire de Génie Chimique et Biochimique) al Université Blaise Pascal din Clermont-Ferrand, Franța.

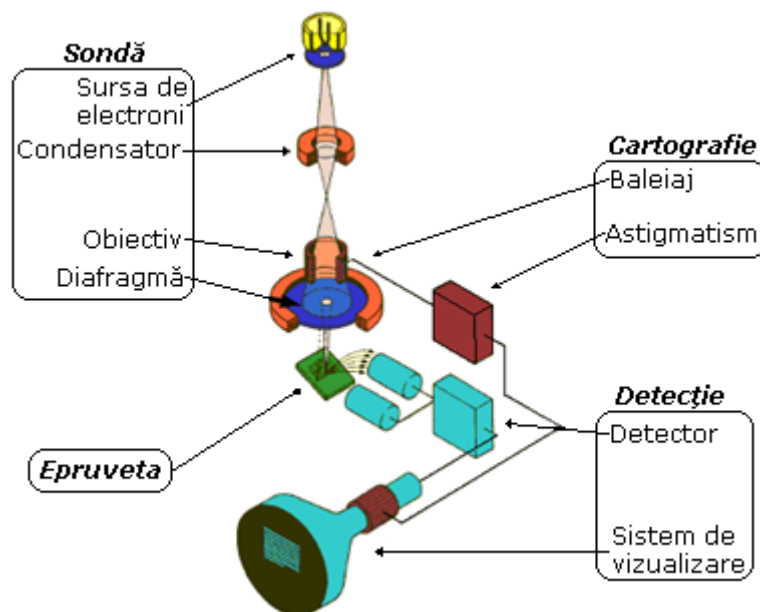


Fig.2.27. Reprezentare schematică a microscopului electronic de baleiaj (MEB)

Principiul de funcționare al MEB constă în focalizarea pe suprafața analizată a unui fascicul primar de electroni de diametru cuprins între 5 și 20 nm și energie de până la 50 keV. Acest fascicul este baleiat cu ajutorul unui sistem de deflexiune pe suprafața studiată, fig.2.27, [54].

### 2.3.6 Difracția razelor X (XRD)

Analiza XRD a fost realizată cu ajutorul unui difractometru SIEMENS D5005 aflat în dotarea laboratorului Institutului de Chimie Fizică (Institute of Physical Chemistry), Polish Academy of Sciences din orașul Kasprzaka, Polonia. Această tehnică a fost utilizată pentru identificarea fazelor prezente în straturile superficiale ale epruvetelor nitrurate industrial.

Instalația experimentală prezintă o geometrie Bragg-Brentano și utilizează o sursă de raze X ale  $\text{CuK}\alpha$  ce funcționează la 40 kV și 40 mA. Pentru fasciculul difractat s-a utilizat un filtru  $\text{Ni}(1:100)$  iar divergența razelor a fost de cca. 1 grad.

Principiul metodei constă în interacțiunea unui fascicul de raze X monocromatic (radiații cu aceeași lungime de undă) cu suprafața epruvetei de analizat [59]. O parte a razelor X ale fasciculului incident este difractat de atomi epruvetei păstrându-și aceeași lungime de undă. Dacă razele difuzate întâlnesc specii diferite de atomi intensitatea radiațiilor reemise se schimbă formând un

fascicul difractat (fig.2.28).

Condiția necesară acestei interferențe este dată de legea lui Bragg:

$$d_{hkl} = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (2.6)$$

unde semnificația termenilor este următoarea:

$d$  - distanța dintre două plane reticulare având indicii Miller ( $h k l$ ) consecutiv;

$\theta$  - unghiul format de razele X incidente sau difractate cu planul reticular (jumătatea deviației);

$n$  - ordin de difracție;

$\lambda$  - lungimea de undă a fascicului incident de raze X.

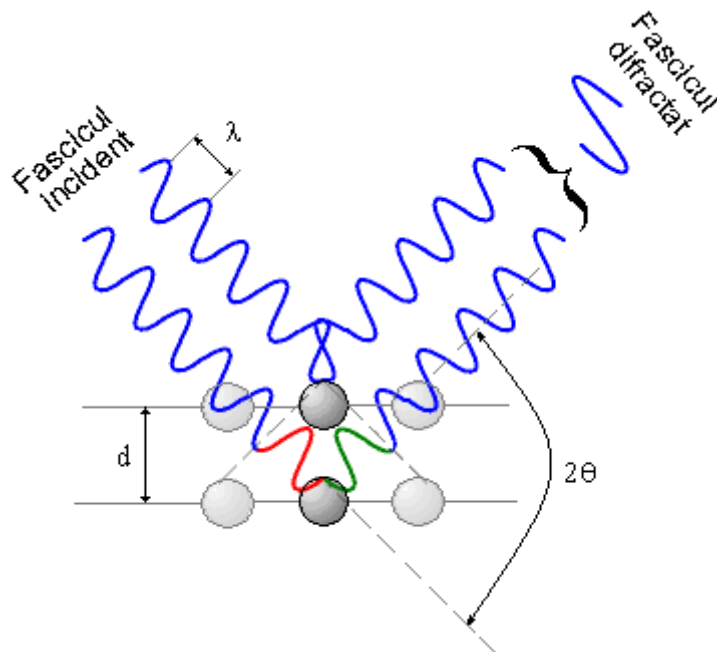


Fig.2.28. Principiul difracției de raze X (XRD)

Indexarea picurilor înregistrate cu ajutorul difracției de raze X (XRD) se realizează prin asocierea picului de difracție cu un plan ( $h k l$ ).

### 2.3.7 Microanaliza electronică (EPMA)

Microanaliza structurală și imaginile EPMA (Electron Probe MicroAnalysis) s-au realizat cu ajutorul sondei Castaing, marca CAMECA SX100 din dotarea laboratorului „Magma et Vulcan”, Université Blaise Pascal, din Clermont-Ferrand, Franța (fig.2.29).

Principiul acestei metode se bazează pe interacțiunea unui fascicul de electroni cu suprafața de examinat și analiza spectrului de raze X compus din lungimile de undă ale atomilor elementelor ce compun solidul. Intensitățile lungimilor de undă caracteristice sunt proporționale cu concentrația masică a



elementelor respective. Volumul analizat este de  $\sim 10^{-11} \text{ cm}^3$ , iar precizia de detecție a elementelor este de  $\sim 3\text{-}5\%$  [55, 56].

Prima etapă realizată în vederea microanalizei electronice constă în calibrarea aparatului ce se realizează prin determinarea unghiului cristalului dispersor sub care apare cel mai mare pic al unui element. Etaloanele utilizate pentru calibrare au fost: pentru oxigen-MgO, pentru fier-Fe pur, pentru azot - BN. Ca și parametrii experimentali s-a utilizat o tensiune de 10kV și o intensitate a curentului de 15 nA.

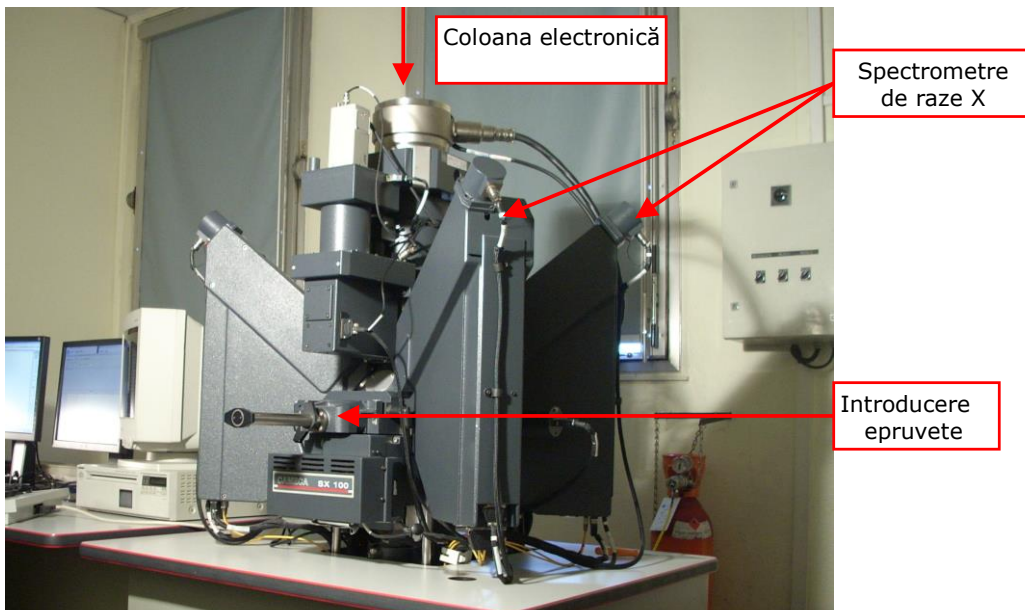


Fig.2.29. Microsonda Castaing folosită pentru determinările microstructurale

Înainte de a fi analizate, epruvetele înglobate în rășină au fost metalizate cu grafit ce a fost depus pe o grosime de  $\sim 20 \text{ nm}$  prin evaporare sub vid ( $0,1 \text{ Pa}$ ). După operația de metalizare epruvetele au fost introduse în port-epruveta ilustrată în fig.2.30.

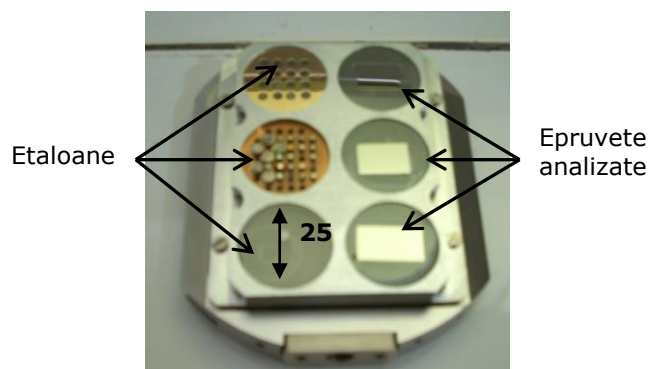


Fig.2.30. Port-epruveta utilizată pentru microanaliza electronică EPMA

Principalele elemente componente ale sondei Castaing sunt (fig.2.31):

**a) Coloana electronică**, formată dintr-un filament reprezentând catodul și un anod. Lentilele condensator au rolul de a reduce diametrul fascicului de electroni de la 100-150  $\mu\text{m}$  până la 1-3  $\mu\text{m}$ .

**b) Sistemul de scanare**. Intensitatea fiecărui punct dintr-o imagine EPMA este proporțională cu intensitatea fascicului de electroni retrodifuzați. Contrastul acestei imagini este dependent de numărul atomic al atomilor din fazele constitutive. Astfel, în zonele ce apar de culoare deschisă se găsesc faze cu număr atomic mare ce retrodifuzează puternic electronii, în timp ce, în zonele de culoare închisă se găsesc fazele cu număr atomic mic ce retrodifuzează un număr mic de electroni [56].

**c) Spectrometrele de raze X** care cuprind atât cristalele dispersoare cât și detectorul de raze X.

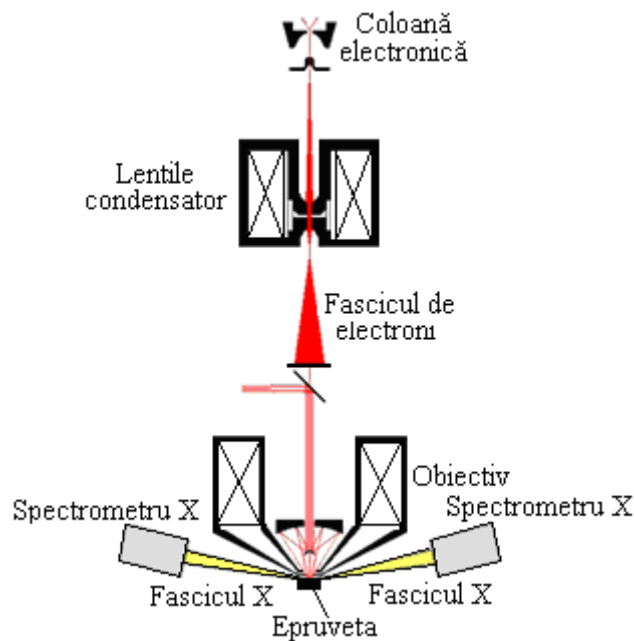


Fig.2.31. Reprezentare schematică a sondei Castaing [55]

În analiza EPMA pentru corecția măsurătorilor se ține seama de trei factori: numărul atomic ( $Z$ ), absorbția ( $A$ ) respectiv fluorescența ( $F$ ). Acest tip de corecție este denumit ZAF [57].

### 2.3.8 Microduratea

Pentru realizarea măsurătorilor de microdurate, epruvetele înglobate în rășină au fost prelucrate metalografic după metoda descrisă în paragraful 4.5.1.1.

Determinarea microdurateții în secțiunea stratului nitrurat industrial s-a realizat cu ajutorul unui microdurometru Vickers, marca Mitutoyo (fig.2.32.a), iar port-epruveta este prezentată în fig.2.32.b.

Variația microdurateții s-a determinat pe două direcții și anume: una paralelă

cu suprafața și alta în adâncime, prin avansul port-eșantionului.

Pentru măsurarea diagonalelor amprentei se utilizează un microscop optic care este încorporat ansamblului microdurometrului și care realizează mărimi de până la 500x, ceea ce asigură o precizie ridicată a măsurătorilor.

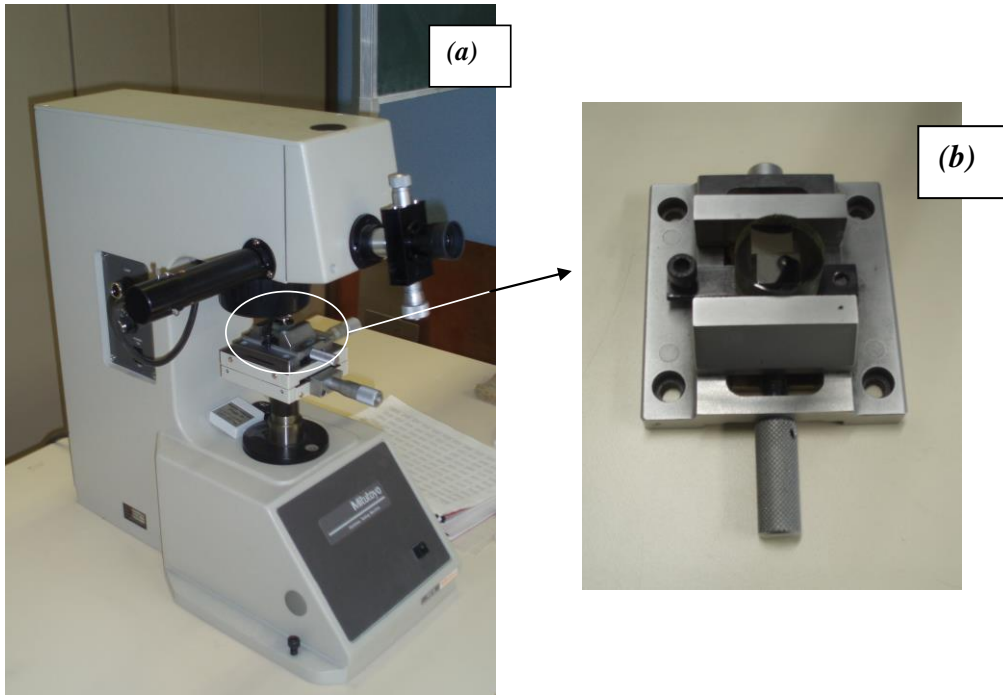


Fig.2.32. Microdurometrul Vickers (a) și port-epruveta (b)

Penetratorului Vickers este din diamant cu formă de piramidă dreaptă cu unghiul la vârf de  $136^\circ$ , fig.2.33 [58].

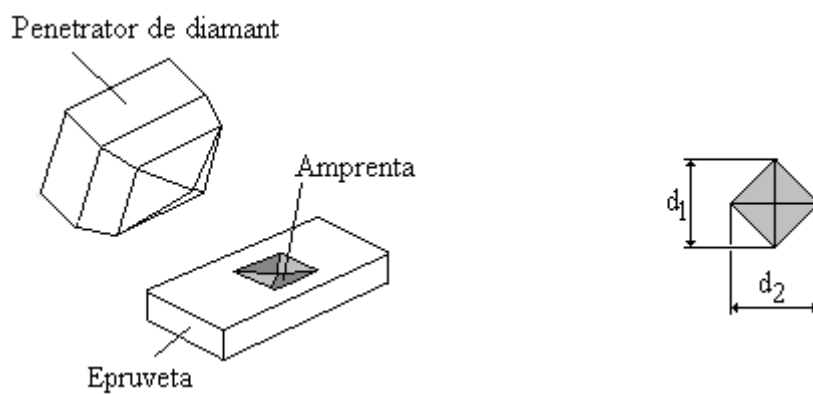


Fig.2.33. Forma penetratorului Vickers [58]

Valoarea microdurității este determinată din tabele standardizate în funcție

de forța de apăsare aplicată și de valoarea medie a diagonalelor măsurate, cu relația:

$$HV = 0,189 \frac{F(N)}{d^2(mm)} \quad (2.7)$$

unde  $d=(d_1+d_2)/2$  reprezintă media lungimilor diagonalelor amprentei [58].

### 2.3.9 Concluzii

Pentru realizarea experimentărilor de nitrurare a probelor din oțel s-au folosit două tipuri de instalații, și anume: una industrială, marca Nitron-10, ce a permis nitrurarea epruvetelor în plasmă de amoniac și alta de laborator, în care epruvetele au fost nitrurate cu ajutorul unei surse de plasmă de azot.

Pentru caracterizarea stratului nitrurat se utilizează tehnici de analiză fizico-chimică și mecanică, precum: spectroscopia de fotoelectroni (XPS), spectroscopia pierderilor de energie (EELS), determinări electrice, microscopia electronică (MEB), microscopia optică, difracția razelor X (XRD), microanaliza electronică (EPMA) și măsurători de microduritate. Majoritatea acestor metode de caracterizare sunt utilizate recent în domeniul metalurgiei și fac apel la microanaliza cu ajutorul razelor X (fotonilor), electronilor sau ionilor.

## 2.4. Motivația importanței studiului privind comportarea oțelurilor de îmbunătățire

Deși comportarea oțelurilor de îmbunătățire tratate termochimic prin nitrurare în plasmă prezintă o problemă abordată în literatura de specialitate, se poate remarca faptul că cercetările stratului nitrurat se îndreaptă îndeosebi spre studiul comportării la solicitări mecanice care induc oboseala materialului [129, 130, 132, 134], studiul rezistenței la coroziune [12, 127, 137, 147, 148] sau la frecare [136, 139, 140, 141, 142, 143].

De asemenea, analiza microstructurală a stratului nitrurat este îndreptată asupra grosimii acestuia și a naturii fazelor constitutive obținute prin varierea unor parametri tehnologici ca și proporția sau natura gazului nitrurant, precum și a duratei sau temperaturii de tratament [17, 20, 21, 150]. Cu toate acestea, în literatura de specialitate nu sunt bine conturate studiile la nivel atomic asupra influenței defectelor induse în structura masei metalice de bază prin tratamentele termice anterioare nitrurării, precum și a defectelor apărute în timpul tratamentului asupra morfologiei și structurii stratului nitrurat.

În vederea formulării unor concluzii pertinente asupra comportării oțelurilor de îmbunătățire tratate termochimic prin nitrurare, am conceput și derulat un program de studii și investigații experimentale după cum urmează:

- Studii și cercetări efectuate pe epruvete nitrurate în laborator;
- Studii și cercetări efectuate pe probe nitrurate industrial.

### **3. Studii și cercetări de laborator privind comportarea oțelului 42CrMo4 tratat termochimic prin nitrurare**

#### **3.1. Obiective. Plan de studii și încercări experimentale în laborator**

Experimentările de nitrurare în laborator au avut ca obiectiv stabilirea influenței duratei de nitrurare asupra morfologiei și grosimii stratului nitrurat cu ajutorul unei surse de plasmă de azot, precum și compararea din acest punct de vedere cu epruvete nitrurate în condiții industriale.

Programul de studii și cercetări experimentale a urmărit:

- 1)** Stabilirea caracteristicilor chimice și electrice supuse studiului și a încercărilor experimentale aferente.
- 2)** Stabilirea pentru fiecare încercare experimentală a dimensiunilor, formei și numărului de epruvete necesare.
- 3)** Definitivarea tehnologiei de confecționare a epruvetelor din proba de oțel și marcarea acestora în vederea asigurării posibilității de sistematizare a rezultatelor asupra materialului studiat.
- 4)** Efectuarea încercărilor experimentale stabilite urmate de înregistrarea, centralizarea, prelucrarea valorilor obținute și alcătuirea tabloului final de date rezultate în urma încercărilor.
- 5)** Interpretarea cantitativă și calitativă a rezultatelor încercărilor efectuate și analiza critică comparativă a acestora cu datele prezentate în literatură.
- 6)** Formularea concluziilor studiilor și cercetărilor efectuate asupra stratului nitrurat al oțelului 42CrMo4 în condiții de laborator.

#### **3.2. Operații și cercetări preliminare efectuate asupra probelor din oțel în vederea nitrurării în laborator**

##### **3.2.1 Materialul cercetat**

Epruvetele necesare investigațiilor experimentale efectuate în laborator au fost confecționate dintr-o probă cilindrică  $\phi$  40 mm cu lungimea de 400 mm, din oțel marca 42CrMo4 (fig.3.1).

În vederea confirmării mărcii de oțel supuse studiului, determinările experimentale au constat în analiza compoziției chimice, efectuată cu spectrometrul cu emisie optică marca BAIRD DV-6 pe o epruvetă prelevată din proba de oțel prin tăiere cu o mașină de debitat cu disc abraziv vertical. Compoziția chimică rezultată, comparativ cu cea prescrisă pentru oțelul 42CrMo4 prin standardul de marcă SR EN 10083-1:1995 [60], este înscrisă în tab.3.1.

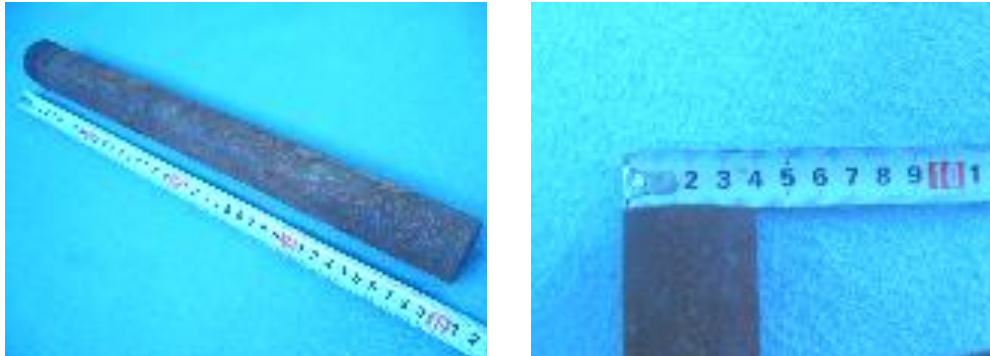


Fig.3.1. Proba  $\phi$  40x400 mm din oțel 42CrMo4 din care au fost confecționate epruvetele

Compoziția chimică a probei din oțel

Tab.3.1.

Compoziția chimică (%), conform:	Element							Alte elemente
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	
Determinărilor de laborator	0,42	0,30	0,68	0,019	0,014	0,98	0,18	Ni=0,15 Cu=0,33
Standard de marcă oțel 42CrMo4 (SR EN 10083-1:1995) [60]	0,38- 0,45	Max. 0,40	0,60- 0,90	Max. 0,035	Max. 0,035	0,90- 1,20	0,15- 0,30	-

Încadrarea rezultatelor determinărilor de laborator în intervalele compoziției chimice procentuale prescrise, confirmă că proba este confecționată din marca de oțel 42CrMo4.

### 3.2.2 Tratamente termice prealabile nitrurării și debitarea epruvetelor

Proba din oțel 42CrMo4 a fost supusă unui tratament termic de *recoacere de normalizare*, cu scopul corectării structurii primare și îmbunătățirii prelucrabilității prin așchiere [8, 24].

Pentru normalizare, bara a fost menținută timp de 45 minute la o temperatură de 860°C, apoi răcită în aer. Microstructura ferito-perlitică rezultată este ilustrată în micrografia din fig.3.2.

Din proba normalizată au fost debitate apoi 40 de eșantioane, fiecare cu grosimea de câte 1 mm, care au fost supuse unui tratament termic de *îmbunătățire (călire* urmată de o *revenire înaltă*), asigurându-se astfel miezului rezistența și tenacitatea corespunzătoare, iar stratului nitrurat suportul adecvat [8].

Drept parametrii tehnologici ai tratamentului de *călire* s-au stabilit:

- temperatura de încălzire: 850°C;
- timpul de menținere: 30 min;
- mediul de răcire: apa,

iar ca parametrii tehnologici ai tratamentului de *revenire înaltă*:

- temperatura de încălzire: 600°C;
- timpul de menținere: 45 min;
- mediul de răcire: aer.

Temperatura de revenire a fost aleasă astfel încât să depășească

temperatura de nitrurare, în scopul menținerii proprietăților mecanice după nitrurare, cu excepția durității superficiale [8].

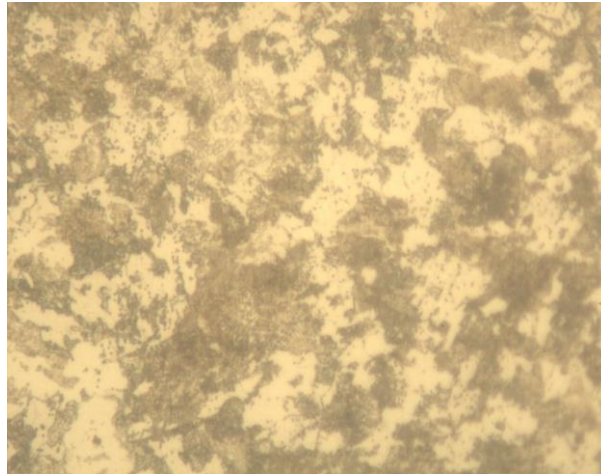


Fig.3.2. Microstructura probei din oțel 42CrMo4 după tratamentul de normalizare.  
Atac Nital 2%, 500x

Configurația geometrică a eșantioanelor supuse tratamentului termic de îmbunătățire este prezentată în fig.3.3.

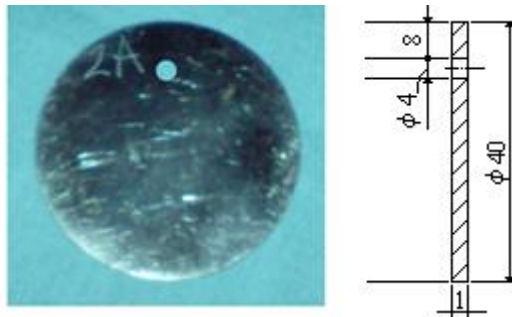


Fig.3.3. Eșantion din oțel 42CrMo4 supus tratamentului de îmbunătățire

Microstructura martensitică, obținută după tratamentul de călire și respectiv cea sorbitică obținută după tratamentul de revenire înaltă a eșantioanelor, este ilustrată în fig.3.4.a și fig.3.4.b.

Duritatea superficială a eșantioanelor după aplicarea tratamentului termic de îmbunătățire a fost de 34,4 HRC, această valoare reprezentând media a cinci determinări efectuate pe eșantioane diferite.

După aplicarea tratamentelor termice menționate, din cele 40 de eșantioane, discuri  $\phi$  40 mm și grosime de 1 mm, (fig.3.3), au fost prelevate epruvete cu dimensiuni de 10x10 mm. Un număr de 30 de epruvete astfel obținute au fost marcate conform identificatorilor înscrși în tab.3.2, în corelație cu regimul de nitrurare la care urmau a fi supuse.

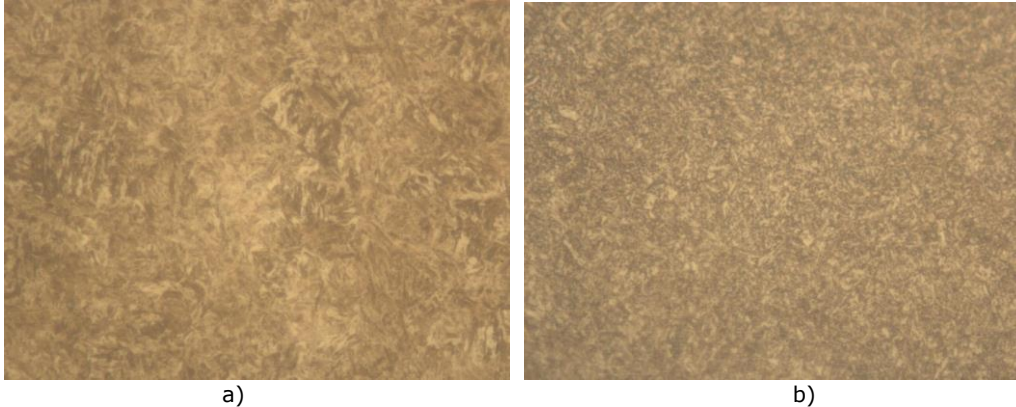


Fig.3.4. Microstructura eșantioanelor din oțel 42CrMo4 după tratamentul de călire (a) și respectiv de revenire înaltă (b). Atac Nital 2%, 500x

Tab.3.2.

Marcarea epruvetelor 10x10x1 mm pentru experimentări în laborator și regimul de nitrurare

Epruvete provenite din eșantioane		Regimul de nitrurare	
Identificatori de grup	Nr. de epruvete în grup	Timp (h)	Temperatură (°C)
L1	10	0,75	360
L2	10	1	
L3	10	2	

Înainte de demararea experimentărilor de nitrurare în laborator, 10 epruvete au fost analizate în stare inițială, după expunerea în atmosferă timp de 30 de zile, în condiții normale de temperatură și presiune.

### 3.2.3 Curățirea chimică a epruvetelor

Înainte de introducerea în instalația ultra-vidată (UHV) pentru nitrurare și analize spectroscopice, epruvetele au fost curățite chimic. În scopul degresării suprafeței epruvetelor au fost efectuate următoarele operații:

- clătirea în apă deionizată;
- degresarea propriu-zisă, în două băi succesive de metanol agitate cu ultrasunete, fiecare cu o durată de 5 minute.

Imediat după curățirea chimică și uscare, epruvetele au fost introduse în instalația de nitrurare și analiză in-situ din laborator.

Conform specificațiilor din literatură, degresarea epruvetelor din oțel poate fi efectuată în diferite băi chimice de soluții agitate cu ajutorul ultrasunetelor, spre exemplu: metanol, acetonă și etanol, etanol și propanol [61].

### 3.2.4 Analiza epruvetelor în stare inițială în funcție de bombardamentul ionic

Înțelegerea fenomenelor care au loc pe suprafața epruvetelor din oțel este



foarte importantă pentru controlul proceselor de difuziune în solide. În prima etapă a procesului de difuziune are loc creșterea concentrației speciilor reactive pe suprafața epruvetelor, urmată de difuzia acestora în masa de bază într-un proces activat termic. Pentru aceasta, suprafața analizată trebuie să fie curată, fără urme de oxizi sau impurități. Rezultă astfel importanța studiului suprafeței probelor în stare inițială în scopul eficientizării procesului de difuziune.

Gazul rezidual din incinta de nitrurare este, de obicei, aerul care poate forma o barieră în calea difuziei azotului prin absorbția oxigenului pe suprafața epruvetelor [62, 63, 64].

C.A. Figueroa a studiat la nivel microscopic rolul oxigenului asupra procesului de difuziune a azotului în oțeluri și a arătat că formarea compușilor de tipul  $\text{NO}_x$  blochează difuzia [62, 63]. Pentru îndepărtarea oxizilor formați pe suprafața probelor expuse în atmosferă se utilizează, ca tratament preliminar sau în timpul procesului de nitrurare, bombardamentul cu ioni grei de argon (Ar), hidrogen ( $\text{H}_2$ ) sau deuteriu ( $\text{D}_2$ ) [25, 63, 65].

Bombardamentul ionic, efectuat cu scopul de a curăța și activa suprafața epruvetelor din oțel în vederea nitrurării, s-a realizat în incinta de tratament a instalației de nitrurare din laborator, cu ajutorul sursei de ioni de argon ( $\text{Ar}^+$ ) descrisă în paragraful 2.2.1.3.1.

Asupra epruvetelor supuse studiului au fost aplicate două tipuri de bombardament ionic, caracterizate prin parametri diferiți: primul, pentru eliminarea stratului de contaminare (carbon și oxigen), iar al doilea, pentru eliminarea stratului de oxid.

### 3.2.4.1 Parametrii procesului de bombardament cu ioni de argon și analiza chimică XPS a stratului de contaminare

În urma expunerii în aer a pieselor metalice, pe suprafața acestora se formează diferiți produși de reacție ce apar datorită gazelor chemisorbite ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  etc.) din atmosfera ambiantă. Astfel, pe suprafața expusă apare o peliculă formată din straturi distincte: un strat de contaminare cu carbon, un strat de oxihidroxid și un strat de oxid [61, 66, 67].

Obținerea unei suprafețe corespunzătoare aplicării unor tratamente termochimice ulterioare impune eliminarea straturilor acestei pelicule.

Principalii parametrii experimentali utilizați în procesul de bombardament ionic pentru curățirea stratului de contaminare au fost stabiliți în concordanță cu datele menționate în literatură referitoare la curățirea stratului superficial de contaminare și oxizilor fierului [68-71] și sunt înscriși, alături de cei de achiziție ai spectrometrului, în tab.3.3.

Tab.3.3.

Parametrii de achiziție ai spectroscopului și de bombardament ionic

<b>Sursa de raze X</b>	Anod standard	$\text{MgK}_\alpha$
	Energia fasciculului incident	1253,6 eV
	Puterea	240 W
<b>Analizorul semisferic</b>	Energia de trecere	50 eV - spectre generale 20 eV - picuri
	Intervalul analizat	0-1200 eV
	Unghiul de detecție al fotoelectronilor	90°

Parametrii de achiziție ai spectroscopului și de bombardament ionic

<b>Sursa de ioni de argon (Ar<sup>+</sup>)</b>	Presiunea gazului de argon	10 <sup>-4</sup> Pa
	Energia ionilor de argon	500 eV
	Densitatea de curent pe suprafața epruvetei	5 μA/cm <sup>2</sup>

Curățirea stratului de contaminare s-a realizat la temperatura ambiantă, spectrele de fotoelectroni XPS fiind înregistrate după 2, 3, 4, 6, 8, 10 și respectiv 15 minute de bombardament. De asemenea, analiza chimică XPS a mai fost efectuată și imediat după introducerea epruvetei în incinta de analiză a instalației ultra-vidate.

În fig.3.5 se prezintă spectrele generale XPS obținute pe epruveta din oțel 42CrMo4 imediat după degresaj (a), respectiv după 2 minute de bombardament ionic (b).

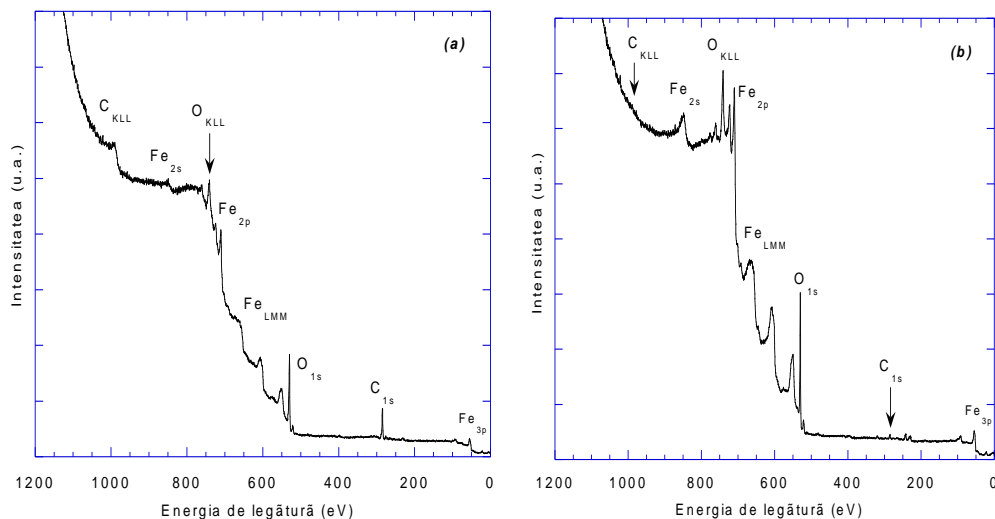


Fig.3.5. Spectru general XPS înregistrat pe epruveta din oțel 42CrMo4 imediat după degresaj (a), respectiv după 2 min. de bombardament ionic (b)

Analizând aceste spectre, se remarcă faptul că înainte de bombardamentul ionic suprafața epruvetei este acoperită de un strat de contaminare compus în special din atomi de carbon și oxigen (fig.3.5.a), strat ce reduce considerabil semnalul XPS provenit de la atomii de fier din stratul de oxid și din substrat. Apoi, după 2 minute de bombardament cu ioni de argon (Ar<sup>+</sup>), cantitatea de carbon descrește foarte mult, spectrul de fotoelectroni ai carbonului (C<sub>1s</sub>) fiind aproape inexistent (fig.3.5.b). În schimb, picurile (XPS, Auger) corespunzătoare atomilor de fier și respectiv de oxigen, sunt bine definite, având acum intensități semnificativ mai mari.

Spectrul de fotoelectroni C<sub>1s</sub> înregistrat pe epruveta din oțel 42CrMo4 înainte de bombardamentul ionic, imediat după curățirea chimică, este prezentat în fig.3.6, iar caracteristicile corespunzătoare contribuțiilor acestui spectru (valorile energiilor de legătură și FWHM), comparativ cu cele publicate în lucrările [61], [72] și [73], sunt înscrise în tab.3.4.

3.2.- Operații și cercetări preliminare efectuate asupra probelor din oțel în vederea nitrurării în laborator 67

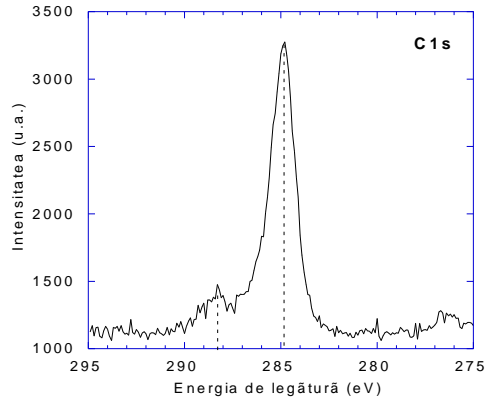


Fig.3.6. Spectrul de fotoelectroni C<sub>1s</sub> înregistrat după degresaj pe o epruvetă din oțel 42CrMo4

Contribuția principală, la energia de legătură de 284,8 eV, indică faptul că stratul de contaminare este compus din specii de carbon (legături C-C sau C-Fe) și din gaze adsorbite [72]. Cea de-a doua contribuție a picului C<sub>1s</sub> apare la o energie de legătură mai mare (288,2 eV) și este specifică legăturilor O-C=O.

Caracteristicile contribuțiilor picului C<sub>1s</sub> Tab.3.4.

Contribuție	Energia de legătură (eV), conform:	
	referințelor [61], [72] și [73]	determinărilor experimentale
C-Fe	283,4 - 283,5 eV (FWHM=1,7)	-
C-C (C-H)	284,9 - 285,3 eV (FWHM=1,65)	284,8 eV
C-O	286,6 - 287,1 eV (FWHM=1,81)	-
O-C=O	288,4 - 289,0 eV (FWHM=1,67)	288,2 eV

Variația intensității spectrelor de fotoelectroni O<sub>1s</sub> și C<sub>1s</sub>, în funcție de timpul de bombardament, este prezentată în fig.3.7.

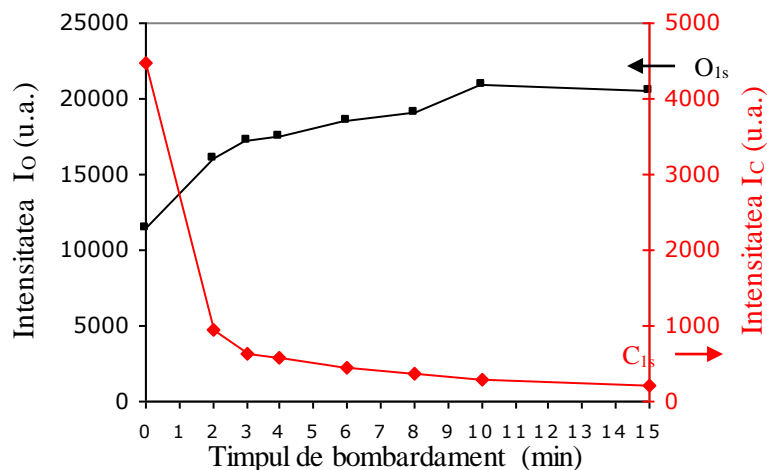


Fig.3.7. Variația intensităților spectrelor de fotoelectroni O<sub>1s</sub> și C<sub>1s</sub> în funcție de timpul de bombardament cu ioni de argon

Din fig.3.7 se poate observa că până la 2 minute de bombardament, intensitatea picului oxigenului crește lent în timp de intensitatea picului carbonului descrește foarte mult, cantitatea de carbon inițială fiind diminuată până la 7%.

Între 2 și 15 minute descreșterea intensității picului  $C_{1s}$  este foarte redusă, fapt ce ne confirmă prezența unui strat intermediar, dispus între stratul de contaminare și stratul de oxid. Astfel, se poate aprecia faptul că stratul de contaminare cu carbon este în totalitate eliminat după 2 minute de curățire ionică.

### 3.2.4.2 Analiza cantitativă a spectrului de fotoelectroni $O_{1s}$

Spectrele de înaltă rezoluție ale spectrului  $O_{1s}$ , înainte și după bombardament ionic timp de 2, 3 și respectiv 15 minute sunt prezentate în fig.3.8.a-d. Pentru descompunerea picului  $O_{1s}$  s-a utilizat programul XPS Peak Fit, cu extragerea nivelului de fond de tip Shirley.

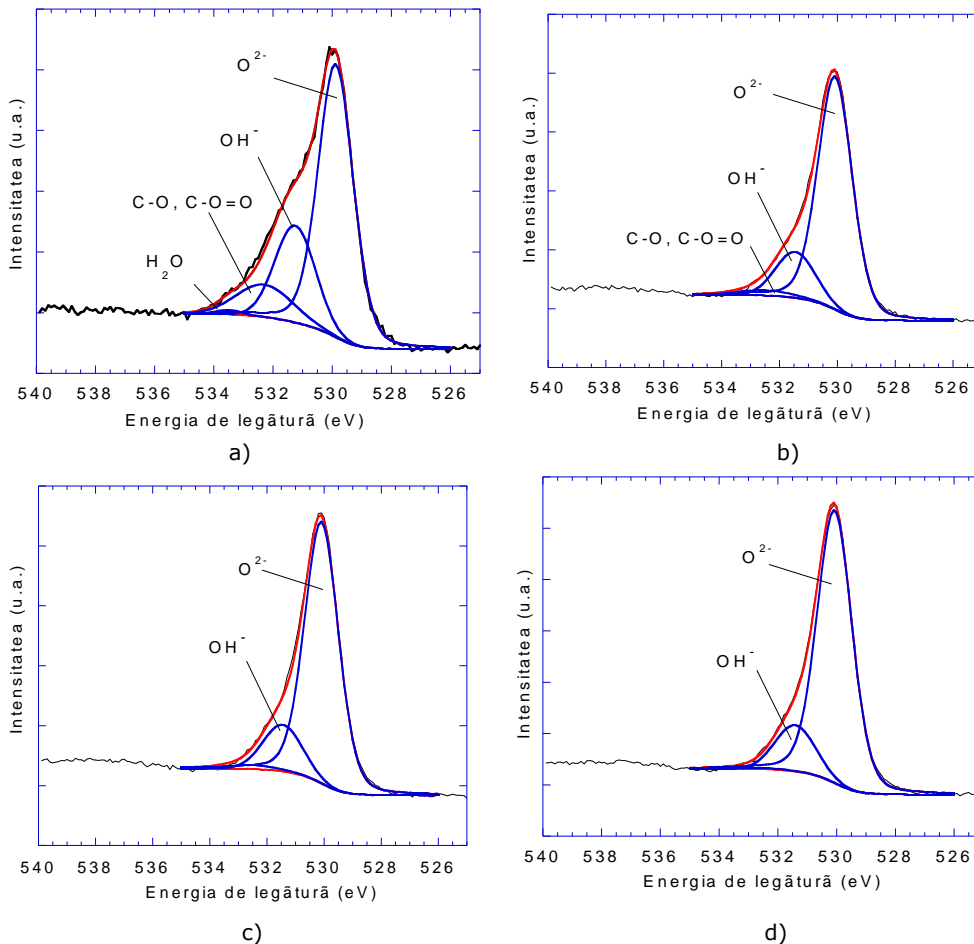


Fig.3.8. Descompunerea spectrului de fotoelectroni  $O_{1s}$  obținut înainte (a) și după bombardament ionic timp de 2 (b), 3 (c) și respectiv 15 (d) minute

3.2.- Operații și cercetări preliminare efectuate asupra 69  
 probelor din oțel în vederea nitrurării în laborator

Din fig.3.8.a se observă că înainte de bombardamentul ionic atomii de oxigen prezenți pe suprafața analizată au format patru tipuri de legături chimice (contribuții). Valorile energiilor de legătură corespunzătoare acestor contribuții, comparativ cu cele specificate în lucrările [66] și [72]-[76] sunt înscrise în tab.3.5.

După 2 minute de bombardament ionic contribuția corespunzătoare  $H_2O_v$  (533,7 eV) dispare, în timp ce contribuția legăturilor C-O este mult diminuată (fig.3.8.b). Până la 15 minute de bombardament (fig.3.8.c și d), intensitatea contribuției  $OH^-$  este practic neschimbată, indicând prezența unui strat de oxihidroxid greu de îndepărtat în aceste condiții.

Distanța dintre picurile corespunzătoare contribuțiilor  $O^{2-}$  și  $OH^-$  determinată experimental este de 1,4 eV, iar între  $OH^-$  și  $H_2O_v$  este de 1,3 eV. G.W. Simmons [77] a obținut pentru aceleași separări valori de 1,6 eV și 1,3 eV, în timp ce G. Kurbatov [78] a observat separări de 1,4 eV, respectiv 1,3 eV. M. Aronniemi [79] a determinat separarea între contribuția oxidului și hidroxidului ca fiind de 1,5 eV.

Caracteristicile contribuțiilor picului  $O_{1s}$  Tab.3.5.

Contribuție	Energia de legătură (eV), conform:	
	referințelor [66] și [72]-[76]	determinărilor experimentale
$O^{2-}$	530,1-530,2 eV (FWHM= 1,1 eV, L/G=50%)	530,1 eV (FWHM= 1,4 eV, L/G=20%)
$OH^-$	531,3-531,8 eV (FWHM= 1,7 eV, L/G=50%)	531,5 eV (FWHM= 1,6 eV, L/G=0%)
C-O O-C=O	532,4- 533,7 eV (FWHM= 1,8 eV, L/G=50%)	532,5 eV (FWHM= 2,2 eV, L/G=0%)
$H_2O_v$	532,9-533,9 eV (FWHM= 1,5 eV, L/G=50%)	533,7 eV (FWHM= 0,9 eV, L/G=0%)

Variația intensității contribuțiilor O-Fe și O-C din spectrul de fotoelectroni  $O_{1s}$  în funcție de timpul de bombardament este prezentată în fig.3.9.

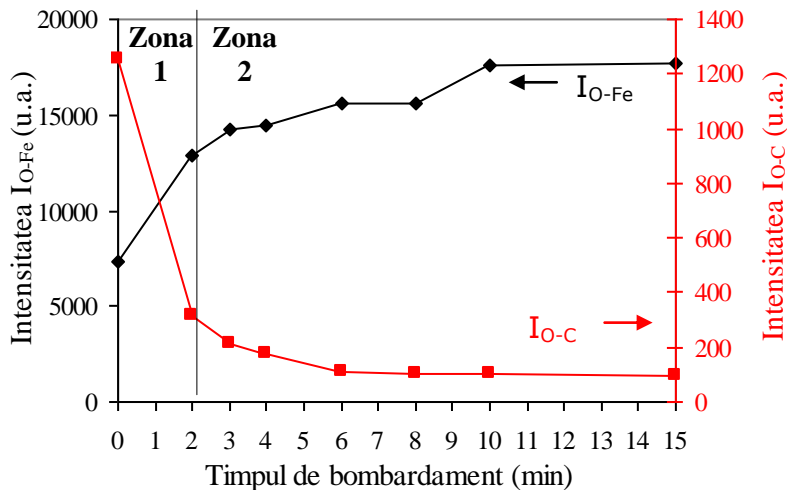


Fig.3.9. Variația intensităților contribuțiilor O-Fe și O-C din spectrul de fotoelectroni  $O_{1s}$  în funcție de timpul de bombardament ionic

Din figura de mai sus se observă că până la 2 minute de bombardament

ionic viteza de curățire a carbonului este ridicată (zona 1), în timp ce în zona 2 cantitatea de carbon eliminată pe unitatea de timp este mult diminuată. Viteza de eliminare lentă din zona 2 se datorează legăturilor atomice puternice din stratul de oxid în comparație cu legăturile speciilor de carbon care sunt doar adsorbite în suprafață. Astfel, se poate aproxima că zona 2 corespunde unui monostrat de oxid.

### 3.2.4.3 Modelarea intensităților XPS ale carbonului și fierului

Comparând raportul intensităților carbonului și fierului ( $I_C/I_{Fe}$ ) determinat experimental cu cel calculat, se poate determina grosimea stratului de contaminare format în urma expunerii în atmosferă a epruvetelor din oțel.

Calculul intensităților s-a realizat pe baza unui model compus din trei straturi: strat de contaminare cu carbon, strat de oxid și substrat. Pentru simplificare s-a considerat că stratul de contaminare, format din  $m$  monostraturi atomice de carbon, acoperă toată suprafața stratului de oxid. Reprezentarea schematizată a suprafeței epruvetei din oțel utilizată pentru model est ilustrată în fig.3.10.

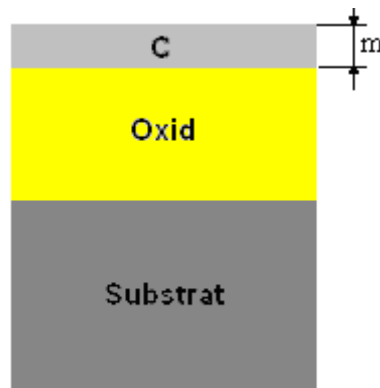


Fig.3.10. Reprezentare schematică a suprafeței epruvetei din oțel în stare inițială

Intensitățile corespunzătoare fotoelectronilor proveniți de pe fiecare monostrat atomic de carbon din stratul de contaminare sunt indicate în fig.3.11.

Metoda de calcul a intensităților XPS a fost concepută și aplicată de către membrii echipei „Surfaces et Interfaces” de la Université Blaise Pascal din Clermont-Ferrand, Franța [80-83]. Astfel, formulele de calcul sunt stabilite ținând cont de coeficientul de atenuare a semnalelor XPS,  $\alpha$ , și de transmisia spectrometrului,  $T$ .

În formulele intensităților carbonului ( $I_C$ ) și fierului ( $I_{Fe}$ ) intervin următoarele mărimi:

$m$  - numărul de monostraturi de carbon, mărime utilizată pentru a estima grosimea stratului de contaminare;

$I_{Fe}^{\infty} = i_{Fe} / (1 - \alpha_{Fe} / Fe)$  - intensitatea fotoelectronilor proveniți de la un substrat pur de fier acoperit de un strat de oxid  $Fe_3O_4$  și un strat de contaminare;

$i_C = \phi \cdot \sigma_C \cdot D_C \cdot T \cdot \lambda_C(E_C)$  și  $i_{Fe} = \phi \cdot \sigma_{Fe} \cdot D_{Fe} \cdot T \cdot \lambda_{Fe}(E_C)$  - intensitățile provenite de la un monostrat atomic de carbon, respectiv de fier [37];

$\phi$  - fluxul incident de raze X;

3.2.- Operații și cercetări preliminare efectuate asupra probelor din oțel în vederea nitrurării în laborator 71

$\sigma_C$  și  $\sigma_{Fe}$  - secțiunile de fotoionizare ale carbonului și fierului [30];  
 $D_C$  și  $D_{Fe}$  - densitatea atomilor de carbon, respectiv de fier, în (atomi/cm<sup>3</sup>);  
 $T$  - funcția de transmisie a spectrometrului;  
 $\lambda_C(E_C)$  și  $\lambda_{Fe}(E_C)$  - drumul liber mediu inelastic (IMFP) al fotoelectronilor de carbon, respectiv de fier, ce au energia cinetică  $E_C$ .

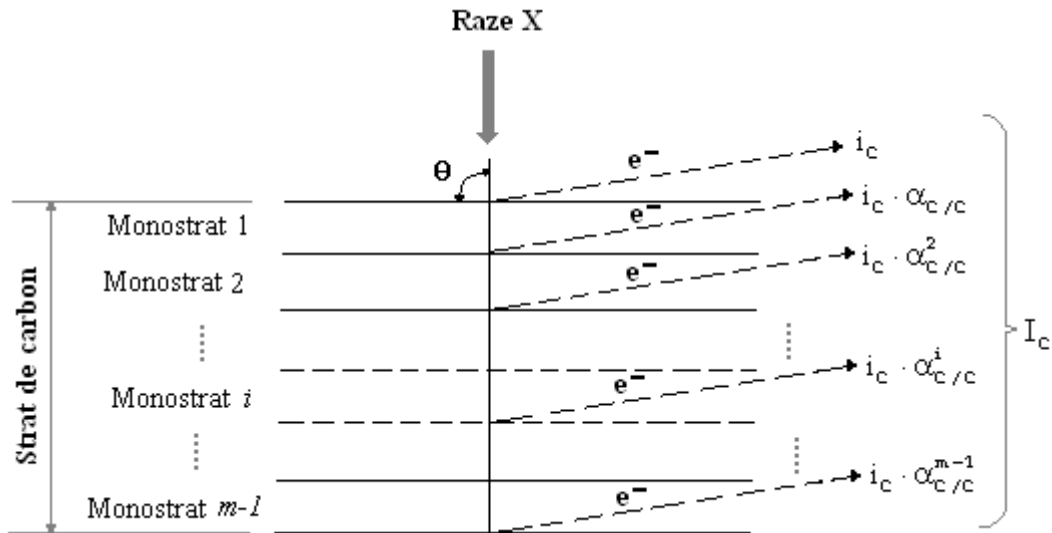


Fig.3.11. Calculul intensității XPS corespunzătoare fotoelectronilor din stratul de contaminare cu carbon,  $I_C$

Formula de calcul a intensității picului de fotoelectroni  $C_{1s}$  se obține prin însumarea intensităților provenite de la fiecare monostrat atomic, cu relația:

$$I_C = i_C + i_C \cdot a_{C/C} + i_C \cdot a_{C/C}^2 + \dots + i_C \cdot a_{C/C}^{m-1} \quad (3.1)$$

sau

$$I_C = i_C \left( 1 + a_{C/C} + a_{C/C}^2 + \dots + a_{C/C}^{m-1} \right) \quad (3.2)$$

$$I_C = i_C \cdot \frac{1 - a_{C/C}^m}{1 - a_{C/C}} \quad (3.3)$$

În cazul fierului, intensitatea picului de fotoelectroni poate fi determinată cu relația:

$$I_{Fe} = I_{Fe}^\infty \cdot a_{Fe/C}^m \quad (3.4)$$

în care:

$$a_{C/C} = \exp(-d_C / \sin \beta \cdot \lambda_{C/C}), \quad a_{Fe/C} = \exp(-d_C / \sin \beta \cdot \lambda_{Fe/C}) \text{ și}$$

$a_{Fe/Fe} = \exp(-d_{Fe} / \sin \beta \cdot \lambda_{Fe/Fe})$  sunt coeficienții de atenuare a fotoelectronilor  $C_{1s}$  și  $Fe_{2p}$  de către un monostrat de carbon, respectiv de fier. Acești coeficienți influențează intensitățile picurilor carbonului și fierului, depinzând exponențial de:

$d_C, d_{Fe}$  - grosimea unui monostrat de carbon, respectiv de fier [85],  
 $\beta$  - unghiul de incidență al fascicolului primar pe suprafața epruvetei,  
 $\lambda_{C/C}$  și  $\lambda_{Fe/C}$  - drumul liber mediu (IMFP) al fotoelectronilor proveniți de la

atomii de carbon, respectiv de fier, care traversează un monostrat de carbon, iar  $\lambda_{Fe/Fe}$ , cel al fotoelectronilor de fier care traversează un monostrat de fier, determinate cu formula TPP-2M [84]. Valorile numerice ale parametrilor ce intervin în formulele de calcul a intensităților carbonului și fierului sunt înscrise în tab.3.6.

Valorile parametrilor utilizați pentru calculul intensităților $I_C$ și $I_{Fe}$		Tab.3.6.
Parametru	Valoare	
$\sigma_C$	1	
$\sigma_{Fe}$	10,54	
$\alpha_{C/C}$	0,89	
$\alpha_{Fe/C}$	0,84	
$\alpha_{Fe/Fe}$	0,78	
$d_C$	0,305 nm	
$d_{Fe}$	0,286 nm	
$\lambda_{C/C}$	2,8 nm	
$\lambda_{Fe/C}$	1,6 nm	
$\lambda_{Fe/Fe}$	1,2 nm	

Mărimea  $m$  nu poate fi determinată din relația (3.3) deoarece, în acest caz, este dificil a determina valoarea fluxului incident de raze X,  $\phi$ , care intervine în formula de calcul a intensității  $i_C$ . Din acest motiv este necesar calculul raportului intensităților  $I_C/I_{Fe}$ , care depinde numeric doar de mărimea  $m$ .

### 3.2.4.4 Determinarea grosimii stratului de contaminare

Variația raportului  $I_C/I_{Fe}$  în funcție de numărul de monostraturi de carbon (calculat), precum și cel determinat experimental în funcție de timpul de bombardament ionic este reprezentată în fig.3.12.

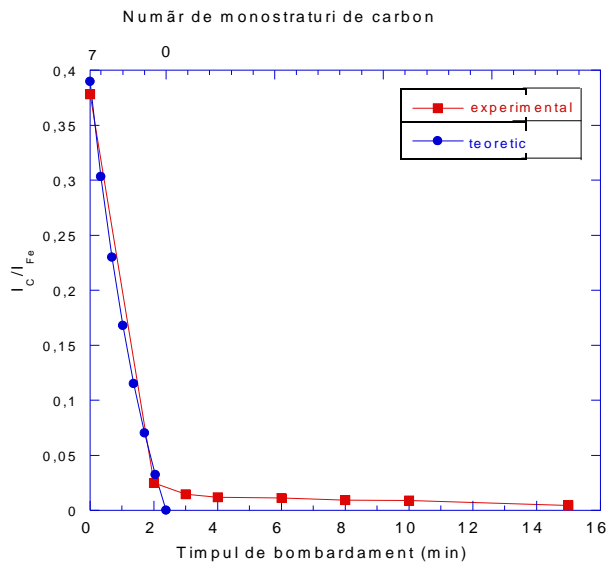


Fig.3.12. Comparație teorie-experimental a raportului  $I_C/I_{Fe}$



Curba teoretică, determinată pe baza modelului descris anterior, a fost construită în sens invers celei care modelează distribuția punctelor experimentale (numită în continuare *curba experimentală*), știind că după 2 minute de bombardament cu ioni de argon stratul de contaminare a fost în întregime înlăturat. Din suprapunerea celor două curbe rezultă că numărul de monostraturi de carbon este egal cu 7 (fig.3.12). Cunoscând parametrul rețelei de carbon ce este egal cu 0,305 nm [86], s-a identificat grosimea stratului de contaminare fiind de 2,1 nm.

Pentru model s-a luat în considerare doar cantitatea de carbon care a fost prezentă în stratul de contaminare. Experimental s-a constatat că mai există o mică cantitate de carbon adsorbit în stratul de oxid, pe o adâncime de maximum un monostrat. De asemenea, viteza de curățire a stratului de contaminare, realizată în condițiile experimentale înscrise în tab.3.3, a produs reducerea cantității inițiale de carbon la 7% după 2 minute de bombardament ionic.

### 3.2.4.5 Investigații MEB

Imaginea MEB a suprafeței epruvetei în stare inițială, înainte de bombardamentul ionic este redată în fig.3.13.

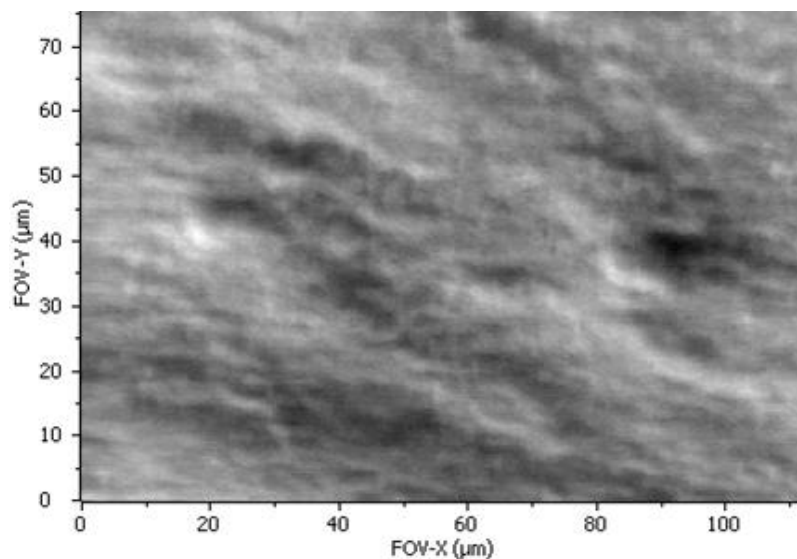


Fig.3.13. Imagine MEB a suprafeței epruvetei înainte de bombardamentul ionic

În urma examinării suprafeței epruvetei cu ajutorul microscopului electronic se observă că aceasta este foarte rugoasă, probabil datorită prelucrărilor mecanice anterioare.

### 3.2.5 Studii și cercetări efectuate asupra stratului de coroziune format în atmosferă pe suprafața epruvetelor

Cu ajutorul analizei chimice XPS s-a constatat că sub stratul de contaminare

cu carbon se găsește un strat de oxid care acoperă suprafața epruvetelor din oțel expuse în atmosferă timp de 30 de zile. Pentru determinarea condițiilor optime de eliminare a acestui strat de coroziune este necesară cunoașterea cineticii precum și a mecanismului formării lui. În continuare se prezintă principalele tipuri de oxizi ai fierului care se formează în aer pe suprafața pieselor din oțel, precum și sinteza principalelor studii și cercetări referitoare la coroziunea atmosferică a materialelor feroase.

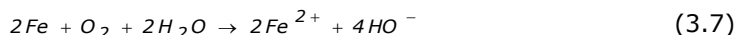
### 3.2.5.1 Stadiul actual al cercetărilor privind oxidarea atmosferică a oțelurilor

#### 3.2.5.1.1 Aspecte generale

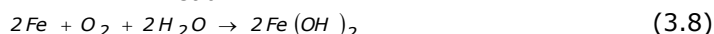
Aerul este un mediu corosiv datorită temperaturilor medii anuale ridicate, umidității, precipitațiilor precum și a concentrațiilor mari de cloruri și dioxizi de sulf pe care îi conține. Vitezele mari de coroziune pot reduce durata de funcționare a structurilor din oțel și, ca urmare, este necesară o bună cunoaștere a mecanismului coroziunii oțelurilor în vederea prevenirii degradărilor, respectiv evaluarea și extinderea duratei de funcționare a structurilor din oțel [86]. Când fierul sau oțelurile slab aliate sunt expuse în atmosferă (aer umed), oxigenul prezent provoacă coroziunea acestora, iar, conform referințelor [87] și [88], două procese au loc ce sunt descrise de ecuațiile următoare,:



unde ecuația de bilanț este:



sau



Oxihidroxidul  $Fe(OH)_2$  format nu este stabil și se oxidează la  $FeOOH$ . Reacția de oxidare a fierului în aer este:



În ecuația (3.9) sunt înglobate principalele elemente caracteristice oxidării atmosferice, respectiv: elementul oxidat (Fe), oxidantul atmosferic ( $O_2$ ), electroliticul (apa), produsul rezultat fiind **rugina** ( $FeOOH$ ) [87]. Coroziunea atmosferică a fierului începe când umiditatea relativă a aerului depășește 60% [88].

Conform diagramei de echilibru Fe-O (fig.3.14), fazele care se pot forma în stratul de rugină la temperatura ambiantă sunt: magnetita  $Fe_3O_4$ , hematita  $Fe_2O_3$  și maghemitul  $\gamma$ -  $Fe_2O_3$  [93].

Structura cristalină a principalilor oxizi ai fierului este prezentată în fig.3.15.a-c [94, 95]. Magnetita  $Fe_3O_4$  și maghemitul  $\gamma$ -  $Fe_2O_3$  au o structură cu spineli (fig.3.15.b și c). Compusul  $Fe_3O_4$  prezintă o structură cu spineli inverși de tipul  $(Fe^{3+})_{tet}[Fe^{3+}, Fe^{2+}]_{oct}O_4$ , în care locurile octaedrice sunt ocupate în aceeași proporție de ionii  $Fe^{2+}$  precum și de ionii  $Fe^{3+}$ . Faza  $\gamma$ -  $Fe_2O_3$  reprezintă forma total oxidată a magnetitei ( $Fe_3O_4$ ) și are o structură lacunară de tipul:  $(Fe^{3+})_{tet}[Fe^{3+}, \square]_{oct}O_4$ , unde  $\square$  reprezintă lacuna, fig.3.15.c [96, 97].

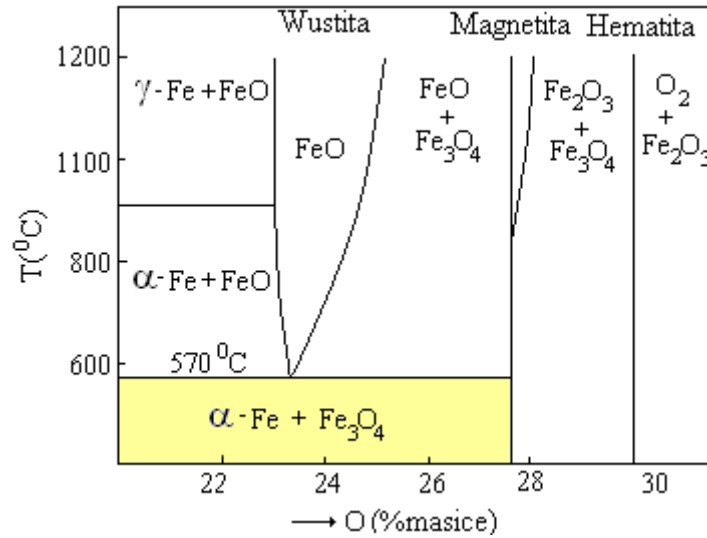
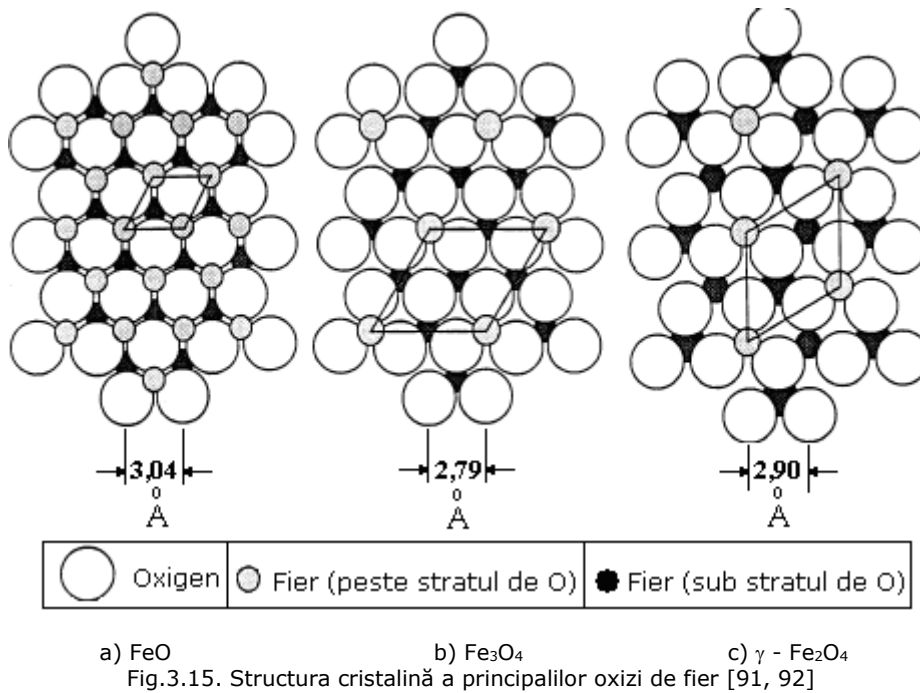


Fig.3.14. Diagrama de echilibru Fe-O [93]



a) FeO                                      b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>                                      c)  $\gamma$  - Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
 Fig.3.15. Structura cristalină a principalilor oxizi de fier [91, 92]

Caracteristicile principalilor oxizi și oxihidroxizi prezenți în stratul de rugină sunt înscrise în tab. 3.7 [87-92].

Rugina este un amestec complex ce poate fi format din cationi Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>+Fe<sup>3+</sup> sau Fe<sup>3+</sup>. Formarea stratului de coroziune pe suprafața oțelurilor implică două stadii: primul corespunde oxidării Fe<sup>0</sup> la Fe<sup>2+</sup>, iar cel de-al doilea, oxidării Fe<sup>2+</sup> la Fe<sup>3+</sup>.

Oxizi și hidroxizi care formează stratul de rugină [87-92]

Tab.3.7.

Compoziție	Denumire	Parametrii rețelei (Å)			Densitatea (g/cm <sup>3</sup> )	Sistemul cristalografic
		a	b	c		
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Magnetită	8,396	-	-	5,175	Cubic(spinel)
γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Maghemit	8,33	-	24,99	4,69	Cubic(spinel)
α-FeOOH	Goethit	4,6	10,01	3,04	4,28	Ortorombic
γ-FeOOH	Lepidocrocit	3,65	12,50	3,07	4,09	Ortorombic
β-FeOOH	Akaganeit	10,52	-	3,028	3,55	Tertagonal
γ-Fe·OH·OH	Lepidocrocit	-	-	-	-	Ortorombic
Fe(OH) <sub>2</sub>	Hidroxid feros	3,27	-	4,62	3,40	Hexagonal

Așadar, produsul final al procesului de coroziune atmosferică sunt cationii Fe<sup>3+</sup> din componența oxihidroxizilor [92].

### 3.2.5.1.2 Sinteza studiilor și cercetărilor XPS referitoare la oxidarea atmosferică a materialelor feroase

Numeroase echipe de cercetare s-au ocupat de analiza coroziunii atmosferice a oțelurilor. Rezultatele muncii lor au fost publicate în reviste de specialitate ca: *Applied Surface Science*, *Surface Science*, *Surface and Interface Analysis*, *Thin Solid Films*, *Corrosion Science*, *Oxidation of Metals* etc.

Metoda de analiză cel mai frecvent utilizată în aceste studii este spectroscopia de fotoelectroni XPS. Pe lângă aceasta mai sunt utilizate tehnici complementare cum sunt: AES (Auger Electron Spectroscopy), MEB (Microscopie Electronique à Balayage), EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) și altele.

În anul 1973, o echipă suedeză publică în lucrarea [70] o sinteză a principalelor rezultate despre primele etape de oxidare a fierului. Diferențele observate între studiile luate în considerare se referă la compoziția chimică și la grosimea stratului de oxid de fier și sunt datorate, în principal, purității suprafețelor analizate, respectiv stadiului de curățire.

În decursul anilor 2004-2005, o echipă danezo-canadiană publică o serie de lucrări referitoare la compoziția chimică și grosimea stratului de coroziune format pe suprafața unor probe din fier monocristalin [98-103]. În fig.3.16 sunt ilustrate spectrele de fotoelectroni Fe<sub>2p3/2</sub> determinate pe suprafața unei epruvete din fier curățită, înainte de expunerea în atmosfera oxidantă (a), precum și după două ore de expunere în aer uscat (b) [100]. Tehnica de analiză este XPS, iar sursa de raze X este de tipul AlK<sub>α</sub> monocromatică. Rezultatele privind compoziția și grosimea stratului de coroziune format pe suprafața epruvetei din fier expusă în aer uscat timp de două ore, sunt prezentate în fig.3.17.a [100]. De asemenea, în aceeași lucrare sunt prezentate comparativ și rezultatele obținute în urma expunerii epruvetelor din fier timp de două minute în oxigen sub presiune (1,3·10<sup>-2</sup> Pa), fig.3.17.b [100]. Deși în ambele situații se remarcă prezența aceluiași oxizi, în cel de-al doilea caz aceștia sunt amestecați cu fierul iar grosimea stratului de coroziune este mai mică [100].

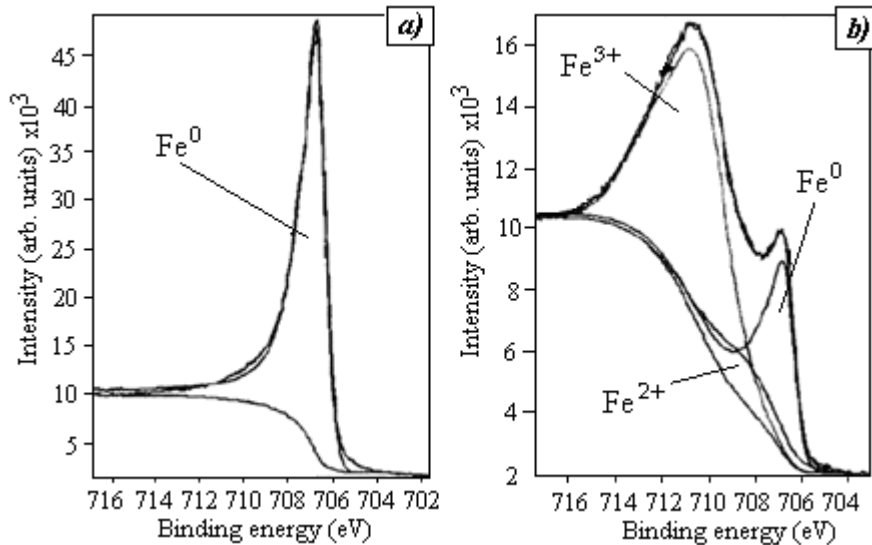


Fig.3.16. Spectru de fotoelectroni  $Fe_{2p_{3/2}}$  [100]:  
(a) suprafață curățită; (b) aceeași suprafață imediat după 2 ore de expunere în aer uscat

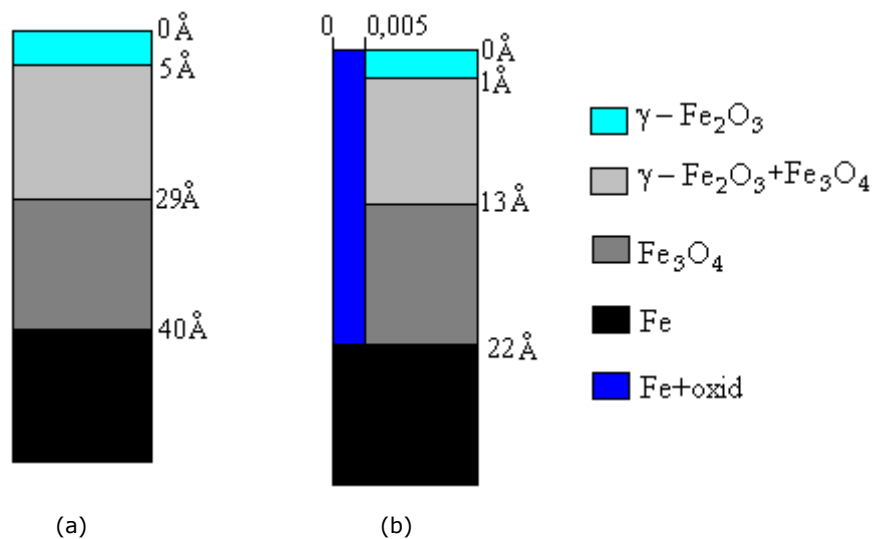


Fig.3.17. Compoziția chimică și grosimea stratului de coroziune format pe o epruvetă din fier:  
(a) după 2 ore de expunere în aer uscat și (b) după 2 minute de expunere în  $O_2$  sub presiune [100]

În anul 2007 o echipă israeliano-americană publică un studiu asupra compoziției stratului nativ format pe suprafața unei probe din fier policristalin, expusă în aer timp de 1 oră la temperatura ambiantă, într-o încăpere unde umiditatea aerului este de 70% [73].

Tehnicile de analiză utilizate sunt XPS (spectrul analizat fiind  $Fe_{2p}$ ) și microscopia electronică de baleiaj (MEB). Admițând că principalii oxizi ai fierului sunt  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$  și  $Fe_3O_4$ , autorii utilizează pudre ale acestor oxizi ca și referințe pentru

analiza chimică XPS. Măsurătorile au fost realizate cu o sursă  $AlK_{\alpha}$  monocromatică, la 13 kV și 400 W, modificând unghiul dintre suprafața probei și direcția analizorului. Spectrul general înregistrat în aceste condiții este prezentat în fig.3.18 [73].

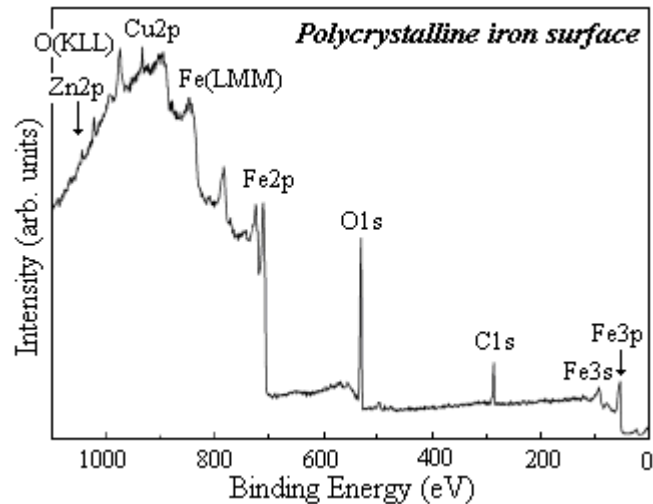


Fig.3.18. Spectru general XPS înregistrat după oxidarea în atmosferă a unei epruvete din fier policristalin [73]

În tab.3.8 se recapitulează principalele rezultate de cercetare referitoare la compoziția chimică și grosimea stratului de coroziune format pe o probă din fier expusă în aer.

### 3.2.5.2 Parametrii procesului de bombardament cu ioni de argon și analiza chimică XPS a stratului de oxid

Prin analiza chimică XPS, realizată după curățirea stratului de contaminare, s-a identificat prezența unui strat de oxid care acoperă suprafața epruvetei din oțel analizate. Determinarea grosimii acestui strat, format în urma expunerii în atmosferă timp de 30 de zile a epruvetelor din oțel marca 42CrMo4, s-a realizat în funcție de perioada de bombardament cu ioni de argon ( $Ar^+$ ), similar cu situația curățirii stratului de contaminare.

Măsurătorile experimentale au fost realizate cu ajutorul instalației de laborator folosite și în cazul curățirii stratului de contaminare, alegându-se aceeași parametri de achiziție ai spectroscopului (tab.3.3) cu varierea următorilor parametri:

- Energia ionilor de argon: 1000 eV;
- Densitatea de curent pe suprafața epruvetei:  $3,5 \mu A/cm^2$ ;
- Temperatura epruvetei:  $300^\circ C$ ;
- Timpul de bombardament: 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 4; 6,5 și respectiv 7 ore.

Pentru realizarea unor corelații cu rezultatele obținute și prezentate în subcapitolul 3.2.4 (pentru curățirea stratului de contaminare), alături de rezultatele obținute în aceste condiții, se prezintă și cele obținute după 2 și respectiv 15 minute de bombardament ionic.

Date din literatură cu privire la stratul de coroziune format în atmosferă

Tab.3.8.

Echipa și țara	Mediul oxidant/ Timpul de oxidare	Compoziția stratului de coroziune	Grosimea stratului de coroziune	Metoda de analiză	Data publicației
C.R. BRUNDLE, ș.a. [69] (SUA)	Aer	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	XPS	1977
H.J. MATHIEU, ș.a. [104] (Elveția)	Aer uscat/ 16 ore	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,4 ± 0,7 μm	XPS	1985
N. SHIBATA [105] (Japonia)	2 ani	α -FeOOH, γ -FeOOH Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	XPS	1988
S.J. OH, ș.a. [86] (SUA)	Aer, la 4 km distanță de mare/12 luni	α-FeOOH, β-FeOOH, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	20 μm	Spectroscopie Mössbauer, Spectroscopie Raman, și difracție de raze X	2000
S.J. OH, ș.a. [86] (SUA)	Aer, la 4 m distanță de mare/7 luni	α-FeOOH, β-FeOOH, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	40 μm	Spectroscopie Mössbauer, Spectroscopie Raman, și difracție de raze X	2000
S. SUZUKI, ș.a. [66] (Japonia)	Aer/15 ani	FeOOH Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 nm	XPS	2000
A.P. GROSVENOR, ș.a. [100] (Canada/Danemarca)	Aer uscat/2 ore	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,9 nm	XPS	2004
A.P. GROSVENOR, ș.a. [100] (Canada/Danemarca)	Aer uscat/2 minute	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,6 nm	XPS	2004
Ph. DILLMAN, ș.a. [106] (Franța)	Aer/ 100 ani	α-FeOOH, γ-FeOOH Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	150 μm	Difracție de raze X	2004
G. BHARGAVA, ș.a. [73] (SUA/ Israel)	Aer (umiditate 70%)/ 1 oră	Fe(OH) <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,3 – 1,2 nm	XPS	2007

Spectrele generale XPS (0-1200 eV), înregistrate pe suprafața epruvetei din oțel marca 42CrMo4 înainte (a) și după bombardamentul ionic timp de 2 minute (b), respectiv de 7 ore (c) sunt prezentate în fig.3.19.

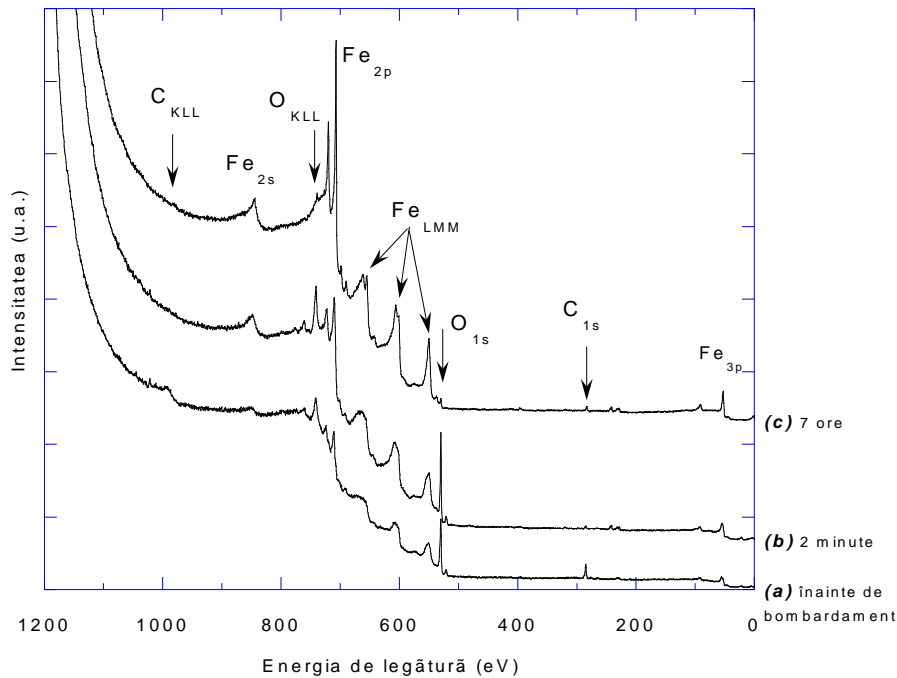


Fig.3.19. Spectru general XPS înregistrat pe epruveta din oțel marca 42CrMo4 înainte (a), după 2 min. (b) și respectiv, după 7 ore (c) de bombardament ionic

Analizând dinamica procesului de curățire descris în fig.3.20.a și b, se constată că variația picurilor (evidențiate în zona energiei de legătură de 706,7 eV, în cazul Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>, respectiv 530,1 eV, în cazul O<sub>1s</sub>), indică finalizarea procesului de curățire a stratului de oxid după o perioadă de timp de 7 ore. Contribuția principală a picului de fotoelectroni O<sub>1s</sub> se datorează prezenței oxigenului sub formă de oxid (O<sup>2-</sup>) și este poziționată la valoarea energiei de legătură de 530,1 eV, aceasta fiind specifică tuturor oxidilor fierului [68, 107]. Contribuția de la energia de legătură mai mare corespunde grupării OH<sup>-</sup> (tab.3.5). Schimbarea poziției picului Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> (fig.3.20.b) indică faptul că stratul de oxid suferă schimbări ale stărilor de oxidare în timpul bombardamentului ionic, iar în cele din urmă este redus la fierul metalic.

Variația intensității spectrelor de fotoelectroni O<sub>1s</sub> și Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> este reprezentată în fig.3.21.a și fig.3.21.b în funcție de timpul de bombardament. Între 2 și 15 minute de bombardament, creșterea intensității picului O<sub>1s</sub> se datorează eliminării stratului mixt de carbon și oxid (fig.3.21.a), iar între 15 minute și 1 oră descreșterea rapidă este atribuită începutului eliminării stratului de oxid. În intervalul 1 până la 4 ore de bombardament, numărul fotoelectronilor proveniți de la atomii de oxigen este menținut constant. Fenomenul relevă faptul că semnalul O<sub>1s</sub> provine de la stratul de oxid, iar constanța sa indică grosimea încă semnificativă a acestui strat. În final, între 4 și 7 ore descreșterea intensității picului de oxigen (O<sub>1s</sub>) este puternică deoarece stratul de oxid are deja o grosime foarte mică, fiind practic eliminat.



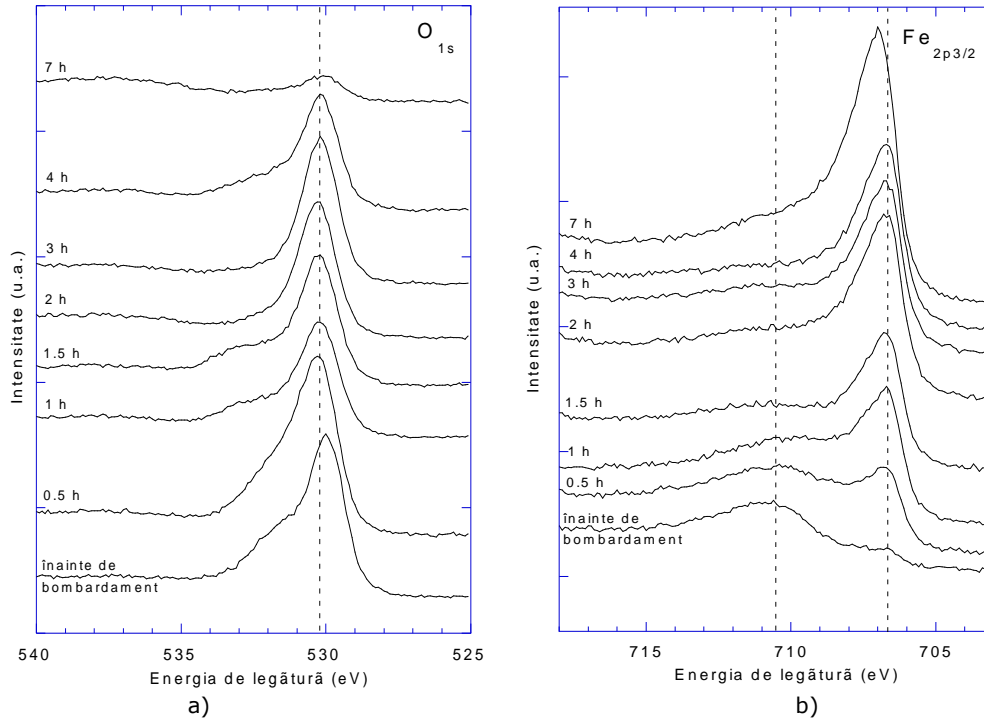


Fig.3.20. Spectrele de fotoelectroni  $O_{1s}$  (a) și  $Fe_{2p_{3/2}}$  (b) după diferite perioade de bombardament cu ioni de argon

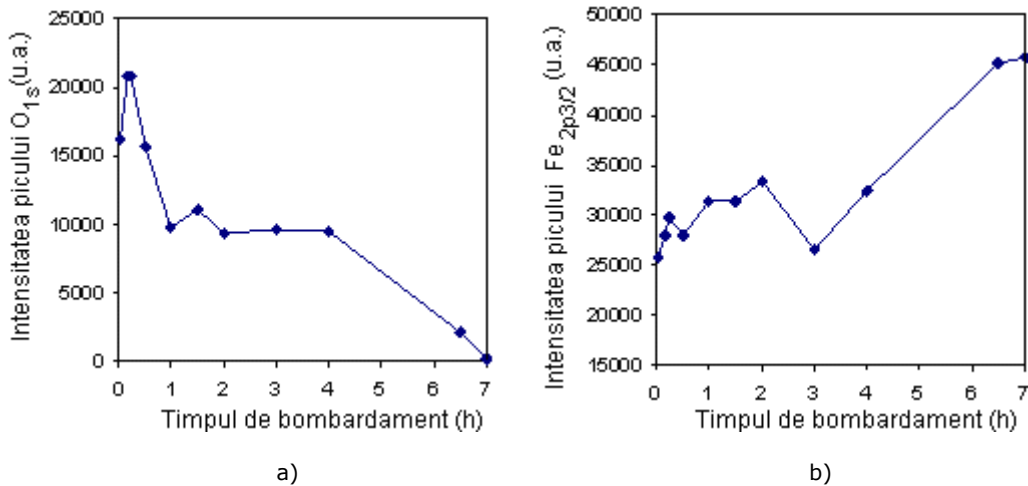


Fig.3.21. Variația intensităților spectrelor de fotoelectroni  $O_{1s}$  și  $Fe_{2p_{3/2}}$  în funcție de timpul de bombardament cu ioni de argon

Analizând evoluția intensității picului  $Fe_{2p_{3/2}}$  (fig.3.21.b), în intervalul 2-15 minute se constată o creștere puternică datorată concentrației încă mare a atomilor de fier din stratul de oxid inițial. Apoi, între 1 și 4 ore, numărul de fotoelectroni

proveniți de la atomii de fier din stratul de oxid se menține într-o plajă de valori relativ constantă, aceasta confirmând grosimea mare a acestui strat aflat în curs de curățire. În continuare, între 4 și 7 ore semnalul  $Fe_{2p_{3/2}}$  crește foarte mult, fenomen datorat acum fotoelectronilor proveniți de la atomii de fier conținuți în substrat, în acest caz, stratul de oxid fiind complet eliminat.

### 3.2.5.3 Analiza cantitativă a spectrului de fotoelectroni $Fe_{2p_{3/2}}$

Spectrele XPS de înaltă rezoluție ale semnalului  $Fe_{2p_{3/2}}$  înregistrate după diferite perioade de bombardament cu ioni de argon sunt prezentate în fig.3.22.a-e. Pe suprafața epruvetei din oțel analizate, fierul este prezent în trei sări:  $Fe^0$ ,  $Fe^{2+}$  și  $Fe^{3+}$ . Pentru descompunerea acestui pic s-a folosit un nivel de fond de tip Shirley, iar separarea dintre contribuțiile corespunzătoare stărilor  $Fe^{2+}$  și  $Fe^{3+}$  a fost de 2,7 eV [108]. La stabilirea caracteristicilor contribuțiilor fierului metalic,  $Fe^0$  (energie de legătură, FWHM și produsul funcției Gaussian-Lorentzian), s-a utilizat drept referință spectrul înregistrat pe epruveta din oțel curățită de stratul de oxid (după 7 ore de bombardament ionic). Caracteristicile contribuțiilor oxidului ( $Fe^{2+}$  și  $Fe^{3+}$ ) au fost obținute din procesul de descompunere.

Caracteristicile contribuțiilor spectrului de fotoelectroni  $Fe_{2p_{3/2}}$  obținut experimental, comparativ cu cele publicate în lucrările [66], [73]-[76] și [109] sunt înscrise în tab.3.9.

Caracteristicile contribuțiilor picului  $Fe_{2p_{3/2}}$

Tab.3.9.

Contribuție	Energia de legătură (eV), conform:	
	referințelor [66], [73]-[76] și [109]	determinărilor experimentale
$Fe^0$	706,7-707,0 eV (FWHM= 1,0-1,15 eV, L/G=50%)	706,7 eV (FWHM = 1,08 eV)
$Fe^{2+}$	708,2-709,5 eV (FWHM= 2,3-2,4 eV, L/G=50%)	708,5 eV (FWHM = 3,15 eV)
$Fe^{3+}$	710,9 ( $Fe_2O_3$ ) - 711,8 ( $FeOOH$ ) (FWHM= 2,7 eV, L/G=50%)	710,9 eV (FWHM = 3,67 eV)

Contribuția de la energia de legătură de 710,5 eV, ce corespunde oxidului  $Fe_3O_4$ , este alcătuită din contribuțiile ionilor  $Fe^{2+}$  precum și a ionilor  $Fe^{3+}$  [71].

Din fig.3.22.a se poate observa că pe suprafața epruvetei analizate înainte de bombardament sunt prezenți doar ionii  $Fe^{3+}$ . Dintre compușii fierului care au în compoziție doar ioni  $Fe^{3+}$  se numără oxidul  $Fe_2O_3$  și oxihidroxidul  $FeOOH$  [108]. Deoarece oxidul  $Fe_2O_3$  nu se formează la temperaturi situate sub 570°C [93, 110], rezultă că înainte de bombardament suprafața epruvetei este acoperită de un strat de oxihidroxid  $FeOOH$ . Simultan cu decaparea suprafeței, prin bombardament ionic poate avea loc și reducerea ionilor  $Fe^{3+}$  la  $Fe^{2+}$  [111].

De asemenea, contribuția ionilor  $Fe^{3+}$  are aceeași energie de legătură în oxizii și hidroxizii fierului ( $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $FeOOH$ ), iar  $Fe^{2+}$  corespunde oxidului  $FeO$  [71].

Prezența fierului metalic ( $Fe^0$ ) pe suprafața epruvetei înainte de bombardamentul ionic (fig.3.22.a), indică faptul că stratul de oxid este subțire, astfel încât permite fotoelectronilor din substrat să fie detectați.

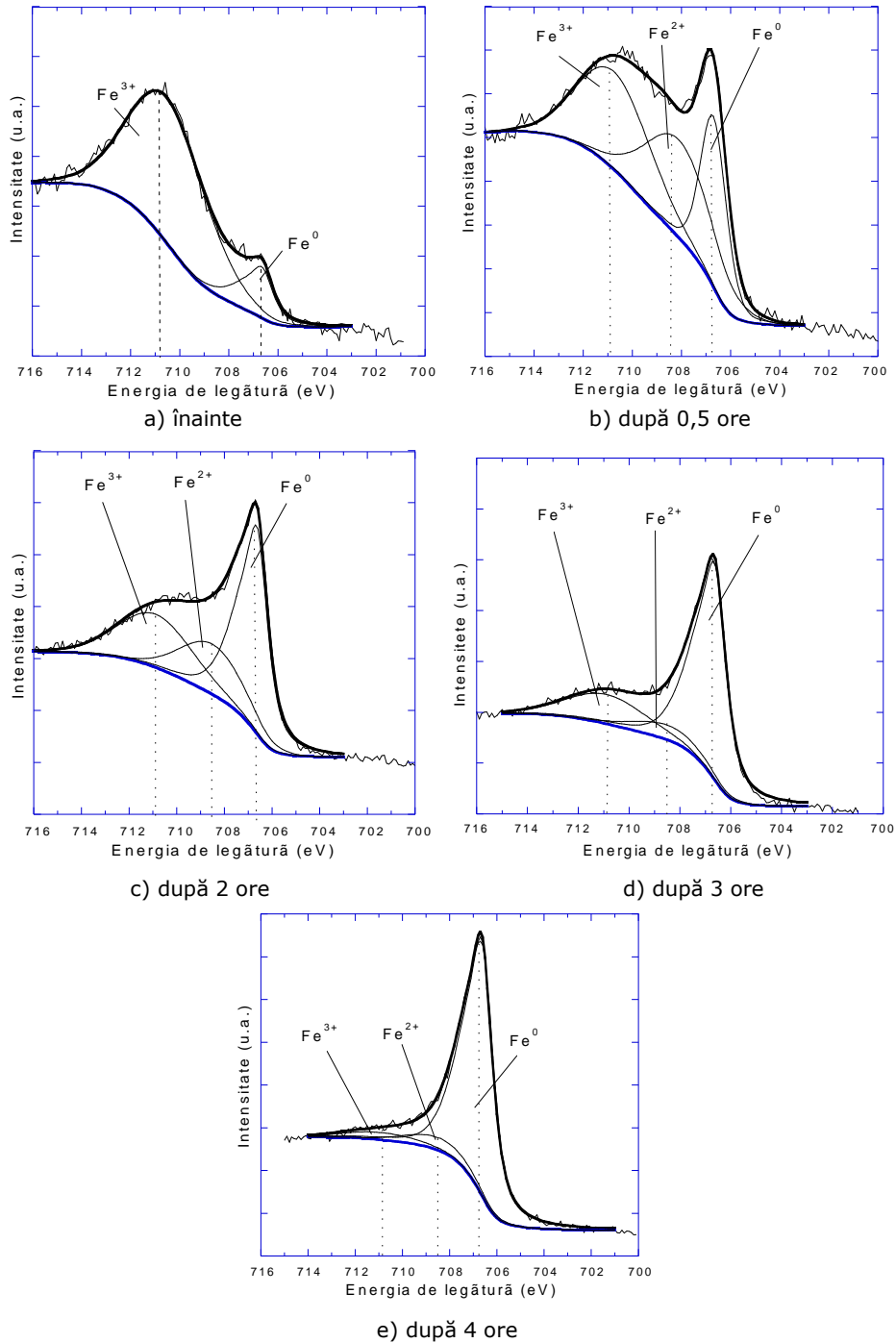


Fig.3.22. Descompunerea spectrului de fotoelectroni Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> înregistrat după diferite perioade de bombardament cu ioni de argon

84 Studii și cercetări de laborator privind comportarea  
oțelului 42CrMo4 tratat termochimic prin nitrurare - 3

După 3 ore de bombardament (fig.3.22.d) raportul stoichiometric  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  are valoarea de 0,41 apropiată de valoarea de 0,5 specifică oxidului  $Fe_3O_4$  [73, 109]. Astfel, se poate aprecia că după 3 ore de bombardament începe eliminarea acestui tip de oxid.

Variația intensității contribuțiilor  $Fe^x$  din spectrul de fotoelectroni  $Fe_{2p_{3/2}}$ , în funcție de timpul de bombardament ionic, este reprezentată în fig.3.23, unde intensitatea reprezintă aria picului contribuției după sustragerea nivelului de fond de tip Shirley.

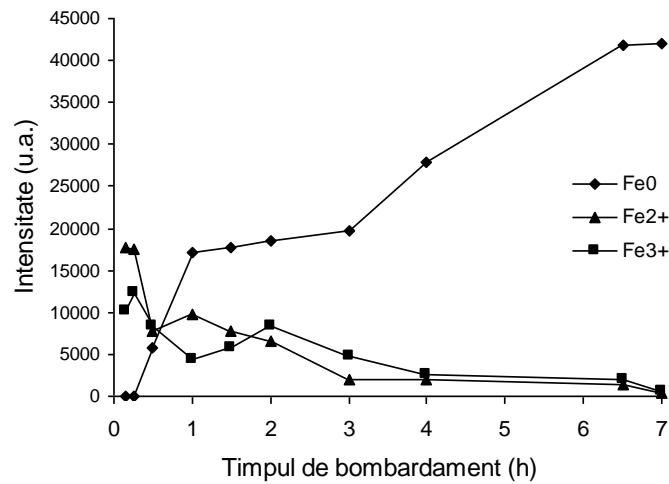


Fig.3.23. Variația intensității contribuțiilor  $Fe^x$  din spectrul de fotoelectroni  $Fe_{2p_{3/2}}$

Proporția relativă a contribuției oxidului ( $Fe^{oxid} = Fe^{2+} + Fe^{3+}$ ), precum și cea a fierului metalic ( $Fe^0$ ) din spectrul de fotoelectroni  $Fe_{2p_{3/2}}$  obținut experimental în funcție de timpul de bombardament ionic, sunt indicate în fig.3.24.

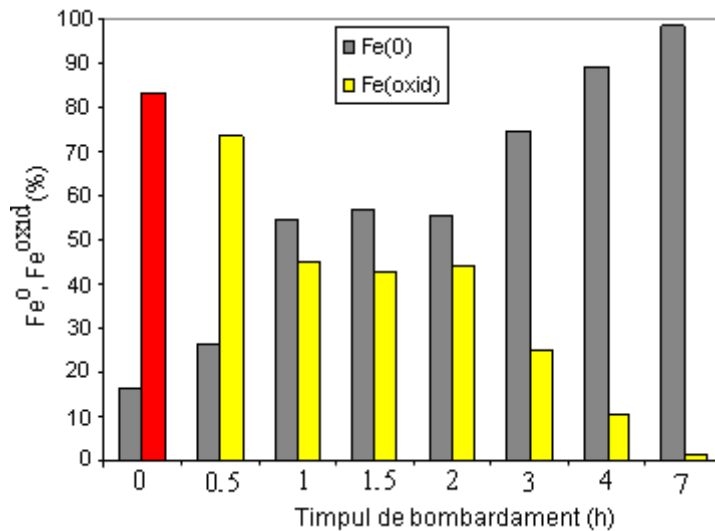


Fig.3.24. Variația contribuțiilor  $Fe^0$  și  $Fe^{oxid}$  din spectrul de fotoelectroni  $Fe_{2p_{3/2}}$

Inițial, semnalul fotoelectronilor  $Fe_{2p_{3/2}}$  provine în proporție de 84% din stratul de oxid ( $Fe^{3+}$ ) și 16% de la fierul metalic ( $Fe^0$ ). După 3 ore de bombardament ionic intensitatea contribuției corespunzătoare oxidului este alcătuită din 7,4%  $Fe^{2+}$  și 17,9%  $Fe^{3+}$ , ceea ce indică prezența oxidului  $Fe_3O_4$ . Astfel, analiza calitativă și cantitativă a rezultatelor XPS a permis identificarea fazele formate pe suprafața epruvetei din oțel marca 42CrMo4 în urma coroziunii atmosferice. Schema acestei structuri stratificate este reprezentată în fig.3.25, în care  $m$ ,  $m'$ ,  $n'$  și  $n$  reprezintă grosimea stratului de contaminare cu carbon, a stratul mixt, a stratul de oxihidroxid, respectiv a stratului de oxid.

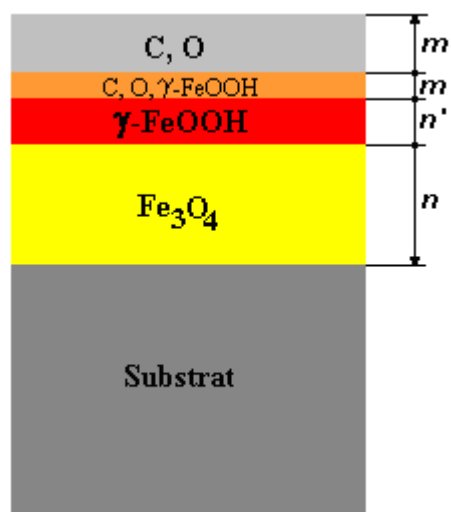


Fig.3.25. Reprezentare schematică a structurii de coroziune formate pe suprafața epruvetelor din oțel 42CrMo4

Rezultatele de laborator prezentate mai sus confirmă faptul că suprafața epruvetei este acoperită cu un strat de oxid  $Fe_3O_4$ , un strat de oxihidroxid  $FeOOH$  peste care s-a format un strat de contaminare cu carbon.

#### 3.2.5.4 Modelarea intensităților XPS ale oxigenului și fierului

Grosimea stratului de oxid, format pe suprafața epruvetelor din oțel la expunerea în atmosferă, s-a determinat prin compararea raportului calculat cu cel experimental al intensităților oxigenului și fierului ( $I_O/I_{Fe}$ ). Intensitățile experimentale ale spectrelor de fotoelectroni  $O_{1s}$  și  $Fe_{2p_{3/2}}$  au fost înregistrate după diferite perioade de bombardament ionic, iar calculul acestora s-a realizat în funcție de numărul de monostraturi de oxid,  $n$ , pe baza unui model similar cu cel descris în paragraful 3.2.4.3.

Pentru simplificare, în model s-a considerat un substrat (compus din atomi de fier) acoperit de un strat de oxid  $Fe_3O_4$  de grosime  $n$ . Astfel, în stratul de oxid repartizarea elementelor este următoarea: 43% atomice de fier și 57% atomice de oxigen (fig.3.26). În acest caz, se neglijează prezența stratului de contaminare cu carbon care acoperă stratul de oxid, a cărei curățire a fost descrisă anterior în subcapitolul 3.2.4.

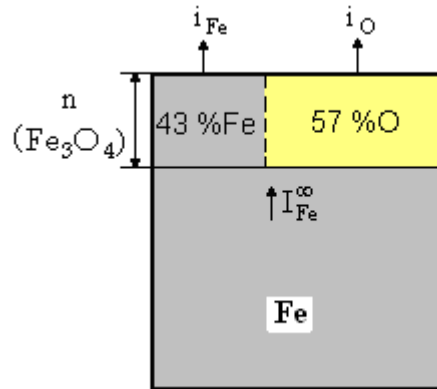


Fig.3.26. Reprezentare schematică a structurii utilizate pentru calculul grosimii stratului de oxid  $Fe_3O_4$

Relația matematică de calcul a intensității de fotoelectroni proveniți de la atomii de oxigen ( $I_O$ ) este:

$$I_O = 0,57 \cdot i_O \cdot \frac{1 - a_{O/O}^n}{1 - a_{O/O}} \quad (3.10)$$

Intensitatea corespunzătoare fotoelectronilor proveniți de la atomii de fier ( $I_{Fe}$ ) este alcătuită din două contribuții (cea a stratului de oxid și cea a substratului) și se calculează cu relația:

$$I_{Fe} = I_{Fe}^\infty \cdot a_{Fe/O}^n + 0,43 \cdot i_{Fe} \cdot \frac{1 - a_{Fe/O}^n}{1 - a_{Fe/O}} \quad (3.11)$$

unde semnificația termenilor este următoarea:

$n$  - numărul de monostraturi de oxid;

$i_O = \varphi \cdot \sigma_O \cdot D_O \cdot T \cdot \lambda_O(E_c)$  - intensitatea provenită de la un monostrat de oxigen;

$\sigma_O$  - secțiunea de fotoionizare a oxigenului [30];

$D_O$  - densitatea atomilor de oxigen în (atomi/cm<sup>3</sup>);

$\lambda_O(E_c)$  - drumul liber inelastic al fotoelectronilor de oxigen cu energia cinetică  $E_c$ ;

$$a_{O/O} = \exp(-d_O / \sin \beta \cdot \lambda_{O/O}) \quad \text{și} \quad a_{Fe/O} = \exp(-d_O / \sin \beta \cdot \lambda_{Fe/O})$$

- coeficienții de atenuare ai fotoelectronilor  $O_{1s}$ , respectiv  $Fe_{2p}$  de către un monostrat de oxid. Prin acești coeficienți se ține cont de influența adâncimii electronilor expulzați asupra intensității spectrelor de fotoelectroni ai oxigenului și fierului. Atenuarea acestor coeficienți este exponențială și depinde de:

$d_O$  - grosimea unui monostrat de oxid [85],

$\lambda_{O/O}$  și  $\lambda_{Fe/O}$  - drumul liber mediu inelastic al fotoelectronilor proveniți de la atomii de oxigen, respectiv de fier care traversează un strat de oxigen, determinat cu formula TPP-2M [84].

Semnificația celorlalți parametri din relațiile (3.10) și (3.11) sunt prezentate în paragraful 3.2.4.3, iar valorile numerice ale parametrilor ce intervin în formulele de calcul a intensităților oxigenului și fierului sunt înscrise în tab.3.10.

Valorile parametrilor utilizați pentru calculul intensităților $I_O$ și $I_{Fe}$		Tab.3.10.
Parametru	Valoare	
$\sigma_O$	2,85	
$\sigma_{Fe}$	10,54	
$\alpha_{O/O}$	0,72	
$\alpha_{Fe/O}$	0,67	
$\alpha_{Fe/Fe}$	0,78	
$d_O$	0,508 nm	
$d_{Fe}$	0,286 nm	
$\lambda_{O/O}$	1,5 nm	
$\lambda_{Fe/O}$	1,3 nm	
$\lambda_{Fe/Fe}$	1,2 nm	

Mărimea  $n$  nu se determină din ecuația (3.10) sau (3.11) deoarece este dificil a determina valoarea fluxului incident de raze X,  $\phi$ , motiv pentru care este necesar a calcula raportul intensităților  $I_O/I_{Fe}$  cu relația:

$$\frac{I_O}{I_{Fe}} = \frac{0,41(1 - 0,72^n)}{4,5 \cdot 0,67^n + 1,3(1 - 0,67^n)} \quad (3.12)$$

Din ecuația (3.12) se poate observa că raportul  $I_O/I_{Fe}$  calculat depinde doar de numărul de monostraturi de oxid,  $n$ . Pentru  $n=0$ , acest raport este egal cu 0 și corespunde unei perioade de bombardament de 7 ore. Astfel reconstrucția curbei teoretice s-a făcut de la dreapta spre stânga (în sens invers celei care modelează distribuția punctelor experimentale, numită în continuare *curba experimentală*), numărul de monostraturi fiind indicat în fig.3.27.

Pentru descompunerea picurilor XPS și măsurarea ariilor determinate experimental se apreciază că s-a indus o eroare de ~15%.

### 3.2.5.5 Determinarea grosimii stratului de oxid

Comparația dintre curba experimentală (pătrate) și curba teoretică (cercuri) este reprezentată în fig.3.27. Din această figură se poate observa că în interval de timp 1-7 ore curba teoretică se suprapune peste curba experimentală, zona 2 - fig.3.27, confirmând aceeași viteză de scădere a grosimii stratului de oxid. Viteza de curățire este constantă și egală cu 0,04 monostraturi/minut (echivalent a 0,02 nm/minut). De asemenea, această concordanță ne confirmă ipoteza că stratul de oxid este format din faza  $Fe_3O_4$ .

Analizând traseul curbei teoretice din zona 2 (intervalul 1-7 ore, fig.3.27), se remarcă o scădere de circa 2 ori mai puțin accentuată pe prima zonă, aproximativ 2/3 din perioada totală de timp, în comparație cu ultima treime a perioadei de timp. Astfel, de la 1 la 4 ore scăderea raportului  $I_O/I_{Fe}$  este de 0,15, în timp ce în intervalul 4 până la 6 ore descreșterea este de 0,22. Alura curbei experimentale confirmă cinetica fenomenului descris.

Decalajul pronunțat între curba experimentală și cea teoretică ce se evidențiază în intervalul de timp 0-1 oră este datorat fenomenului de eliminare intensă a oxigenului și carbonului din stratul de contaminare existent în straturile exterioare ale epruvetei analizate. Acest fenomen nu este modelat de curba teoretică, dar intensitatea cu care se produce este confirmată de studiul

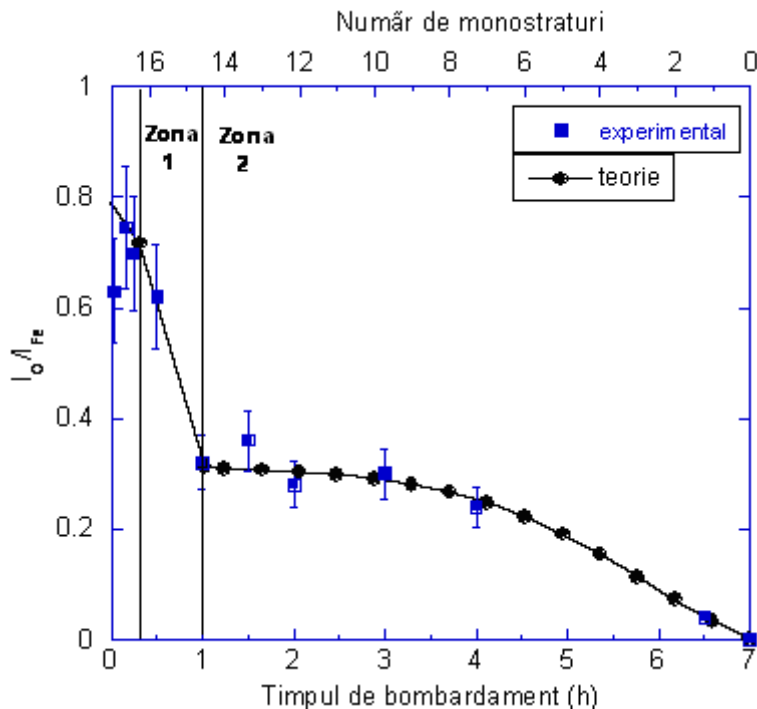


Fig.3.27. Comparație teorie-experimental a raportului  $I_O/I_{Fe}$

De asemenea, fig.3.27 furnizează informații referitoare la grosimea stratului de oxid. Inițial, cantitatea de oxid a fost de 15 monostraturi, și a fost eliminată complet la sfârșitul perioadei de bombardament ionic de 7 ore.

Parametrul rețelei oxidului  $Fe_3O_4$  este 0,84 nm [89], iar distanța dintre două straturi de atomii este  $\sim 0,42$  nm. Rezultă că grosimea stratului de oxid natural de fier format pe suprafața substratului din oțel este de  $\sim 6,3$  nm.

Mai mult, s-a determinat viteza de curățire a stratului de oxid ca fiind egală cu 0,07 monostraturi/min. Această viteză scăzută se datorează legăturilor atomice puternice din stratul de oxid. T. J. Chuang a obținut o valoare de câțiva angstromi/minut a vitezei de curățire a oxizilor fierului, realizată prin bombardament ionic cu energia de 1 keV și intensitatea de  $10 \mu A/cm^2$  [111]. De asemenea, viteza de curățire a unui strat de  $Ta_2O_3$  prin bombardament ionic (4 kV și  $5 \mu A/cm^2$ ), conform [72], este de 0,56 nm/min. Curățirea stratului de oxid de aluminiu, conform [61], se realizează cu o viteză de 0,12 nm/min în cazul bombardamentului cu o energie 3 kV (25 mA). Oxidul de crom este eliminat cu o viteză de 0,64 nm/min, oxidul de titan cu 0,19 nm/min, iar cel de siliciu cu 0,1 nm/min.

### 3.2.5.6 Modelarea intensităților XPS ale oxigenului și fierului provenite din stratul de oxihidroxid

Datorită diferenței mari dintre curba experimentală și cea teoretică pe



intervalul de timp 2 minute-1 oră (fig.3.27), s-a modelat o altă curbă presupunând că un oxihidroxid acoperă stratul de magnetită Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Reprezentarea schematică a acestei suprafețe este prezentată în fig.3.28. În atmosfera ambiantă, pe suprafața oxizilor de fier se formează oxihidroxidul FeOOH [79, 92, 112, 113]. Conform rezultatelor obținute experimental (fig.3.22.a), înainte de bombardamentul ionic, suprafața probei este acoperită doar cu ioni Fe<sup>3+</sup>, caracteristici fazei FeOOH [108, 112].

Formulele de calcul a intensităților oxigenului ( $I_O$ ) și fierului ( $I_{Fe}$ ) s-au determinat similar cu cele folosite pentru determinarea grosimii stratului de contaminare, respectiv de oxid, în corelație cu schema prezentată în fig.3.28, cunoscând grosimea stratului de oxid  $n=15$  monostraturi, cu relațiile:

$$I_O = 0,67 \cdot i_O \frac{1 - a_{O/O}^{n'}}{1 - a_{O/O}} + 0,57 \cdot i_O \frac{1 - a_{O/O}^{15}}{1 - a_{O/O}} \cdot a_{O/O}^{n'} \quad (3.13)$$

$$I_{Fe} = I_{Fe}^\infty \cdot a_{Fe/O}^{15+n'} + 0,43 \cdot i_{Fe} \frac{1 - a_{Fe/Fe}^{15}}{1 - a_{Fe/Fe}} \cdot a_{Fe/O}^{n'} + 0,33 \cdot i_{Fe} \frac{1 - a_{Fe/Fe}^{n'}}{1 - a_{Fe/Fe}} \quad (3.14)$$

unde  $n'$  reprezintă numărul monostraturilor de oxihidroxid. Semnificațiile celorlalți parametrii din relațiile (3.13) și (3.14) sunt prezentate în paragraful 3.2.5.4, respectiv 3.2.4.3.

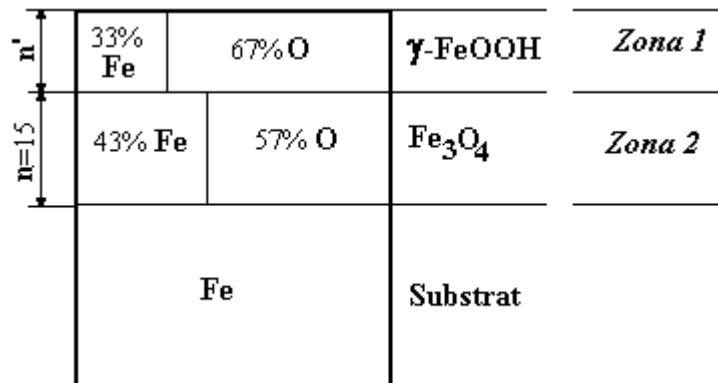


Fig.3.28. Reprezentare schematică a structurii utilizate pentru calculul grosimii stratului de oxihidroxid FeOOH

Raportul  $I_O/I_{Fe}$  corespunzător intensităților provenite din stratul de oxihidroxid este:

$$\frac{I_O}{I_{Fe}} = 0,3 \frac{2,39(1 - 0,72^{n'}) + 2 \cdot 0,72^{n'}}{1,91 \cdot 0,67^{n'} + 1,5(1 - 0,78^{n'})} \quad (3.15)$$

și depinde doar de numărul de monostraturi de oxihidroxid,  $n'$ .

Valorile determinate cu ajutorul ecuației 3.15 sunt reprezentate în zona 1 din fig.3.27 și constituie o continuare a curbei determinate anterior pentru stratul de oxid Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (zona 2, fig.3.37). Comparând curba teoretică cu cea experimentală (zona 1, fig.3.27), se obține valoarea  $n'=1$  monostrat. Viteza de curățire a oxihidroxidului FeOOH a fost estimată la 1,5 monostraturi/minut. G. W. Simmons [77] și G. Kurbatov [78] au obținut rezultate similare în ceea ce privește grosimea

stratului de oxihidroxid și au determinat grosimea unui monostrat atomic de FeOOH ca fiind 0,21 nm și respectiv 0,27 nm.

Pe intervalul 2-15 minute diferența dintre curba teoretică și cea experimentală a raportului  $I_O/I_{Fe}$  se datorează existenței stratului format din specii de carbon și oxigen adsorbite pe suprafață.

### 3.2.6 Rezultate obținute cu ajutorul spectroscopiei pierderilor de energie (EELS)

Analiza cu ajutorul spectroscopiei pierderilor de energie EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) a fost efectuată înainte și după diferite perioade de bombardament cu ioni de argon. Geometria amplasării epruvetei în incinta de analiză a instalației de laborator pentru măsurătorile EELS este prezentată în fig.3.29.

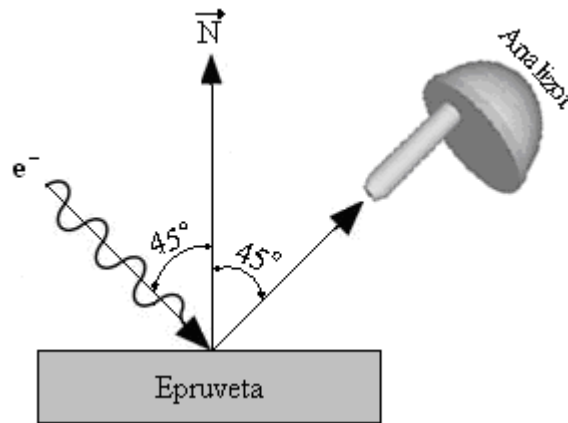


Fig.3.29. Amplasarea epruvetei în incinta de analiză pentru măsurătorile EELS

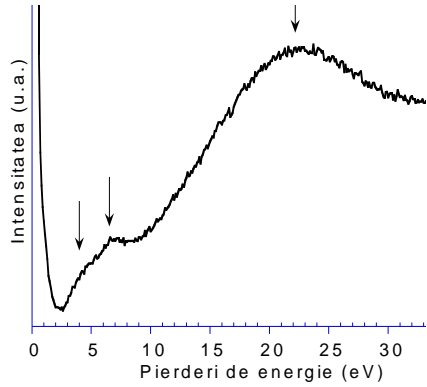
Pentru acest tip de măsurători s-au utilizat patru epruvete marcate conform indicatorilor din tab.3.11.

Marcarea epruvetelor necesare măsurătorilor EELS

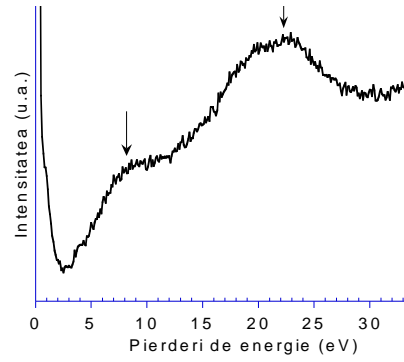
Tab.3.11.

Epruveta	Faze prezente pe suprafața epruvetei	$I_O/I_{Fe}$	Durata de bombardament
<b>A</b>	C,O	1,22	0
<b>B</b>	FeOOH	0,43	50 min.
<b>C</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,3	2 h
<b>D</b>	Fe	0,01	7 h

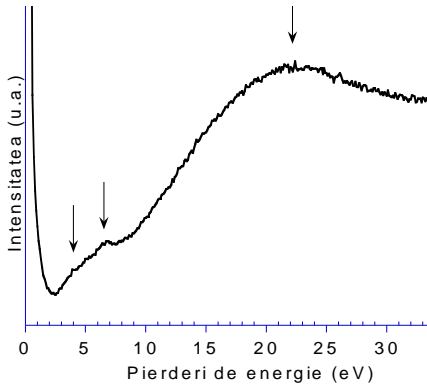
Spectrele pierderilor de energie înregistrate pe suprafața celor 4 epruvete sunt prezentate în fig.3.30-fig.3.33. Prin creșterea energiei fascicolului incident de electroni de la 250 la 1000 eV, se produce o diminuare a intensității plasmonului de suprafață, de la energia de 22,2 eV și creșterea celui de volum, de la energia de ~6,5 eV. Se confirmă astfel faptul că, cu cât energia fascicolului primar este mai mare, cu atât adâncimea de pătrundere a electronilor în solid este mai mare, informația provenind din volumul materialului analizat.



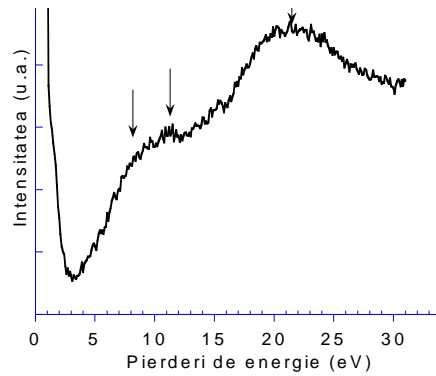
a) 1000 eV



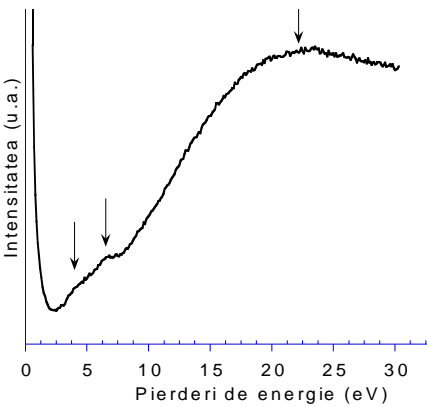
a) 1000 eV



b) 500 eV



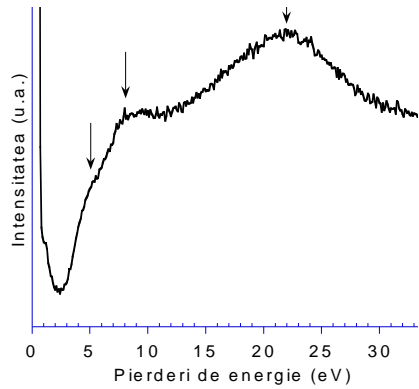
b) 500 eV



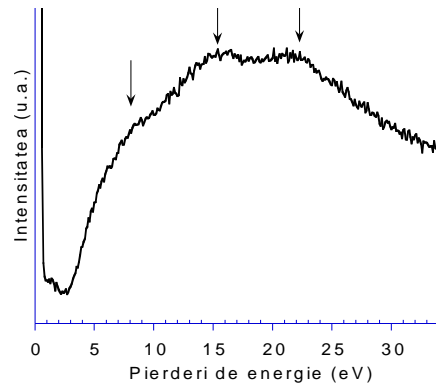
c) 250 eV

Fig.3.30. Spectrele pierderilor de energie într-un substrat de fier acoperit de un strat de contaminare (C, O)

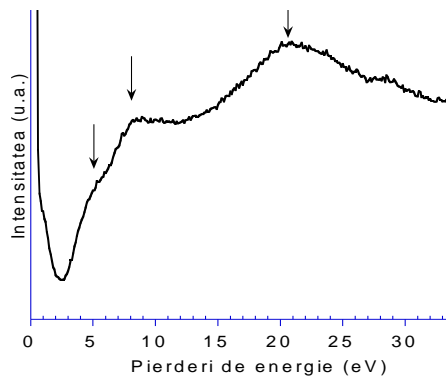
Fig.3.31. Spectrele pierderilor de energie într-un substrat de fier acoperit de un strat de oxihidroxid FeOOH



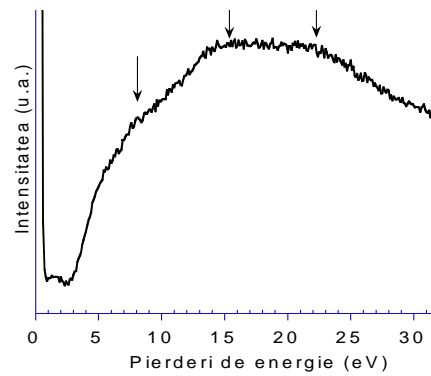
a) 1000 eV



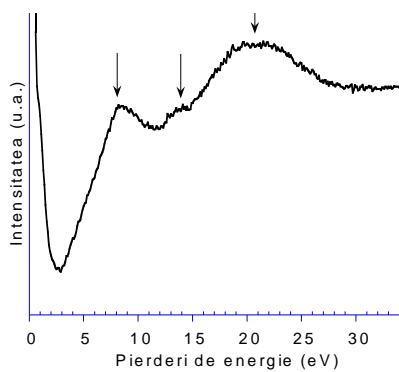
a) 1000 eV



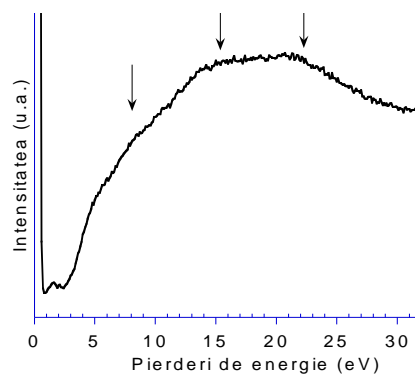
b) 500 eV



b) 500 eV



c) 250 eV



c) 250 eV

Fig.3.32. Spectrele pierderilor de energie într-un substrat de fier acoperit de un strat de oxid  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Fig.3.33. Spectrele pierderilor de energie într-un substrat de Fe

3.2.- Operații și cercetări preliminare efectuate asupra 93  
 probelor din oțel în vederea nitrurării în laborator

În spectrele EELS înregistrate la energia fascicolului incident de 1000 eV pe suprafața epruvetelor marcate A-D (tab.3.11), prin săgeți sunt indicați plasmonii prezenți (fig.3.30.a-fig.3.33.a), iar pozițiile acestor plasmoni sunt înscrise în tab.3.12.

Tab.3.12.

Poziția plasmonilor caracteristici diferitelor suprafețe (energia fascicolului incident 1000 eV)

Suprafața analizată	Energie plasmon (eV)	Tipul plasmonului
C, O	4	de suprafață
	6,5	de volum
	22,2	de suprafață
FeOOH	8	de volum
	22,2	de suprafață
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5	de suprafață
	8	de volum
	22,2	de suprafață
Fe	8	de volum
	15,37	de interfață
	22,2	de suprafață

În tab.3.13 sunt înscrise valori ale pozițiilor plasmonilor înregistrați pe o epruvetă din fier, conform referințelor [117]-[122]. În cazul carbonului, plasmonul de volum se găsește la energia de 5 eV, iar cel de suprafață la 25 eV [123].

Pozițiile plasmonilor fierului, conform [117]-[122]

Tab.3.13.

Tipul plasmonului	Poziția (eV)	Energia fascicolului incident (eV)	Referința bibliografică
de suprafață	9,0	1500	[117]
	8,5	200	[117]
	5,0	300; 500; 1000	[118], [119]
	5,2	-	[120]
	7,7	250; 500; 1000	[121]
	8,0	170; 1000	[122]
de volum	16,7	1500	[117]
	15,0	300; 500; 1000	[118], [119]
	16,3	-	[120]
	15,2	250; 500; 1000	[121]
	15,0	170; 1000	[122]
de suprafață	23,0	1500	[117]
	23,0	300; 500; 1000	[118], [119]
	22,6	-	[120]
	22,8	250; 500; 1000	[121]
	22,8	170; 1000	[122]

De asemenea, din spectrele EELS s-a determinat valoarea benzii interzise (gap), utilizând metoda propusă de Jardin și Robert ce constă în măsurarea pe scara pierderilor de energie a segmentului determinat de tangentele duse la curba picului zero (picul elastic) și respectiv la curba primei excitații de interbandă [124]. În

fig.3.34 și fig.3.35 sunt precizate valorile gap-ului pentru epruveta din oțel 42CrMo4 curățită (compusă, în special, din fier), precum și pentru o epruvetă din aceeași marcă de oțel, acoperită cu un strat de oxid  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

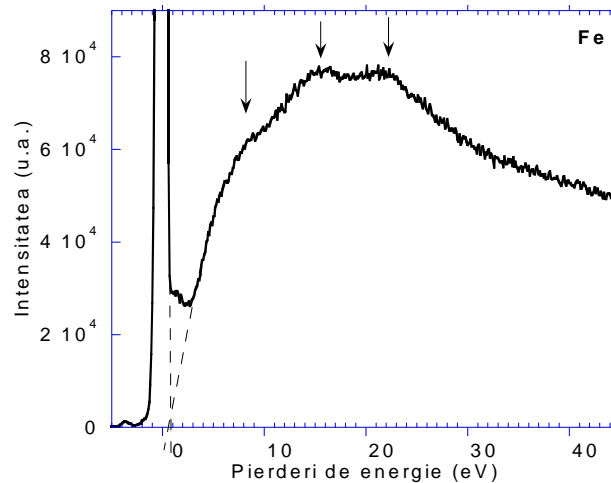


Fig.3.34. Determinarea valorii benzii interzise (gap-ului) din spectrul EELS înregistrat pe epruveta din oțel 42CrMo4 curățită (Fe)

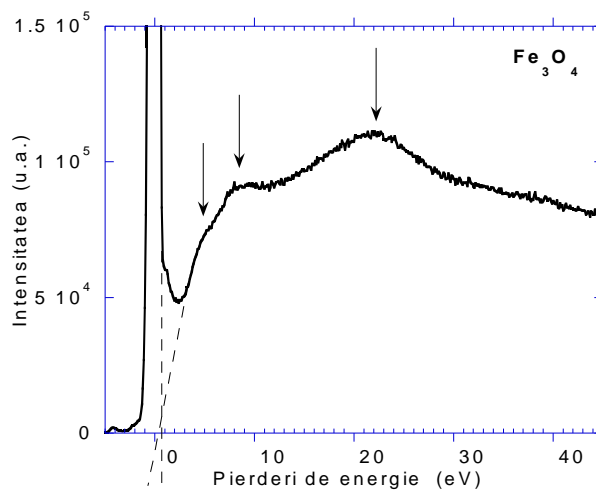


Fig.3.35. Determinarea valorii benzii interzise (gap-ului) din spectrul EELS înregistrat pe epruveta din oțel 42CrMo4 acoperită cu un strat de oxid  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

În cazul spectrului înregistrat pe suprafața epruvetei din fier curățită, valoarea gap-ului este mai mică de 1 eV (fig.3.34). Această valoare este specifică metalelor [125]. Pentru substratul de fier acoperit cu un strat de oxid  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , valoarea obținută este  $\sim 0,2$  eV (fig.3.35). Conform lucrărilor [125] și [126], oxidul  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  are valoarea benzii interzise egală cu 2,34 eV, iar oxidul  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  are banda

interzisă de 0,2 eV. Comparând valoarea obținută experimental (fig.3.35) cu aceste valori, se confirmă prezența magnetitei ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) pe suprafața epruvetei analizate.

Această metodă de determinare a mărimii benzii interzise este precisă și folosită în cazul unor materiale diverse precum  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [124] sau GaAs [127].

### **3.3. Experimentări și cercetări de laborator privind nitrurarea oțelului 42CrMo4**

#### **3.3.1 Stadiul actual al cercetărilor privind nitrurarea oțelurilor în plasmă de azot**

Plasma necesară tratamentului termochimic de nitrurare ionică poate fi susținută de un gaz format din azot ( $\text{N}_2$ ) [11], dintr-un amestec  $\text{N}_2+\text{H}_2$  [20] ori din amoniac disociat ( $\text{NH}_3$ ) [14], dar în absența hidrogenului din amestecul nitrurant, este greu a se realiza difuzia unei cantități importante de azot în oțeluri [10].

M.K. Sharma [11] a realizat nitrurări în plasmă de  $\text{N}_2$ , respectiv în amestec de  $\text{N}_2+\text{H}_2$ , la temperatura de  $540^\circ\text{C}$ , a unor epruvete din oțel inoxidabil marca 304. Nitrurarea în plasmă  $\text{N}_2$  a fost realizată la o presiune de  $2\cdot 10^3$  Pa, timp de 4h și diferite frecvențe de descărcare (50, 100 și 200 Hz), iar nitrurarea în amestec de  $\text{N}_2+\text{H}_2$  s-a realizat timp de 2h, cu o tensiune de 700 V. Analiza XRD nu a evidențiat prezența pe suprafața epruvetei nitrurate în plasmă de azot, a nitrurilor de fier ci doar a nitrurii CrN și oxidului  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , în timp ce, pe suprafața epruvetei nitrurate în plasmă de  $\text{N}_2+\text{H}_2$  s-au format nitruri de fier de tipul  $\text{Fe}_3\text{N}$ ,  $\text{Fe}_4\text{N}$  precum și CrN. De asemenea, nitrurarea în plasmă de  $\text{N}_2$  nu a condus la o creștere semnificativă a microdurității superficiale, însă la nitrurarea în plasmă de  $\text{N}_2+\text{H}_2$  microduritatea a crescut de 4 ori față de cea a miezului [11]. Autorul acestei lucrări explică diferențele între valorile rezultatelor obținute prin prezența unui strat de oxid nativ de crom pe suprafața epruvetelor din oțel inoxidabil, care împiedică difuzia atomilor de azot în masa oțelului. Prezența hidrogenului în gazul de nitrurare contribuie la eliminarea acestui strat superficial de oxid, îmbunătățind difuziunea atomilor de azot [11].

Concluzii similare sunt formulate și de cercetătorul N. Bellakhal care a efectuat nitrurări în plasmă de  $\text{N}_2$  cu o sursă radio-frecvență RF, a unor epruvete din oțel inoxidabil marca 304 [12].

De asemenea, L. Marlot a publicat un amplu studiu asupra mecanismului nitrurării oțelului slab aliat 35MV7 în plasmă de  $\text{N}_2$ , de  $\text{N}_2+\text{H}_2$ , respectiv de  $\text{NH}_3$  [3]. Autorul a ales drept parametri variabili ai procesului de nitrurare, atât temperatura cât și durata de tratament. În urma analizei XRD și a determinării microdurității, L. Marlot a observat influența hidrogenului asupra adâncimii de difuziune a azotului prin varierea conținutului amestecului nitrurant, la o temperatură de tratament de  $380^\circ\text{C}$ , timp de 4 h. La nitrurarea într-o atmosferă fără hidrogen, difuzia azotului se realizează foarte puțin rezultând o creștere nesemnificativă a durității. Adăosul a doar 10%  $\text{H}_2$  în atmosfera de nitrurare favorizează difuziunea azotului pe o adâncime de  $\sim 200$   $\mu\text{m}$  [3]. De asemenea, prin microanaliza electronică s-a observat prezența pe suprafața epruvetei nitrurate în plasmă de azot a unui strat fin de oxid, fără nitruri. Pelicula de oxid a fost însă îndepărtată prin pulverizare (sputtering) la nitrurarea în plasmă de  $\text{N}_2+\text{H}_2$ , permițând astfel adsorbția azotului și formarea nitrurilor de fier. În plus, s-a constatat că hidrogenul produce o decarburare în timpul

nitrurării în plasmă a oțelurilor cu eliberarea unei cantități mari de elemente de aliene, inițial legate în carburi, care sunt apoi susceptibile a precipita sub formă de nitruri [3]. Densitatea atomilor de azot este, de asemenea, sensibil mărită de prezența hidrogenului în plasmă, ceea ce mărește reactivitatea plasmei [3].

Astfel este unanim acceptat că prezența atomilor de hidrogen în atmosfera de nitrurare conduce la dezoxidarea suprafeței [3, 12, 13, 16, 26, 36].

Într-o plasmă de azot speciile reactive sunt:  $N^+_{2}$ ,  $N_2$ ,  $NH$ ,  $H$ ,  $N$  și  $N^+$  [16]. Rezultatele spectroscopice obținute de Rusnak și Vlcek [114] arată o creștere a numărului de atomi de azot și ioni  $N^+$  în comparație cu cel al moleculelor de  $N_2$  sau al ionilor  $N^+_{2}$  în vecinătatea catodului, aceștia reprezentând speciile care interacționează cel mai mult cu suprafața substratului într-o descărcare în plasmă [114, 115].

A. Leyland a arătat că mărimea lungimii căderii catodice determinată experimental este apropiată de cea estimată conform legii Child-Langmur, dacă se presupune că speciile de  $N^+$  sunt dominante față de speciile  $N^+_{2}$  [115].

Din studiile și cercetările amintite mai sus reiese rolul foarte important al hidrogenului în timpul tratamentului termochimic de nitrurare în plasmă.

### 3.3.2 Parametrii tehnologici ai tratamentului de nitrurare în laborator

Nitrurarea epruvetelor din oțel s-a realizat în incinta de tratament a instalației de laborator prezentată în subcapitolul 2.2.1 cu ajutorul sursei de plasmă de azot descrisă în paragraful 2.2.1.3.2. Epruvetele a fost încălzite până la temperatura de nitrurare cu ajutorul unui filament de wolfram înglobat în suportul manipulatorului. Presiunea azotului admis în incintă dintr-o butelie a fost menținută la valoarea de  $\sim 10^{-3}$  Pa pe toată durata tratamentului.

Valorile parametrilor regimului de nitrurare sunt înscrise în tab.3.14.

Parametrii regimului de nitrurare în laborator

Tab.3.14.

Durata	Temperatura
45 min.	360°C
1 h	
2 h	

Epruvetele astfel nitrurate au fost caracterizate cu ajutorul spectroscopiei de fotoelectroni XPS și prin măsurători electrice.

### 3.3.3 Rezultate obținute cu ajutorul spectroscopiei XPS

Analiza calitativă și cantitativă a spectrelor de fotoelectroni XPS ce au fost înregistrate pe suprafața epruvetelor nitrurate s-a realizat în scopul determinării influenței duratei de tratament asupra compoziției chimice rezultate în condiții de laborator într-o plasmă de azot.

#### 3.3.3.1 Analiza cantitativă a spectrului de fotoelectroni $N_{1s}$

Spectrul XPS al fotoelectronilor  $N_{1s}$  înregistrat pe suprafața epruvetei



### 3.3.- Experimentări și cercetări de laborator privind nitrurarea oțelului 42CrMo4. 97

nitrurate în laborator timp de 2 ore, comparativ cu cel înregistrat înainte de nitrurare este prezentat în fig.3.36. Din această figură se poate observa că înainte de nitrurare, există o mică cantitate de azot, prezentă în spectru la energia de legătură de  $\sim 397$  eV, ce a fost probabil adsorbită pe suprafața epruvetei din atmosferă. După nitrurare, intensitatea picului  $N_{1s}$  este mărită, indicând faptul că a avut loc transferul azotului din plasmă pe suprafața epruvetei.

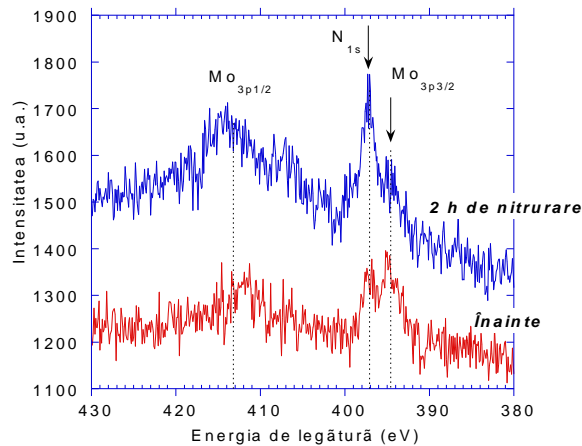


Fig.3.36. Spectrul de fotoelectroni  $N_{1s}$ , înainte și după nitrurarea în laborator timp de 2 h

Pe axa energiilor de legătură picul molibdenului ( $Mo_{3p3/2}$ ) se situează în vecinătatea picului azotului, apărând ca și contribuții ale aceluiași pic (fig.3.36). După descompunere, contribuția molibdenului de la energia de legătură de 394,3 eV, nu a mai fost luată în considerare în calculele efectuate deoarece acesta provine probabil din materialul suportului port-epruvetei și nu din epruvetă.

Variația intensității spectrului de fotoelectroni  $N_{1s}$  în funcție de timpul de nitrurare este prezentată în fig.3.37, iar valorile raportului intensităților  $I_N/I_{Fe}$  înainte și după nitrurare timp de 45 min., 1oră și respectiv 2 ore sunt înscrise în tab.3.15.

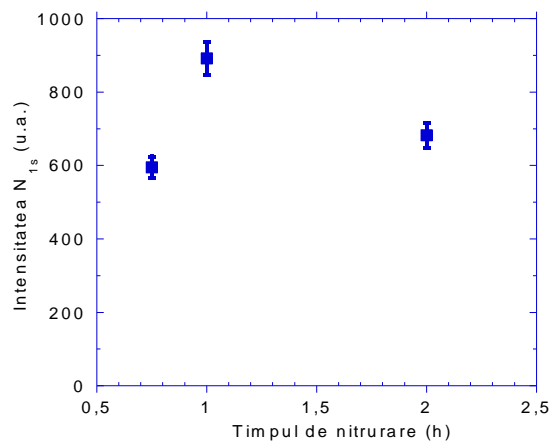


Fig.3.37. Variația intensității spectrului de fotoelectroni  $N_{1s}$  în funcție de timpul de nitrurare

După nitrurarea timp de 1h intensitatea spectrului de fotoelectroni  $N_{1s}$  este mai mare în comparație cu cea înregistrată pe epruveta nitrurată timp de 2 ore. Această variație este legată probabil de cantitatea de oxigen prezentă după nitrurare, exprimată prin raportul intensităților oxigenului și fierului ( $I_{O}/I_{Fe}$ ) înscris în tab.3.15. Astfel, din cantitatea totală de azot prezentă după nitrurare, o parte este legată de oxigen și nu de fier.

Tab.3.15.

Raportul intensităților experimentale, înainte și după nitrurarea în laborator

Timpul de nitrurare	Înainte de nitrurare		După nitrurare	
	$I_{O}/I_{Fe}$	$I_{N}/I_{Fe}$	$I_{O}/I_{Fe}$	$I_{N}/I_{Fe}$
45 min.	0,045	0,012	0,02	0,013
1 h	0,03	0,01	0,11	0,02
2 h	0,028	0,003	0,05	0,017

Descompunerea spectrului de fotoelectroni  $N_{1s}$  este prezentată în fig. 3.38, iar caracteristicile contribuțiilor sale, comparativ cu cele publicate în lucrările [74] și [128] sunt înscrise în tab.3.16.

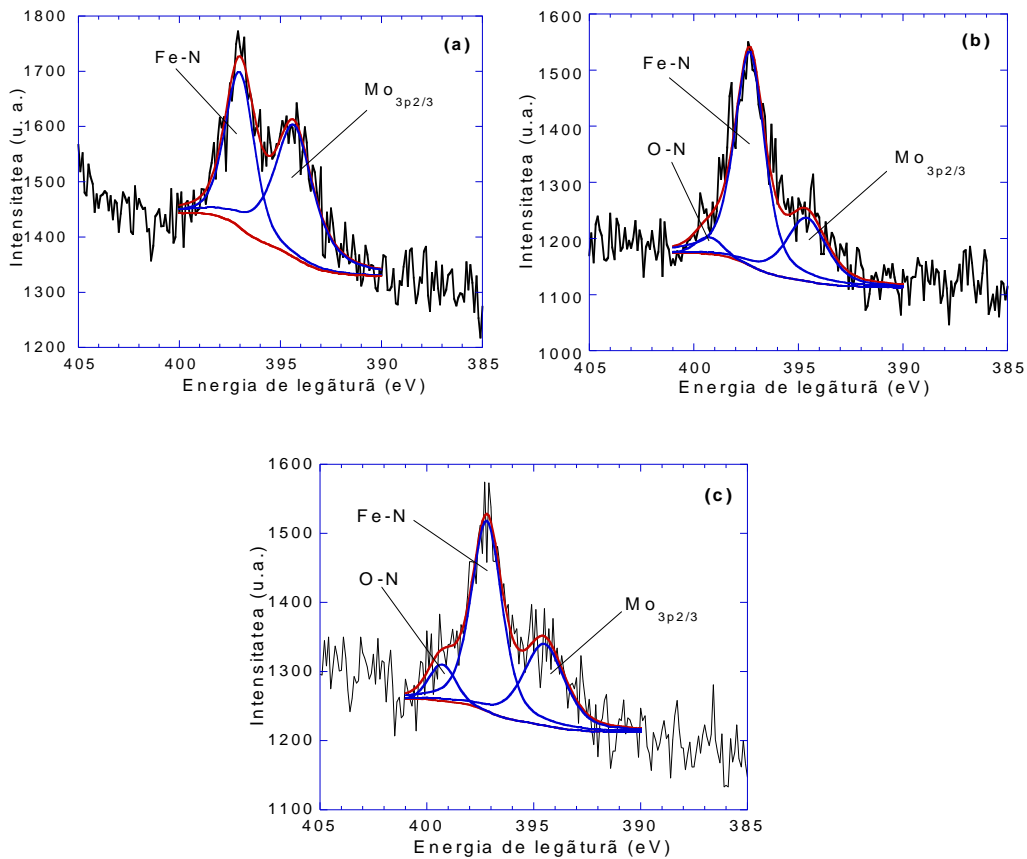


Fig.3.38. Descompunerea spectrului de fotoelectroni  $N_{1s}$  înregistrat după nitrurarea în laborator timp de 45 minute (a), 1 oră (b), respectiv 2 ore (c)

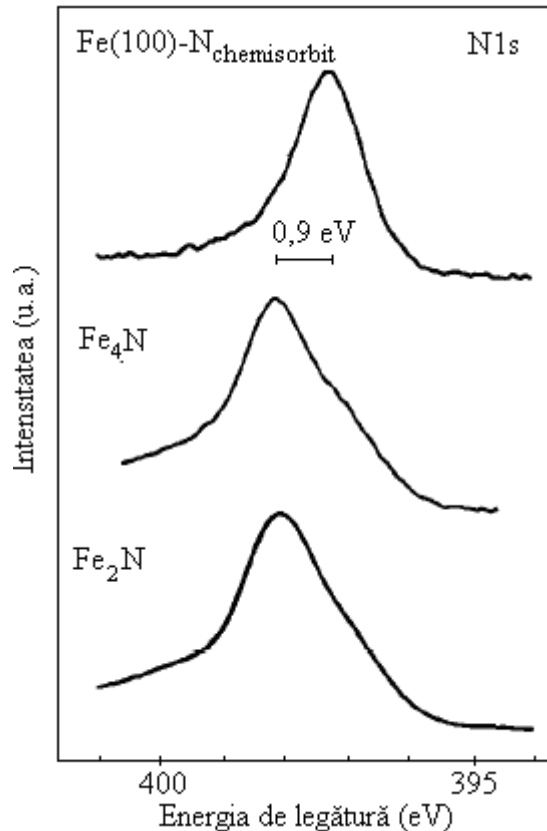
Caracteristicile contribuțiilor picului  $N_{1s}$ 

Tab.3.16.

Contribuție	Energia de legătură (eV), conform:	
	referințelor [74] și [128]	determinărilor experimentale
N-Fe	397,5 - 398,1 eV	397,3 eV (FWHM= 1,7 eV, L/G=50%)
N-O	399,5 - 399,9eV	399,28 eV (FWHM= 1,45eV, L/G=0%)

Conform spectrului XPS al fotoelectronilor  $N_{1s}$  pentru cele trei regimuri de nitrurare alese, azotul a format 2 tipuri de contribuții, și anume: Fe-N și N-O (fig.3.38.a-fig.3.38c).

W. Dieckmann a obținut pentru valoarea energiei de legătură a picului  $N_{1s}$ , corespunzător azotului chemisorbit pe suprafața unui substrat de fier monocristalin, valoarea de 397,2 eV, iar pentru nitrurile de fier  $Fe_4N$  și  $Fe_2N$ , valoarea de 398,1 eV (fig.3.39). Astfel există o diferență de 0,9 eV între energiile de legătură ale acestor două contribuții ale azotului [128].

Fig.3.39. Spectrul de fotoelectroni  $N_{1s}$  determinat pe diferite suprafețe [128]

Valoarea energiei de legătură a contribuției Fe-N determinată experimental și înscrisă în tab.3.16, este apropiată de cea găsită de W. Dieckmann în cazul azotului chemisorbit [128].

### 3.3.3.2 Modelarea intensităților XPS provenite de la un strat infinit de nitruri

Utilizând un model matematic similar cu cel descris în paragraful 3.2.4.3 sau în paragraful 3.2.5.4, s-au calculat valorile raportului intensităților azotului și fierului ( $I_N/I_{Fe}$ ) în funcție de numărul de monostraturi de nitruri formate în timpul nitrurării timp de 2 ore. În funcție de tipul de nitruri luat în considerare ( $Fe_4N$ ,  $Fe_3N$  sau  $Fe_2N$ ), în model s-a considerat următoarea repartizare a elementelor:  $\theta\%$  atomice de azot și  $(1-\theta)\%$  atomice de fier. Reprezentarea schematică a suprafeței astfel considerate este ilustrată în fig.3.40.

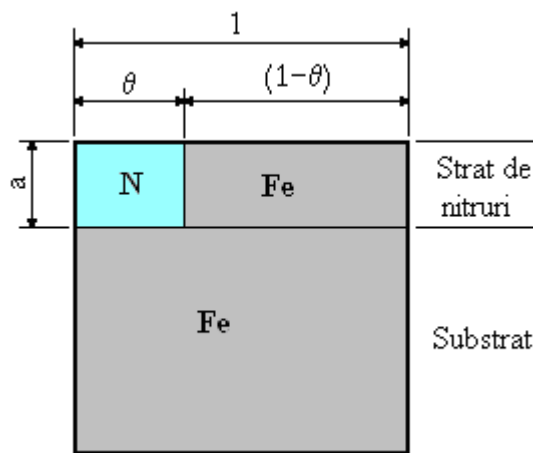


Fig.3.40. Reprezentare schematică a suprafeței epruvetei după nitrurare

Valorile gradelor de repartizare a elementelor fier și azot, pentru diferite tipuri de nitruri sunt înscrise în tab.3.17.

Repartizarea azotului și fierului în stratul de nitruri

Tab.3.17.

Nitrură	%atomice de N ( $\theta$ )	%atomice de Fe ( $1-\theta$ )
<b>Fe<sub>4</sub>N</b>	0,2	0,8
<b>Fe<sub>3</sub>N</b>	0,25	0,75
<b>Fe<sub>2</sub>N</b>	0,33	0,66

Relația de calcul a intensității spectrului de fotoelectroni  $N_{1s}$  este:

$$I_N = \theta \cdot i_N \cdot \frac{1 - a_{N/Fe-N}^a}{1 - a_{N/Fe-N}} \quad (3.16)$$

iar pentru calculul intensității fierului ( $I_{Fe}$ ) se ține cont atât de contribuția nitrurii, cât și de cea a substratului, prin relația:

$$I_{Fe} = I_{Fe}^\infty \cdot a_{Fe/Fe-N}^a + (1 - \theta) \cdot i_{Fe} \frac{1 - a_{Fe/Fe}^a}{1 - a_{Fe/Fe}} \quad (3.17)$$

### 3.3.- Experimentări și cercetări de laborator privind nitrurarea oțelului 42CrMo4. 101

unde  $a$  reprezintă numărul de monostraturi atomice de nitrură ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $\text{Fe}_3\text{N}$  sau  $\text{Fe}_2\text{N}$ ), care acoperă substratul de fier. Semnificațiile celorlalți parametri din relațiile (3.18) și (3.19) au fost prezentate anterior în paragraful 3.2.5.4.

Pentru calculul factorilor de atenuare,  $\alpha$ , s-a considerat că fotoelectronii care traversează stratul de nitruri sunt atenuați doar de atomii de fier ce se găsesc în proporție mai mare (tab.3.17).

Valorile numerice ale parametrilor ce intervin în formulele de calcul ale intensităților azotului și fierului sunt înscrise în tab.3.18.

Valorile parametrilor utilizați pentru calculul intensităților $I_N$ și $I_{Fe}$		Tab.3.18.
Parametru	Valoare	
$\sigma_N$	1,77	
$\sigma_{Fe}$	10,54	
$\alpha_{N/N}$	0,77	
$\alpha_{Fe/Fe}$	0,78	
$d_N$	0,63 nm	
$d_{Fe}$	0,286 nm	
$\lambda_{N/N}$	2,40 nm	
$\lambda_{Fe/Fe}$	1,20 nm	

Formulele matematice utilizate pentru calculul raportului intensităților de fotoelectroni ale azotului și fierului ( $I_N/I_{Fe}$ ) sunt:

$$\left(\frac{I_N}{I_{Fe}}\right)_{\text{Fe}_4\text{N}} = \frac{0,095 (1 - 0,77^a)}{4,54 \cdot 0,78^a + 3,63 (1 - 0,78^a)} \quad (3.18)$$

$$\left(\frac{I_N}{I_{Fe}}\right)_{\text{Fe}_3\text{N}} = \frac{0,1195 (1 - 0,77^a)}{4,54 \cdot 0,78^a + 3,4 (1 - 0,78^a)} \quad (3.19)$$

$$\left(\frac{I_N}{I_{Fe}}\right)_{\text{Fe}_2\text{N}} = \frac{0,157 (1 - 0,77^a)}{4,54 \cdot 0,78^a + 3 (1 - 0,78^a)} \quad (3.20)$$

iar variația acestor rapoarte în funcție de numărul de monostraturi de nitruri,  $a$ , este reprezentată în fig.3.41.

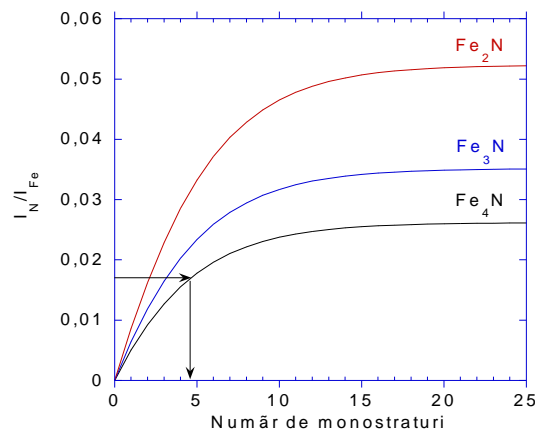


Fig.3.41. Variația raportului  $I_N/I_{Fe}$  în funcție de numărul de monostraturi de nitruri

În cazul în care nitrurarea s-a realizat în condiții care au permis formarea nitrurii  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N și ținând cont de valoarea raportului experimental  $I_N/I_{Fe} = 0,017$ , rezultă că după nitrurarea timp de 2 ore în condiții de laborator, s-au format 4 monostraturi atomice de nitrură (fig.3.41).

În modelul prezentat mai sus nu s-a ținut cont de cantitatea de oxigen existentă pe suprafața epruvetelor înainte de experimentările de nitrurare, reprezentată prin valorile rapoartelor  $I_O/I_{Fe}$  înscrise în tab.3.15.

### 3.3.3.3 Determinarea grosimii stratului nitrurat în laborator

Conform rezultatelor analizei chimice XPS, după nitrurarea în condiții de laborator timp de 2 ore, pe suprafața epruvetelor se găsește pe lângă azot și o cantitate relativ mare de oxigen (tab.3.15). Pentru modelarea unei astfel de suprafețe, în modelul conceput s-a ținut cont și de prezența oxidului (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) și s-a considerat că numărul de monostraturi de oxid este egal cu cel de nitruri (fig.3.42).

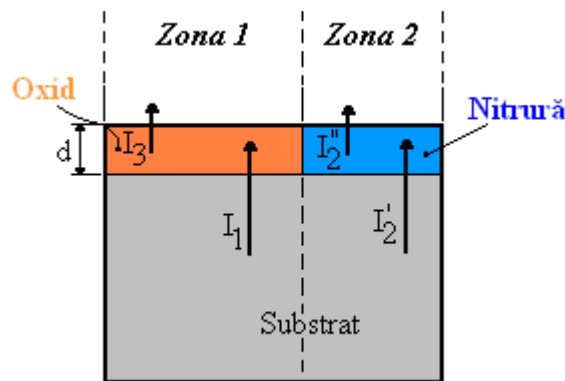


Fig.3.42. Reprezentare schematică a suprafeței epruvetei din oțel după nitrurarea în laborator timp de 2 h

Intensitatea totală a fierului ( $I_{Fe-total}$ ) s-a calculat cu relația:

$$I_{Fe-total} = I_1 + I_2' + I_2'' + I_3 \quad (3.21)$$

și este formată din următoarele intensități reprezentate în schema din fig.3.42:

$I_1$  - intensitatea provenită de la un substrat infinit de fier acoperit cu  $d$  monostraturi de oxid;

$I_2'$  - intensitatea provenită de la un substrat infinit de fier acoperit cu  $d$  monostraturi de nitrură;

$I_2''$  - intensitatea provenită de la atomii de fier din stratul de nitruri;

$I_3$  - intensitatea provenită de la atomii de fier din stratul de oxid.

Determinând numărul de monostraturi de oxid,  $d$  (zona 1, fig.3.42) rezultă și numărul de monostraturi de nitrură (zona 2, fig.3.42).

În zona 1, fig.3.42, pentru un substrat de fier acoperit pe toată suprafața sa ( $\theta=1$ ) cu un strat de oxid, intensitățile oxigenului ( $I_O$ ) și fierului ( $I_{Fe}$ ) se pot calcula cu relațiile:

### 3.3.- Experimentări și cercetări de laborator privind nitrurarea oțelului 42CrMo4. 103

$$I_O = 0,57 \cdot i_O \cdot \frac{1 - a_{O/O}^n}{1 - a_{O/O}} \quad (3.22)$$

pentru calculul intensității fierului luându-se în considerare doar contribuția aferentă stratului de oxid, fără contribuția substratului, respectiv:

$$I_{Fe} = I_3 = 0,43 \cdot i_{Fe} \cdot \frac{1 - a_{Fe/O}^n}{1 - a_{Fe/O}} \quad (3.23)$$

Raportul intensităților  $I_O/I_{Fe}$  este:

$$\frac{I_O}{I_{Fe}} = \frac{0,295 (1 - 0,72^n)}{(1 - 0,67^n)} \quad (3.24)$$

iar variația acestui raport în funcție de numărul de monostraturi de oxid este reprezentată în fig.3.43.

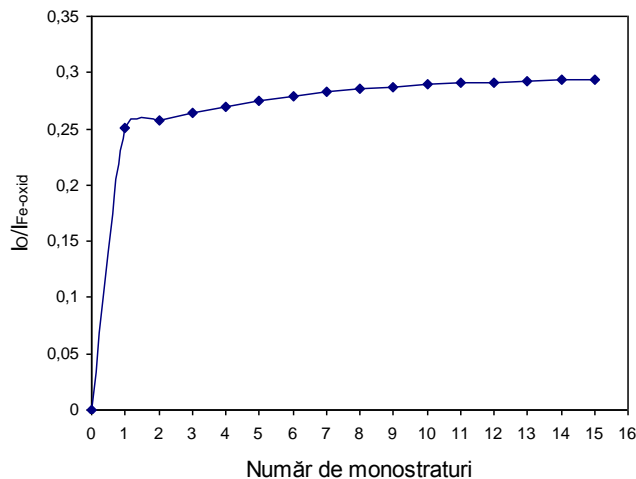


Fig.3.43. Variația raportului  $I_O/I_{Fe}$  în funcție de numărul de monostraturi de oxid, dacă se ține seama doar de contribuția oxidului din picul  $Fe_{2p3/2}$ , înregistrat pe epruveta nitrurată în laborator timp de 2 h

Cunoscând valoarea experimentală a raportului intensităților oxigenului și fierului,  $I_O/I_{Fe} = 0,19$  (unde  $I_O$  reprezintă aria totală a picului  $O_{1s}$ , iar  $I_{Fe}$  cea a contribuției Fe-O din picul  $Fe_{2p3/2}$ ), din fig.3.43, rezultă 1 monostrat de oxid. Astfel, dacă se ține cont doar de contribuția oxidului din totalul picului  $Fe_{2p3/2}$ , rezultă că după nitrurarea în laborator timp de 2 ore pe suprafața epruvetei s-a format un monostrat atomic, alcătuit dintr-un amestec de azot și oxid.

De asemenea, după bombardamentul ionic, înainte de începerea experimentărilor de nitrurare în laborator timp de 2 ore, suprafața epruvetei nu a fost curățată în totalitate de oxid (tab.3.15). Grosimea stratului de oxid nu poate fi însă calculată completând modelul propus în fig.3.42, deoarece în ecuațiile intensităților vor intervenii două necunoscute: numărul de monostraturi atomice de oxid și gradul de acoperire al oxidului ( $\theta$ ). Pentru determinarea gradului de acoperire cu oxid ( $1-\theta$ ), se folosește un model ce reprezintă suprafața reală a epruvetei nitrurate, ilustrat în fig.3.44. Astfel, s-a determinat raportul intensităților

$I_{Fe-oxid}/I_{Fe-nitrură}$  pentru valori ale numărului de monostraturi de oxid de 0, respectiv 1 și 2, ce depinde de o singură necunoscută,  $\theta$  și s-au obținut următoarele valori: pentru 0 monostraturi,  $\theta=2,04$ ; pentru 1 monostrat,  $\theta=1,26$ , iar pentru 2 monostraturi,  $\theta=0,7$ . Primele două valori nu sunt însă corespunzătoare cu realitatea deoarece  $\theta$  ia valori  $\leq 1$ .

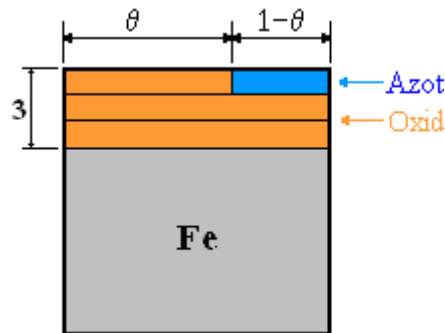


Fig.3.44. Reprezentare schematică a suprafeței reale a epruvetei nitrurate în laborator timp de 2 ore

Relațiile de calcul a intensităților folosite în cazul modelul prezentat în fig.3.44 sunt:

$$I_{Fe-oxid} = 0,57 \left( i_O \cdot \theta + i_O \cdot a + i_O \cdot a^2 \right) \quad (3.25)$$

$$I_{Fe-nitrură} = 0,8 \cdot i_O \cdot (1 - \theta) + i_O \cdot \frac{a_{Fe/Fe}^3}{1 - a_{Fe/Fe}} \quad (3.26)$$

Dacă se compară expresia calculată al raportului  $I_{Fe-oxid}/I_{Fe-nitrură}$  cu valoarea determinată experimental de 0,43 rezultată gradul de acoperire al oxidului fiind egal cu  $\theta=70\%$  din suprafața nitrurată.

### 3.3.4 Determinări electrice

Pentru măsurătorile electrice au fost folosite trei epruvete: una curățită prin bombardament ionic, cea nitrurată timp de 1 oră și cea nitrurată timp de 2 ore. Caracteristicile curent-tensiune (I-V) obținute sunt prezentate în fig.3.45-fig.3.47. Variația curentului în funcție de tensiunea aplicată, în cazul epruvetei curățite prin bombardament cu ioni de argon, este cea a unui conductor ohmic, fig.3.45. Această variație este specifică metalelor, epruveta analizată fiind confecționată din oțel aliat (~97%masice fier).

Pe curba I-V determinată în cazul epruvetelor nitrurate există un palier, corespunzător unei bariere de potențial (fig.3.46 și fig.3.47), ce apare în cazul unei structuri MIM (metal-izolant-metal), lungimea acestuia depinzând de grosimea stratului izolantului.

Pentru valori pozitive ale tensiunii aplicate, bariera de potențial înregistrată în cazul epruvetei nitrurate timp de 1 oră apare în intervalul 0-0,75 V, iar pentru epruveta nitrurată timp de 2 ore, în intervalul 0-2,5 eV.



3.3.- Experimentări și cercetări de laborator privind nitrurarea oțelului 42CrMo4. 105

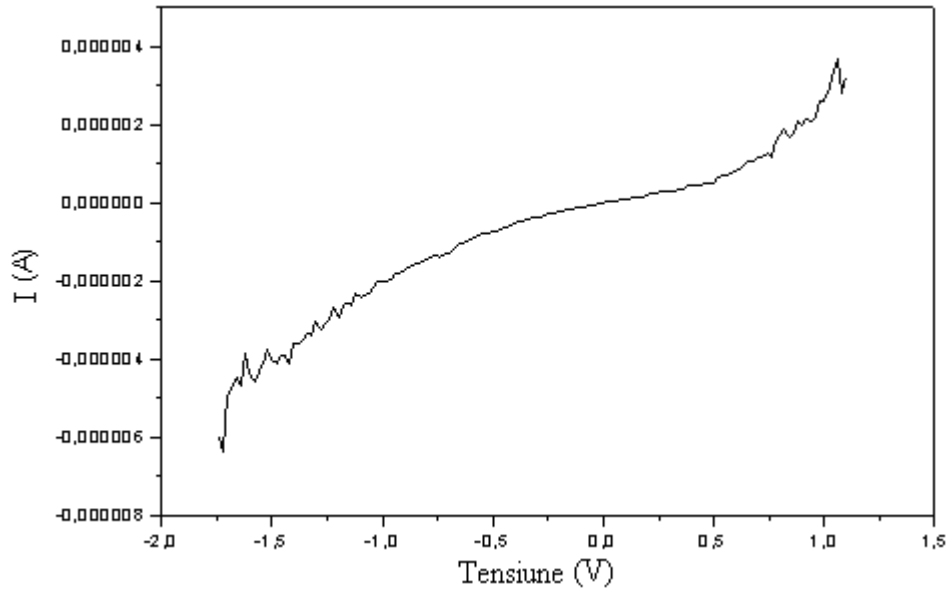


Fig.3.45. Caracteristica tensiune-curent a epruvetei din oțel 42CrMo4 curățită prin bombardament ionic

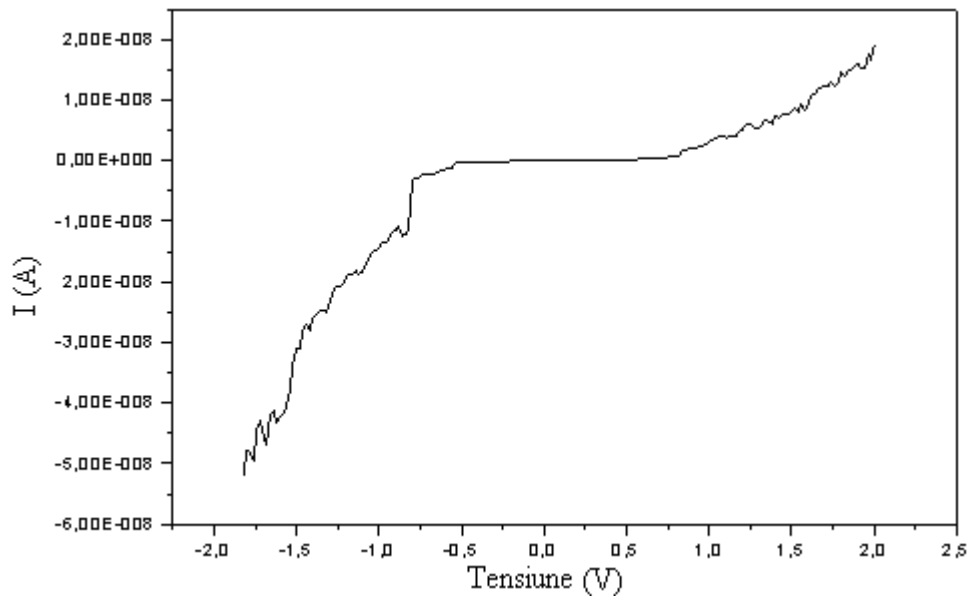


Fig.3.46. Caracteristica tensiune-curent a epruvetei din oțel 42CrMo4 nitrurate în laborator timp de 1 oră

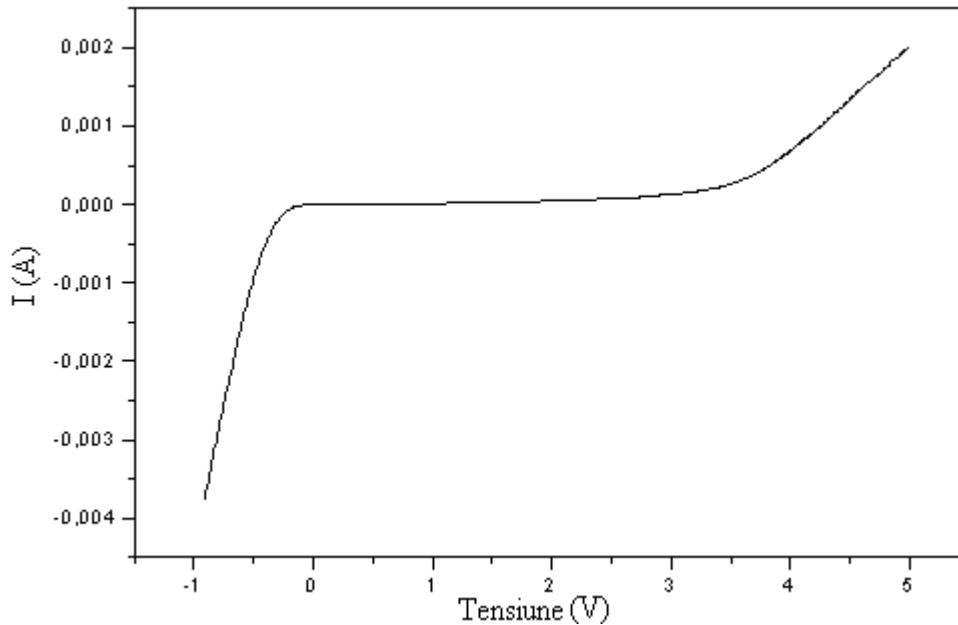


Fig.3.47. Caracteristica tensiune-curent a epruvetei din oțel 42crMo4 nitrurate în laborator timp de 2 ore

Rezultă astfel că efectele tratamentului de nitrurare în condiții de laborator au fost mai intense pentru perioada de timp mai lungă.

### **3.4. Concluzii și contribuții cu privire la studiile și cercetările experimentale efectuate asupra stratului nitrurat în laborator**

Studiile și cercetările efectuate au avut ca obiectiv nitrurarea și analiza straturilor obținute în urma experimentărilor de laborator pe epruvete din marca oțel 42CrMo4.

Îndepărtarea stratului de coroziune format pe suprafața epruvetelor destinate nitrurării în urma expunerii în atmosfera ambiantă, s-a realizat prin bombardament cu ioni neutrii de argon. Utilizând spectroscopia de fotoelectroni XPS, s-au determinat grosimea și compoziția acestui strat nativ în funcție de perioada de bombardament prin compararea intensităților carbonului, oxigenului și fierului obținute experimental cu cele calculate. Formulele de calcul a intensităților au fost stabilite pe baza unui model compus din patru straturi (strat de contaminare cu carbon și oxigen, strat de oxihidroxid, strat de oxid și substrat din fier) ținând seama de coeficientul de atenuare a semnalelor XPS,  $\alpha$ , și de transmisia spectrometrului,  $T$ .

Astfel s-a identificat următoarea structură care acoperă suprafața epruvetelor din oțel 42CrMo4 de la exterior spre interior:

- strat de contaminare cu carbon cu grosimea de 7 monostraturi atomice, reprezentând 2,1 nm (fig.3.12);
- un monostrat intermediar de atomi de carbon și oxihidroxid;
- strat de oxihidroxid  $\gamma$ -FeOOH, cu grosimea de 1 monostrat atomic, respectiv 0,21 nm (fig.3.27);
- strat de oxid  $Fe_3O_4$  cu grosimea de 15 monostraturi atomice, respectiv 6,3 nm (fig.3.27);

Experimentările XPS efectuate după fiecare stadiu de bombardament ionic au fost completate de investigații EELS, ce au permis identificarea naturii oxidului prezent pe suprafața epruvetei pe baza valorii mărimii benzii interzise (gap-ului). Valoarea mărimii benzii interzise de  $\sim 0,2$  eV, determinată din spectrul pierderilor de energie EELS, a confirmat rezultatele obținute cu ajutorul analizei chimice XPS, respectiv prezența magnetitei ( $Fe_3O_4$ ) pe suprafața epruvetei analizate.

Curățirea peliculei de coroziune s-a realizat după bombardamentul ionic timp de 7 ore cu încălzirea epruvetei la  $300^\circ C$ , la o energie a ionilor de argon de 1000 eV ce a indus o densitate de curent în epruvetă de  $3,5 \mu A/cm^2$ .

Nitrurarea în laborator a epruvetelor cu suprafața astfel pregătită s-a efectuat cu ajutorul sursei de plasmă de azot descrisă în paragraful 2.2.1.3.2, cu încălzirea epruvetei la o temperatură de  $360^\circ C$  și durate de tratament de 45 de minute, 1 oră și respectiv 2 ore.

Procedeu de nitrurare aplicat în laborator în incinta de tratament a instalației ultra-vidate descrisă în subcapitolul 2.2.1, se deosebește de nitrurarea ionică prin modul de formare al plasmei și prin faptul că pe epruvetă nu se aplică tensiune. Analiza XPS a pus în evidență formarea unui monostrat atomic de azot după 2 ore de nitrurare condițiile amintite.

Stratul nitrurat în laborator au mai fost caracterizat și prin măsurători electrice ce au constatat în obținerea, în funcție de tensiunea aplicată, a variației curentului ce a traversat structura MIM (metal-izolant-metal) formată.

De asemenea, aceste investigații sunt însoțite de comparații cu rezultate din literatura de specialitate referitoare la oxidarea atmosferică a epruvetelor din material feros (paragraful 3.2.5.1) precum și la nitrurarea oțelurilor în plasmă de azot (subcapitolul 3.3.1).

## **4. Investigații și cercetări industriale privind comportarea oțelului 42CrMo4 tratat termochimic prin nitrurare**

### **4.1. Obiective. Plan de studii și încercări experimentale industriale**

Investigațiile pentru obținerea datelor necesare caracterizării comportării oțelurilor de îmbunătățire tratate termochimic prin nitrurare au urmărit:

- parametri ce caracterizează morfologic zona tratată termochimic prin nitrurare;
- parametri fizico-mecanici definitori ai caracteristicilor de compoziție chimică la nivel microstructural, respectiv de microduritate în stratul nitrurat.

Conform acestor cerințe, programul de studii și cercetări experimentale a cuprins:

- 1) Alegerea caracteristicilor fizico-mecanice și tehnologice supuse studiului și a încercărilor experimentale aferente.
- 2) Determinarea, pentru fiecare încercare experimentală, a dimensiunilor, formei și numărului de epruvete necesare studiului.
- 3) Definitivarea tehnologiei de confecționare a epruvetelor din proba de oțel și marcarea acestora în vederea asigurării posibilității de sistematizare a rezultatelor asupra materialului studiat.
- 4) Realizarea încercărilor experimentale stabilite, urmate de înregistrarea, centralizarea, prelucrarea valorilor obținute și alcătuirea tabloului final de date rezultate în urma încercărilor.
- 5) Interpretarea cantitativă și calitativă a rezultatelor încercărilor efectuate și a corelațiilor între acestea, precum și analiza critică comparativă a rezultatelor experimentărilor cu datele prezentate în literatura de specialitate.
- 6) Enunțarea concluziilor investigațiilor și cercetărilor efectuate asupra comportării oțelurilor de îmbunătățire tratate termochimic prin nitrurare.

### **4.2. Stadiul actual al cercetărilor privind nitrurarea oțelului 42CrMo4 în plasmă de amoniac**

Numeroase lucrări științifice sunt dedicate studiilor și cercetărilor efectuate asupra structurii și proprietăților mecanice și tribologice ale stratului nitrurat ionic al oțelului 42CrMo4. Dintre autorii acestor lucrări amintim pe: M. A. Terres [129, 130], K. Genel [131-133], A. Celik și A. Alsaran [134, 135, 137], respectiv B. Podgorik [139-143]. Rezultatele obținute de aceștia au fost publicate în reviste de specialitate dintre care se amintesc: *Surface and Coatings Technology*, *Materials Science and Engineering A* și *Wear*.

Cercetările realizate de A. Celik și A. Alsaran au fost axate asupra stratului nitrurat ionic al unor oțelurilor de îmbunătățire [134-138]. În trei dintre aceste

4.2. – Stadiul actual al cercetărilor privind niturarea 109  
oțelului 42CrMo4 în plasmă de amoniac

lucrări sunt analizate proprietățile stratului niturat al oțelului 42CrMo4, și anume: rezistența la oboseală (timpul de niturare 1-12 ore, temperatura de tratament 500-600°C, cu varierea amestecului de gaze niturant %H<sub>2</sub>+%N<sub>2</sub>) [134], rezistența la frecare și coroziune [137], precum și grosimea stratului de compuși [135].

De asemenea, echipa slonevă condusă de B. Podgorik a studiat proprietățile tribologice și de rezistență ale stratului de compuși format pe epruvete din marca de oțel 42CrMo4 niturate ionic în condiții de tratament diferite [139-143]. Aceste epruvete au fost comparate din punctul de vedere al rezistenței la frecare și la uzură, precum și al durității [139], sau au fost comparate cu epruvete călite în ulei [139-143], dar și cu epruvete niturate ionic și tratate ulterior prin procedeul PVD (acoperiri de TiN și TiAlN) [141].

Rezultatele referitoare la duritatea superficială, natura fazelor și adâncimea zonei niturate relatate în referințele amintite sunt înscrise în tab.4.1.

Tab.4.1.

Date bibliografice despre stratul niturat în plasmă al oțelului 42CrMo4

Ref.	Regimul de niturare în plasmă	Duritatea superficială (HV)	Faze în stratul de compuși	Adâncimea stratului		
				de compuși (μm)	de difuziune (mm)	
[129]	520°C/30h 80%H <sub>2</sub> +20%N <sub>2</sub>	713-775	γ' + ε	3-5	0,34	
[130]	500°C/10h 80%H <sub>2</sub> +20%N <sub>2</sub>	900-980	γ' + ε	5-6	-	
	550°C/10h 80%H <sub>2</sub> +20%N <sub>2</sub>	600-650	γ' + ε	12-14	-	
	600°C/10h 80%H <sub>2</sub> +20%N <sub>2</sub>	460-510	γ' + ε	2-3	-	
[133]	475°C/1h 70%H <sub>2</sub> +30%N <sub>2</sub>	660-710	γ' - (Fe,Cr) <sub>4</sub> N	-	0,12	
	475°C/3h 70%H <sub>2</sub> +30%N <sub>2</sub>			-	0,21	
	475°C/8h 70%H <sub>2</sub> +30%N <sub>2</sub>			-	0,26	
	475°C/16h 70%H <sub>2</sub> +30%N <sub>2</sub>			6	0,35	
[135]	500°C 50%H <sub>2</sub> +50%N <sub>2</sub>	1h	750-820	γ'	1-2	0,2-0,25
		4h	850-900		3-4	-
		10h	900-980		5-6	-
	550°C 50%H <sub>2</sub> +50%N <sub>2</sub>	1h	720-770	γ'	5-6	-
		4h	640-700		6-8	-
		10h	600-650		12-14	-
	600°C 50%H <sub>2</sub> +50%N <sub>2</sub>	1h	610-650	γ'	3-4	-
		4h	540-600		8-10	-
		10h	460-510		2-3	0,48-0,550
[139]	540°C/28h 75%H <sub>2</sub> +25%N <sub>2</sub>	935	γ'	4-5	0,55	
	540°C/17h 99,4%H <sub>2</sub> +0,6%N <sub>2</sub>	705	fără	-	0,3	

Pe baza rezultatelor înscrise în tab.4.1 se observă că atât structura, cât și grosimea stratului niturat ionic al oțelului 42CrMo4, depinde de condițiile de tratament aplicate, respectiv de temperatura, durata și amestecul de gaze utilizat.

### 4.3. Operații preliminare efectuate asupra probelor din oțel în vederea nitrurării industriale

#### 4.3.1 Materialul cercetat

Eșantioanele necesare experimentărilor de nitrurare industrială au fost confecționate din 3 probe din oțel, având următoarele dimensiuni: Proba 1,  $\phi$  21x10mm, iar Proba 2 și Proba 3,  $\phi$  25x10mm (fig.4.1).



Fig.4.1. Probele  $\phi$ 21x10 mm și  $\phi$ 25x10 mm din oțel utilizate pentru confecționarea eșantioanelor în vederea nitrurării industriale

Confirmarea mărcii de oțel supuse studiului, s-a efectuat prin analiza compoziției chimice cu ajutorul unui spectrometru cu emisie optică marca BAIRD DV-6. Compoziția chimică rezultată pentru cele 3 probe, comparativ cu cea prescrisă pentru oțelului 42CrMo4 precum și pentru oțelul 41Cr4 prin standardul de marcă SR EN 10083-1:1995 [60], este înscrisă în tab.4.2.

Compoziția chimică a probelor din oțel

Tab.4.2.

Compoziția chimică (%), conform:	Element							Alte elemente
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	
Determinărilor de laborator, <b>Proba 1</b>	0,43	0,33	0,78	0,02	0,02	1,02	0,17	Al=0,02 Ni=0,11 Cu=0,1
Determinărilor de laborator, <b>Proba 2</b>	0,42	0,27	0,63	0,016	0,012	1,04	0,03	Al=0,023 Ni=0,22 Cu=0,15
Determinărilor de laborator, <b>Proba 3</b>	0,43	0,28	0,65	0,017	0,012	1,06	0,04	Al=0,016 Ni=0,22 Cu=0,15
Standard de marcă oțel <b>42CrMo4</b> [60]	0,38- 0,45	Max. 0,40	0,60- 0,90	Max. 0,035	Max. 0,035	0,90- 1,20	0,15- 0,30	-
Standard de marcă oțel <b>41Cr4</b> [60]	0,38- 0,45	Max. 0,40	0,60- 0,90	Max. 0,035	Max. 0,035	0,90- 1,20	-	-

Încadrarea rezultatelor determinărilor de laborator în intervalele compoziției chimice procentuale prescrise, confirmă următoarele: Proba 1 supusă investigațiilor

experimentale este din oțel marca 42CrMo4, iar Probele 2 și 3 sunt din marca de oțel 41Cr4. Așa cum se poate observa din datele înscrise în tab.4.2, diferența dintre cele două mărci de oțel constă în conținutul de Mo.

### 4.3.2 Tratamente termice prealabile nitrurării și confecționarea epruvetelor

După aplicarea tratamentului termic de *normalizare* cu menținere timp de 45 minute la temperatura de 860°C și răcire în aer, din cele 3 probe au fost prelevate eșantioane prin tăiere după schema prezentată în fig.4.2.

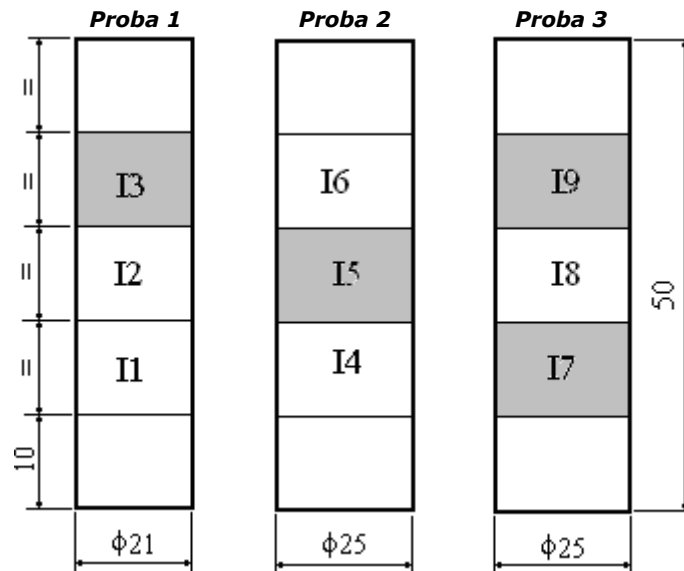


Fig.4.2. Schema de prelevare a eșantioanelor din probe

Marcarea eșantioanelor s-a făcut în funcție de regimul de nitrurare aplicat ulterior, conform identificatorilor înscrși în tab.4.3.

Marcarea eșantioanelor necesare experimentărilor industriale Tab.4.3.

Proba/ Regimul de nitrurare	Proba 1	Proba 2	Proba 3
500°C/6 h	I1	I4	<b>I7</b>
530°C/10 h	I2	<b>I5</b>	I8
560°C/14 h	<b>I3</b>	I6	<b>I9</b>

În prealabil, cele 9 eșantioane (marcate I1-I9) destinate tratamentului de nitrurare industrială, au fost supuse unui tratament de *îmbunătățire*, respectiv, călire urmată de o revenire înaltă. Drept parametrii tehnologici ai tratamentului de *călire* s-au stabilit:

112 Investigații și cercetări industriale privind comportarea oțelului 42CrMo4 în plasmă de amoniac - 4

- temperatura de încălzire: 850°C;
- timpul de menținere: 30 min;
- mediul de răcire: apa,

iar ca parametrii tehnologici ai tratamentului de *revenire înaltă*:

- temperatura de încălzire: 650°C;
- timpul de menținere: 30 min;
- mediul de răcire: aer.

Valorile durităților superficiale (HRC) obținute pe suprafața celor 9 eșantioane după aplicarea tratamentelor termice menționate mai sus sunt înscrise în tab.4.4.

Duritatea superficială a eșantioanelor în stare călită și îmbunătățită Tab.4.4.

Eșantion	Duritatea HRC			
	După călire	Media după călire	După revenire	Media după revenire
I1	63-64-63	63,33	38-38-39	38,33
I2	69-63-63	65	38-37-39	38
I3	59-58-63	60	36-35-37	36
I4	51-53-57	53,66	35-34-35	34,66
I5	55-62-62	59,66	34-32-33	33
I6	56-57-60	57,66	31-30-28	29,66
I7	57-59-61	59	31-33-34	32,66
I8	58-57-57	57,33	32-35-34	33,66
I9	59-62-56	59	35-31-35	33,66

O fotografie a eșantioanelor din oțel nitrurate industrial este prezentată în fig.4.3.



Fig.4.3. Eșantioanele nitrurate industrial

După aplicarea tratamentului termochimic de nitrurare, din eșantioane au fost prelevate epruvete prin debitare cu ajutorul unei mașini cu disc vertical, marca STRUERS SECOTOM 10. În timpul tăierii, eșantioanele au fost răcite continuu cu apă pentru a nu denatura structura inițială, turația discului vertical de 2300 rot./min. asigurând o viteză de avans de 0,075 mm/s.

În funcție de modul de tăiere și de natura investigațiilor urmărite, au fost obținute două categorii de epruvete:



- **Epruvete destinate analizelor realizate pe suprafața stratului nitrurat.**

Acestea au fost obținute din eșantionul marcat **I9** prin tăiere, mai întâi, în direcție transversală și grosime de 1 mm, iar apoi în bucăți, rezultând astfel patru epruvete din eșantion (fig.4.4). Dintre tehnicile de analiză utilizate pentru caracterizarea acestor epruvete menționăm:

- Spectroscopia de fotoelectroni (XPS);
- Difrakția de raze X (XRD).

- **Epruvete destinate analizelor realizate în secțiunea stratului nitrurat.**

Confecționarea acestor epruvete a fost realizată după schema reprezentată în fig.4.5, prin debitarea eșantioanelor **I3**, **I5** și **I7**, mai întâi, în direcție longitudinală și grosime de 1 mm, iar apoi în bucăți, rezultând astfel câte 2 epruvete din fiecare eșantion. Tehnicile de caracterizare a acestor epruvete sunt:

- Microscopia optică;
- Microscopia electronică de baleiaj (MEB);
- Microanaliza electronică EPMA;
- Microduritatea  $VH_{0,3}$ .

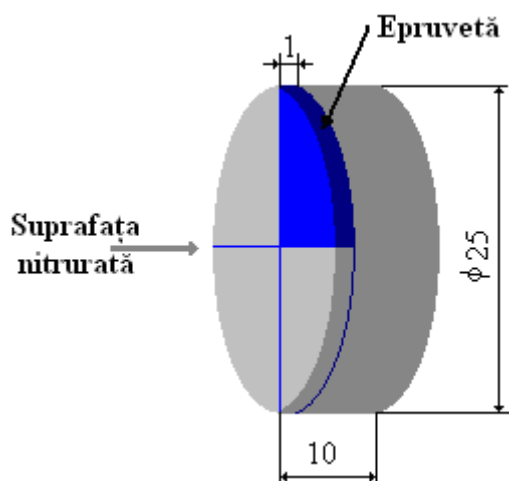


Fig.4.4. Confecționarea din eșantioane a epruvetelor destinate analizelor efectuate pe suprafața stratului nitrurat

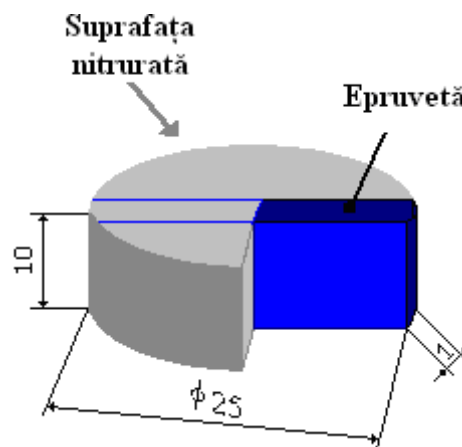


Fig.4.5. Confecționarea din eșantioane a epruvetelor destinate analizelor efectuate în secțiunea stratului nitrurat

Epruvetele provenite din același eșantion au fost marcate cu același indicator ca și eșantionul din care au provenit.

#### 4.4. Parametrii tehnologici ai tratamentului de nitrurare industrială

Nitrurarea în plasmă de amoniac a eșantioanelor degresate cu tricloretilenă, s-a realizat în instalația industrială NITRION 10 (fabricată de „Metalotehnica” Târgu-Mureș), descrisă în subcapitolul 2.2.2.

114 Investigații și cercetări industriale privind comportarea oțelului 42CrMo4 în plasmă de amoniac - 4

Drept parametrii tehnologici ai tratamentului s-au stabilit:

- Temperatura: 500, 530 și 560°C.
- Timpul de menținere: 6, 10 și 14 ore;
- Presiunea de lucru: 1-2 Pa;
- Tensiunea: 750 V;
- Gaz de lucru: 75% $H_2$ +25% $N_2$  cu un debit de ~ 20 l/h. Acest amestec a fost obținut prin disocierea termică a amoniacului ( $NH_3$ ) în retorta unui cuptor tubular la temperatura de ~800°C.

Duritatea superficială a eșantioanelor nitrurate în plasmă Tab.4.5.

Regim de nitrurare	500°C/6 h	530°C/10 h	560°C/14 h
Duritatea HV <sub>1</sub>	766-739	825-946	1027-1095

Valorile durităților superficiale (HV<sub>1</sub>) determinate pe eșantioanele nitrurate sunt înscrise în tab. 4.5.

## 4.5. Studii și cercetări experimentale asupra structurii și proprietăților stratului nitrurat

### 4.5.1 Investigații microstructurale asupra stratului nitrurat industrial

#### 4.5.1.1 Pregătirea metalografică a probelor

În vederea prelucrării metalografice a suprafeței epruvetelor nitrurate industrial pentru investigațiile microstructurale efectuate cu ajutorul microscopului optic, microscopului electronic (MEB) sau a microsondei electronice (EPMA), câte o epruvetă confecționată din eșantioanele **I3**, **I5** și **I7** au fost fixate în rășină preparată dintr-un amestec compus 12,5 gr. de rășină și 2,5 gr. de durificator.

Pregătirea metalografică la starea de oglindă s-a realizat mecanizat, prin polizare pe instalația prezentată în fotografia din fig.4.6.



Fig.4.6. Instalația folosită pentru polizarea epruvetelor

4.5. – Studii și cercetări experimentale asupra 115  
structurii și proprietăților stratului nitrurat

Pentru această operație s-au folosit succesiv șase hârtii metalografice montate pe un disc rotitor și confecționate din SiC, cu granulația de: 120, 240, 400, 600, 1200 respectiv 2500. Probele au fost amplasate echilateral pe un disc, care permite polizarea simultană a 6 probe (fig.4.6). Lustruirea finală s-a realizat pe pâslă pe care s-a pulverizat mai întâi, o suspensie de diamant ( $3\ \mu\text{m}$ ), iar apoi o suspensie de alumină  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $0,05\ \mu\text{m}$ ). Suspensia de alumină s-a preparat prin agitarea magnetică a unui amestec format din 200 gr. de  $\text{H}_2\text{O}$  și 15 gr. de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Imediat după lustruirea finală, examinarea la microscop la mărimi de 50x a probelor neatacate, a permis identificarea în secțiunea epruvetelor a incluziunilor de oxid (fig.4.7.a-fig.4.7.c).

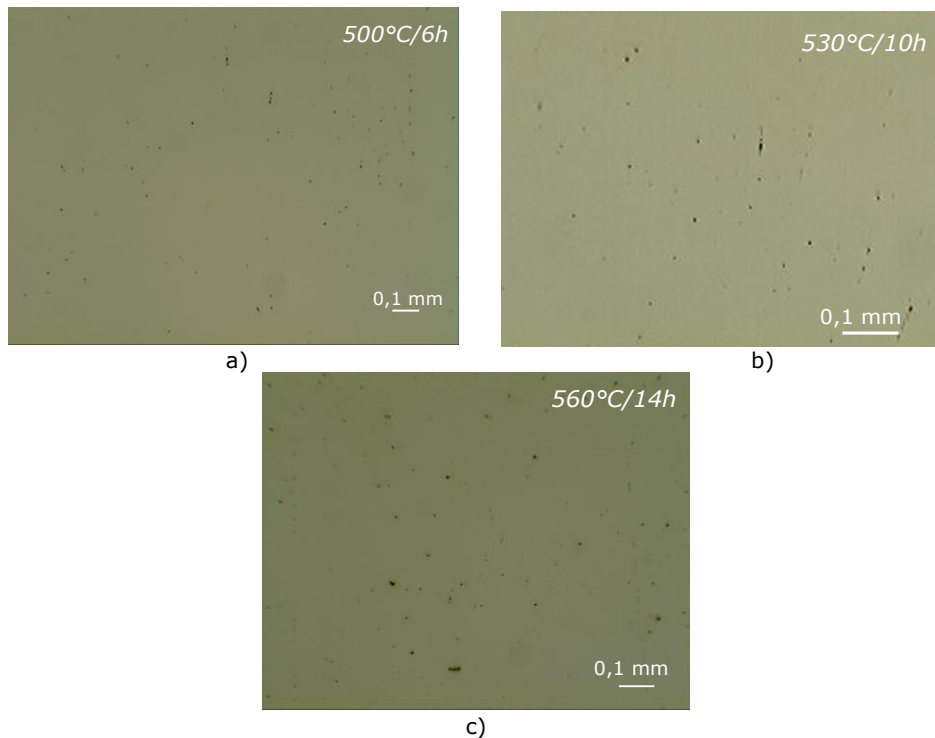


Fig.4.7. Micrografiile optice în masa de bază a epruvetelor nitrurate la: 500°C/6h (a), 530°C/10h (b) și 560°C/14h (c). Mărire 50x

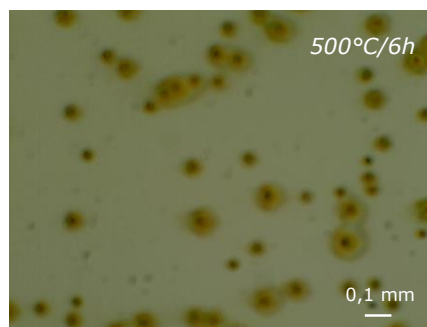


Fig.4.8. Micrografie optică a suprafeței epruvetei nitrurate la 500°C/6h, imediat după lustruire. Mărire 50x

Imediat după lustruire, la expunerea în atmosferă, suprafața epruvetelor începe să se oxideze, proces observat cu ajutorul microscopului la mărimi de 50x, incluziunile de oxizi reprezentând centrii de cristalizare a peliculei de oxid (fig.4.8).

#### 4.5.1.2 Atacul cu reactivi metalografici și examinarea microscopică a stratului nitrurat

Observarea microstructurii și determinarea grosimii stratului nitrurat au fost realizate după atacul cu diferiți reactivi metalografici a căror compoziție chimică, condiții de atac, precum și caracteristici puse în evidență sunt înscrise în tab.4.6.

Reactivii de atac utilizați în analiza microscopică

Tab.4.6.

Denumirea reactivului	Compoziția reactivului	Condiții de atac	Observații
<b>Nital 2%</b>	2 ml Acid azotic (HNO <sub>3</sub> ), 100 ml Alcool etilic (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O).	Imersie 10 s, Clătire cu etanol, Uscare cu aer cald.	Structura martensitică, Grosimea stratului nitrurat.
<b>Picral</b>	4% Acid picric (C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ), Alcool etilic (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O), Clorură de benzalkonium .	Imersie 30 s, Clătire cu etanol, Uscare cu aer cald.	Structura și grosimea stratului nitrurat, Segregațiile.
<b>Acid picric</b>	Acid picric (C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ), Apă.	Imersie 10 s, Clătire cu etanol, Uscare cu aer cald.	Limitele de grăunți.
<b>Metabisulfid de sodiu (Bisulfid)</b>	10 gr. Metabisulfid de sodiu (HNaSO <sub>3</sub> ), 100 cm <sup>3</sup> apă distilată.	Preatac cu Nital 2% (5s), Clătire cu etanol, Uscare cu aer cald, Imersie 5 s, Clătire cu apă, Uscare cu aer cald.	Structura și grosimea stratului nitrurat, Precipitatele de nitruri, Segregațiile.

Reactivii utilizați pun în evidență caracteristici diferite ale structurii analizate. Astfel, reactivul Nital 2% este sensibil la compoziția chimică și la orientarea cristalografică. Metabisulfitul de sodiu depune pe suprafața epruvetei din oțel un strat complex de oxido-sulfid-sulfat care este colorat în nuanțe de maro și care este foarte sensibil la deteriorarea mecanică [110].

##### a) Atacul metalografic cu Nital 2%

În urma atacului cu acest tip de reactiv se observă în secțiunea celor trei epruvete nitrurate industrial structura martensitică, precum și grosimea stratului nitrurat (fig.4.9.a-fig.4.9.c). Contrastul acestor structuri se datorează pachetelor adiacente de martensită care sunt atacate diferit de acest tip de reactiv.

Din fig.4.9.b și fig.4.9.c se poate observa prezența stratului de compuși, precum și neuniformitatea grosimii sale. Aceste neuniformități, după [144], sunt cauzate, în principal, de:

➤ *Imperfecțiunile apărute în timpul operațiilor de finisare a suprafeței, prealabil nitrurării.* În urma prelucrării necorespunzătoare, pe suprafața epruvetelor pot rămâne impurități superficiale care împiedică procesul de adsorbție al speciilor active de azot.

➤ *Prezența unui strat de oxizi.* Pe suprafața pieselor din oțel este întotdeauna prezentă o peliculă nativă de oxizi care poate fi îndepărtată ușor în plasmă.

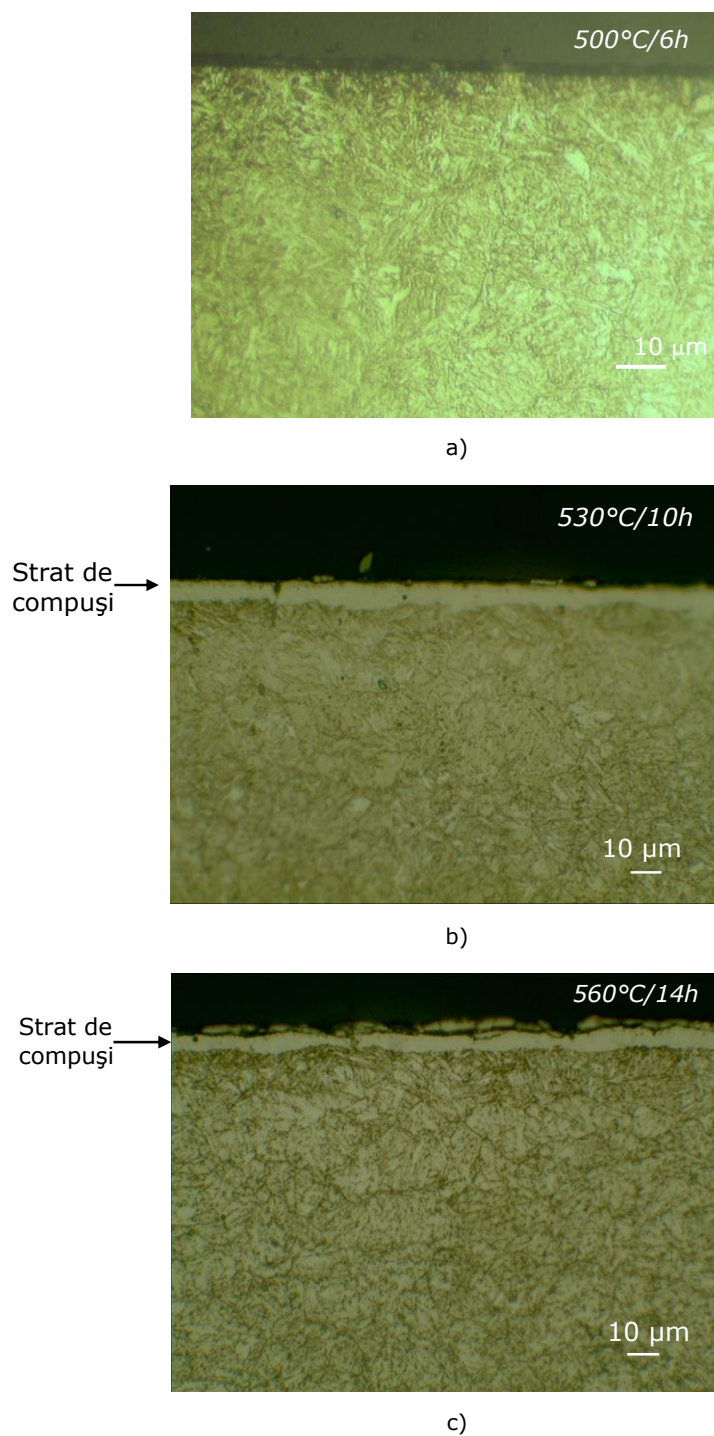


Fig.4.9. Micrografii optice ale stratului nitrurat industrial. Atac Nital 2%, 200x

De asemenea, în prezența oxigenului provenit din atmosfera reziduală a cuptorului se poate forma în timpul tratamentului de nitrurare în plasmă un strat de oxid. Mecanismul de formare a acestui strat se bazează pe reacția dintre atomii eliberați din epruvetă (catod) cu o viteză de  $\sim 1 \mu\text{m/h}$  [144]. În drumul lor spre catod, acești atomi metalici reacționează nu doar cu atomii de azot ci, preferențial, și cu atomii de oxigen, formând astfel un strat de oxid pe suprafața de nitrurat. Acest strat depus poate influența formarea stratului nitrurat și deteriora uniformitatea acestuia.

Pe suprafața celor trei epruvete analizate au fost identificate fisuri. În micrografia optică din fig.4.10 este prezentată o fisură localizată în epruveta nitrurată la  $560^\circ\text{C}/14\text{h}$ , ce are lungimea de  $\sim 3 \text{ mm}$ .



Fig.4.10. Fisură în epruveta nitrurată la  $560^\circ\text{C}/14\text{h}$ . Atac Nital 2%, 50x

Aceste fisuri, cauzate probabil de tensiunile termice din timpul călirii energice în apă a probelor, au fost identificate pe suprafețele tuturor epruvetelor analizate.

#### **b) Atacul metalografic cu Picral**

Efectele proceselor de segregare desfășurate în timpul elaborării oțelului din care au fost confecționate cele trei probe utilizate pentru experimentările de nitrurare industrială, sunt vizibile după atacul metalografic cu reactivul Picral la mărimi de 50x (fig.4.11.a- fig.4.11.c).

Fosforul, arsenul, carbonul și sulful sunt principalele elemente din compoziția chimică a unui oțel care sunt susceptibile la segregarea dendritică apărută în timpul fazei de solidificare. Aceste eterogenități chimice se mențin și după prelucrarea plastică a semifabricatelor (forjare, laminare etc.), când se poate observa o structură în benzi. Remedierea acestei structuri se poate face prin

aplicarea unui tratament termic de recoacere. Dacă ulterior se realizează un alt tratament termic cu răcire lentă, structura în benzi reapare [145].

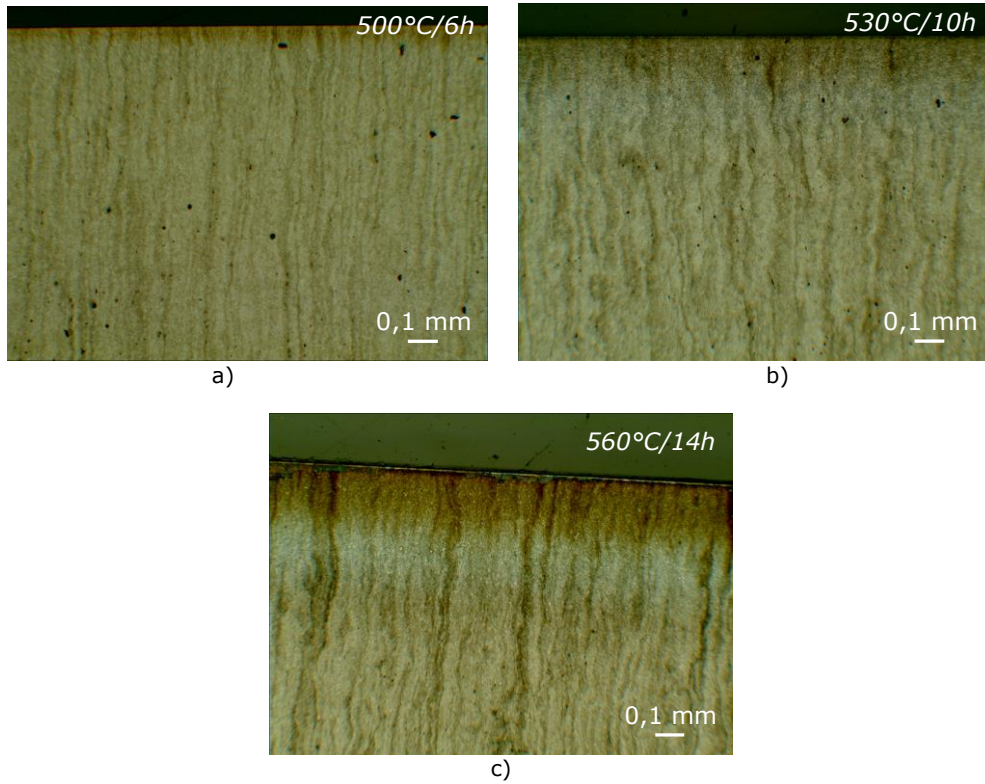


Fig.4.11. Micrografii în secțiunea stratului nitrurat la 500°C/6h (a), 530°C/10h (b) și 560°C/14h (c). Atac Picral, 50x

Valoarea interdistanței dintre benzile de segregare s-a estimat în cazul epruvetei nitrurare la 560°C/14h ca fiind de  $\sim 50 \mu\text{m}$  (fig.4.12).

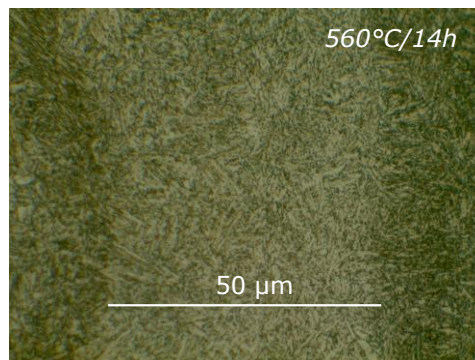


Fig.4.12. Micrografie indicând interdistanța dintre benzile de segregare din epruveta nitrurată la 560°C/14h. Atac Picral, 1000x

De asemenea, atacul cu reactivul Picral a pus în evidență în secțiunea epruvetelor nitrurate la 530°C/10h (fig.4.11.b), respectiv la 560°C/14h (fig.4.11.c), prezența stratului de difuziune a cărui grosime a fost identificată pe o adâncime de ~0,28 mm, respectiv ~0,4 mm. Stratul de difuziune este format din două zone, prima localizată imediat sub suprafață (colorată în nuanțe de maro), iar cea de-a doua colorată în alb. În secțiunea epruvetei nitrurate la 500°C/6h nu se observă însă prezența acestei structuri (fig.4.11.a).

În tab.4.7 sunt prezentate microstructurile obținute la mărimi de 1000x, după atacul cu reactivul Picral a epruvetelor nitrurate la 500°C/6h (fig.4.13), la 530°C/10h (fig.4.14) respectiv la 560°C/14h (fig.4.15), în următoarele locații din secțiune: la suprafață (a), în stratul de difuziune (b) și în masa oțelului (c). Din fig.4.13.a se poate observa că pe suprafața epruvetei nitrurate la 500°C/6h nu s-a format stratul de compuși. De asemenea, în zona de difuziune a acestei epruvete nu se observă prezența precipitatelor de nitruri, aici cantitatea de azot difuzată aflându-se probabil în soluția solidă (fig.4.13.b).

Pe suprafața epruvetei nitrurate la 530°C/10h se observă prezența unui strat de compuși, compact și continuu, a cărui grosime este de ~6 μm. De asemenea, în această zonă se mai pot observa acele de nitrură  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N care au crescut de-a lungul limitelor de grăunți în stratul de difuziune (fig.4.14.a). În fig.4.14.b se poate observa prezența precipitatelor de nitruri la limita grăunților.

Examenul metalografic în secțiunea epruvetei nitrurate la 560°C/14h pune în evidență o structură complexă, formată din 4 straturi (fig.4.15.a):

- *strat superficial* ce are grosimea de ~5 μm și este alcătuit din două faze ce apar colorat diferit la atacul metalografic cu Picral: în alb (grăunți de Fe<sub>4</sub>N), respectiv în gri (oxid Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Natura acestor faze a fost stabilită ulterior prin analiza chimică EPMA și XPS;
- *strat de compuși* compact, format din nitruri  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, cu o grosime neuniformă situată în intervalul 5-8 μm;
- *strat de difuziune* format din soluția solidă de interstiție a azotului în Fe- $\alpha$  în care se găsesc precipitate de cementită și de nitruri, observabile după atacul cu reactivul Picral la limita grăunților (fig.4.15.b);
- *matricea de bază*, cu structură martensitică de revenire, rezultatul tratamentului termic prealabil de îmbunătățire - călire urmată de revenire înaltă (fig.4.15.c).

Deoarece structura epruvetei nitrurate la 560°C/14h este cea mai complexă, în continuare sunt prezentate rezultatele investigațiilor de laborator realizate pe această epruvetă.

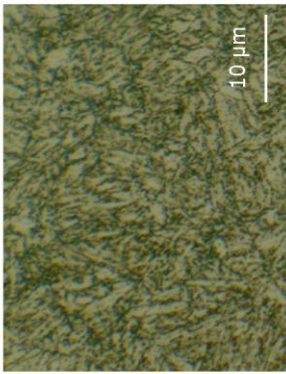
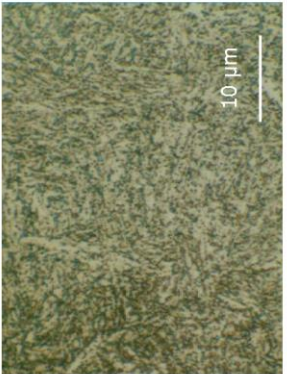
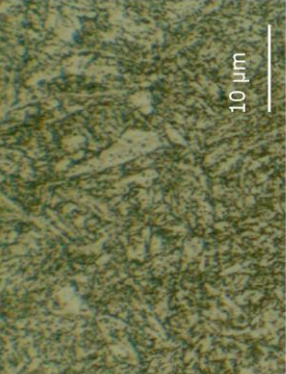
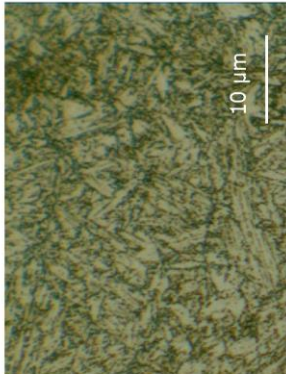

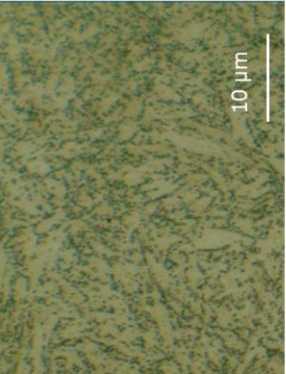
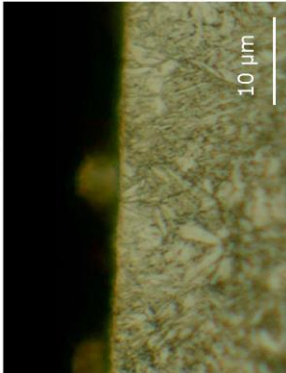
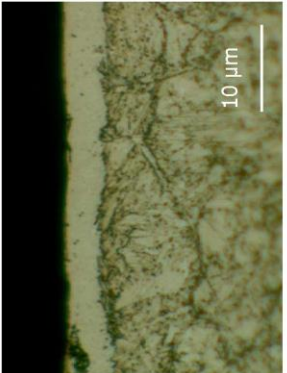
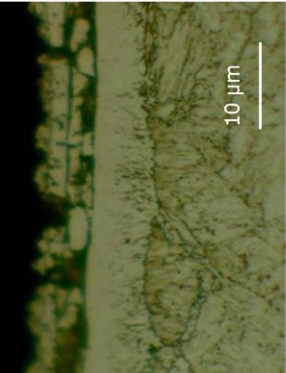
### **c) Atacul metalografic cu Metabisulfid de sodiu (Bisulfid)**

Stratul nitrurat la 560°C/14h este pus în evidență după atacul cu reactivul Bisulfid și este prezentat în micrografia din fig.4.16.



4.5. – Studii și cercetări experimentale asupra structurii și proprietăților stratului nitrurat 121

Microstructurile obținute în diferite zone din probele nitrurate industrial I7, I5 și I3 după atacul cu reactivul Picral, 1000x Tab.4.7

	În masa oțelului (c)	În stratul de difuziune (b)	La suprafață (a)
<p>Fig.4.13. Microstructura eprouvetei nitrurate la 500°C/16h</p>			
<p>Fig.4.14. Microstructura eprouvetei nitrurate la 530°C/10h</p>			
<p>Fig.4.15. Microstructura eprouvetei nitrurate la 560°C/14h</p>			

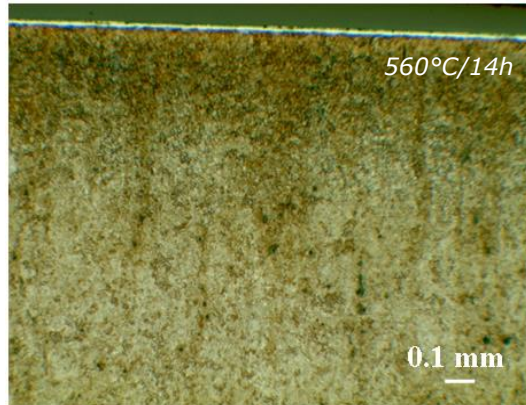


Fig.4.16. Micrografie în secțiunea epruvetei nitrurate la 560°C/14h. Atac Bisulfit, 50x

La mărimi de 1000x, după atacul cu Bisulfit se poate observa grosimea stratului de difuziune a cărei faze sunt mai bine evidențiate decât după atacul cu reactivul Picral (fig.4.17.a și fig.4.17.b). Zona în care azotul se găsește în soluție solidă s-a identificat pe o grosime de 0,03 mm și este localizată sub stratul de compuși. În continuarea acestei zone se află un strat de ~0,1 mm în care azotul a precipitat sub formă de nitruri sau carbonitruri (grăunți de culoare albă), apariția lor fiind favorizată de prezența elementelor nitrogene ca Mo, Mn sau Cr [129].

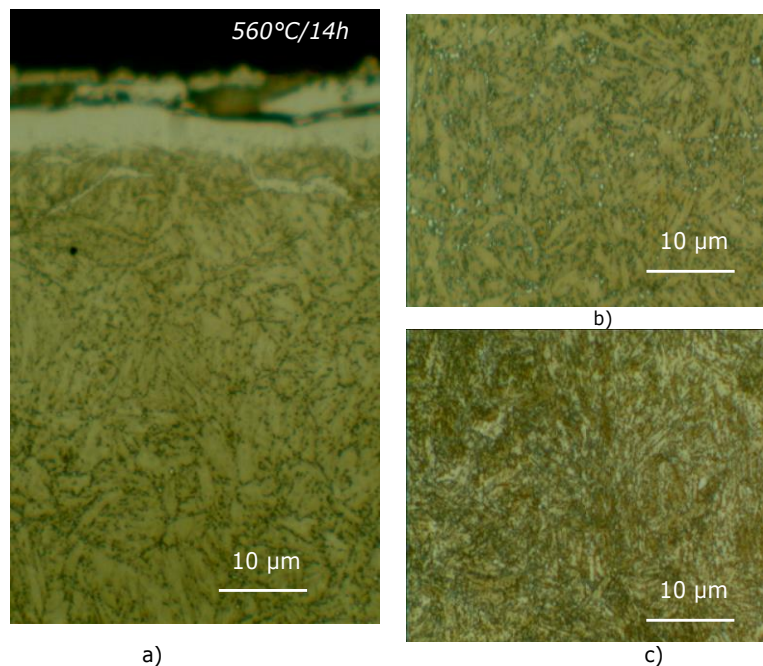


Fig.4.17. Microfotografii în secțiunea epruvetei nitrurate la 560°C/14h:  
 (a) în zona suprafeței, (b) în stratul de difuziune, (c) în masa de bază a oțelului.  
 Atac Bisulfit, 1000x

**d) Atacul metalografic cu Acid picric**

Atacul metalografic cu reactivul acid picric a fost realizat în scopul determinării mărimii grăunților din stratul nitrurat la 560°C/14h (fig.4.18.b-c). De asemenea, acest reactiv evidențiază și structura cu benzi de segregării (fig.4.18.a).

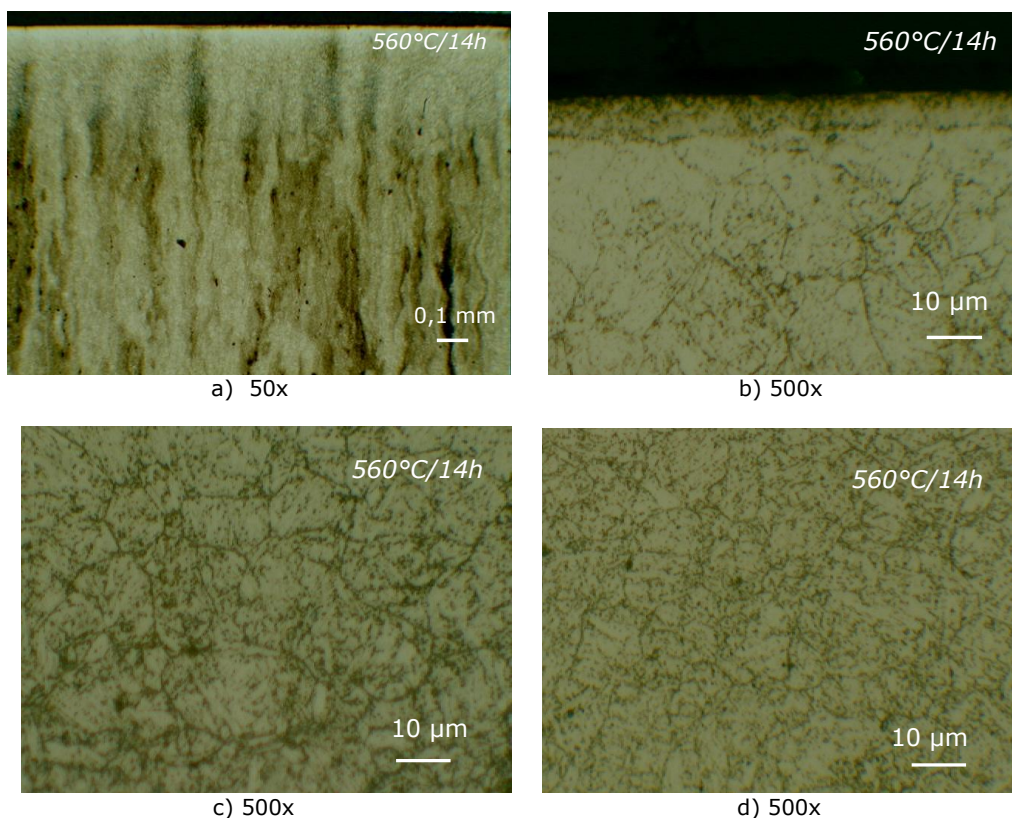


Fig.4.18. Micrografiile în secțiunea epruvetei nitrurate la 560°C/14h, după atacul cu Acid picric: la mărire mică 50x (a) și la mărire mare 500x: în zona suprafeței (b), în stratul de difuziune (c) și în masa de bază a oțelului (d)

În zona apropiată suprafeței (fig.4.18.b), grăunții au dimensiuni mai mari decât în zona de difuziune (fig.4.18.c) sau în masa de bază a oțelului (fig.4.18.d), datorită probabil temperaturilor și duratelor relativ mari din timpul tratamentului de nitrurare ce a influențat creșterea grăunților în zonele superficiale.

**4.5.1.3 Analiza chimică XPS**

Spectrele generale XPS determinate pe suprafața epruvetei nitrurate la 560°C/14h, înainte (a) și după 2 minute de bombardament ionic (b) sunt prezentate în fig.4.19. Curățirea prin bombardament cu ioni de argon a suprafeței nitrurate s-a realizat cu o energie a fascicolului ionic  $E=3$  eV. Curentul indus în epruvetă a fost menținut la valoarea  $I=3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , iar presiunea argonului la  $10^{-4}$  Pa.

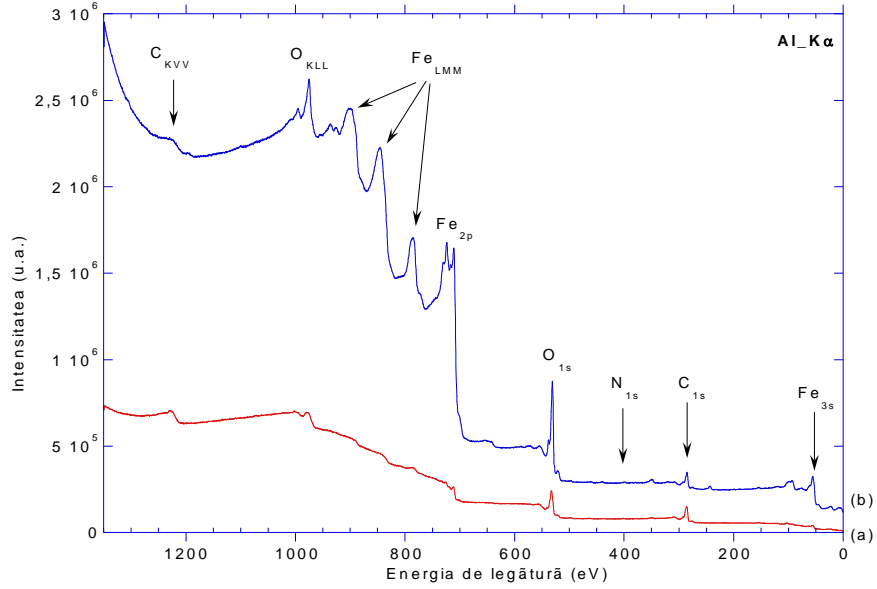


Fig.4.19. Spectru general XPS al epruvetei nitrurate la 560°C/14h: înainte (a) și după 2 minute de bombardament ionic (b)

În fig.4.20.a-c se prezintă spectrele de fotoelectroni C<sub>1s</sub>, O<sub>1s</sub> și Fe<sub>2p</sub>, înainte și după 2 minute de bombardament ionic. Spectre asemănătoare au fost determinate pe epruvetele oxidate în atmosferă, ale căror caracteristici sunt înscrise în tab.3.4 pentru C<sub>1s</sub>, în tab.3.5 pentru O<sub>1s</sub>, respectiv în tab.3.9 pentru Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>.

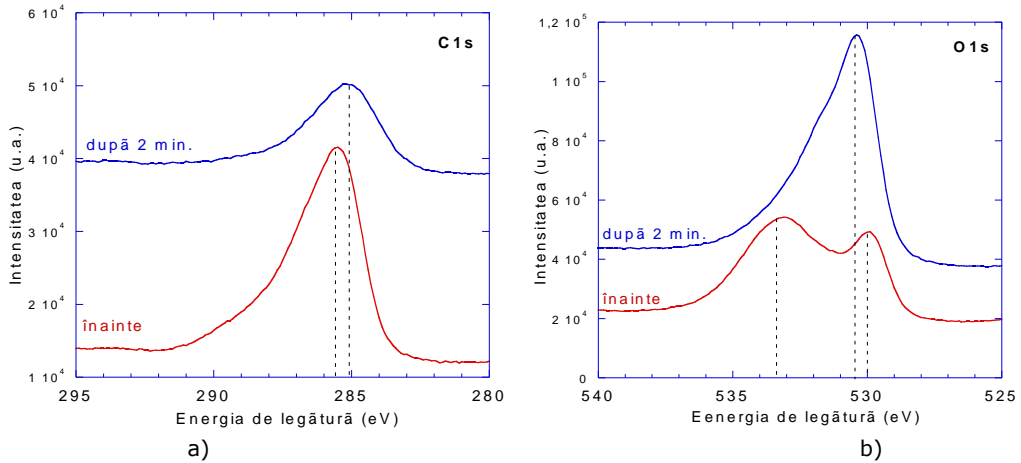


Fig.4.20. Spectre de fotoelectroni C<sub>1s</sub>, O<sub>1s</sub> și Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> înregistrate pe epruveta nitrurată la 560°C/14h, înainte și după 2 minute de bombardament ionic

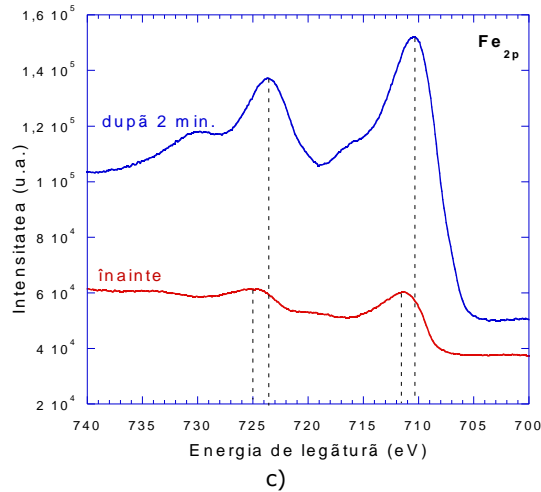


Fig.4.20. Spectre de fotoelectroni C<sub>1s</sub>, O<sub>1s</sub> și Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> înregistrate pe epruveta nitrurată la 560°C/14h, înainte și după 2 minute de bombardament ionic

Descompunerea spectrului de fotoelectroni N<sub>1s</sub> este prezentată în fig.4.21. Înainte de bombardamentul ionic, azotul prezintă o contribuție principală la energia de legătură de ~400 eV, ce este caracteristică legăturilor N-O [151]. După bombardamentul ionic timp de 2 minute, sunt detectați și fotoelectroni ce au energia de legătură de 398 eV, specifici legăturilor Fe-N (tab.3.16).

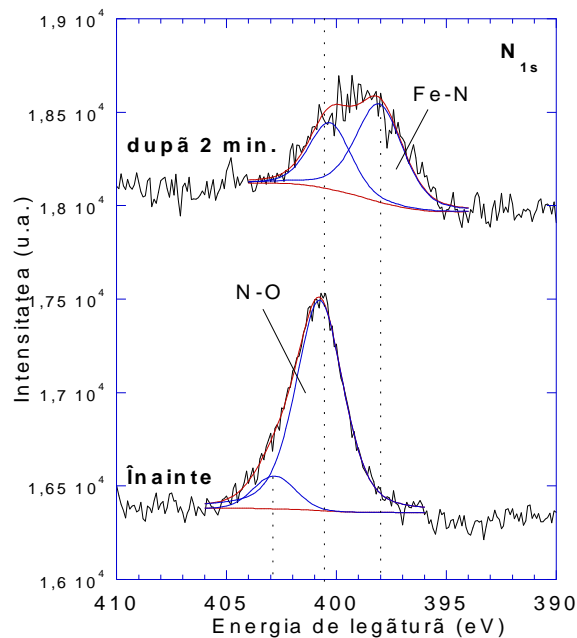


Fig.4.21. Spectrul de fotoelectroni N<sub>1s</sub> înregistrat pe suprafața epruvetei nitrurate la 560°C/14h, înainte și după 2 minute de bombardament ionic

Prin examenul microscopic s-a constatat că stratul de nitruri este acoperit cu un strat de oxid de  $\sim 5 \mu\text{m}$  grosime, care împiedică detectarea semnalului  $N_{1s}$  (fig.4.22.a). Pentru îndepărtarea produșilor de coroziune formați pe suprafața stratului nitrurat s-a folosit o soluție acidă formată din **50% vol. acid clorhidric și 50% vol. apă**. De asemenea, pentru a preveni atacul chimic al stratului de nitruri de către soluția acidă, în baia chimică s-a adăugat **2 gr./l de hexametilentetramină** ( $C_6H_{12}N_4$ ), cu rol de inhibitor de coroziune.

Micrografiile ale suprafeței epruvetei nitrurate la  $560^\circ\text{C}/14\text{h}$ , realizate înainte (a) și după curățirea chimică (b) sunt ilustrate în fig.4.22. Acidul clorhidric a dizolvat în totalitate stratul intermediar de oxid, căldura de dizolvare moleculară fiind de  $-82,7$  calorii [146]. Grăunții de nitrură care nu au fost legați direct de stratul compact de compuși ( $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$ ) au fost, de asemenea, îndepărtați. După tratamentul chimic porii prezente la suprafața stratului compact de nitruri apar lărgiți (fig.4.22.b). Prezența porozităților se datorează tendinței atomilor de azot, care au difuzat în timpul nitrurării ionice în stratul superficial, de a reveni la echilibru termodinamic, constând în descompunerea parțială a nitrurilor și producerea azotului molecular [6, 17, 18].

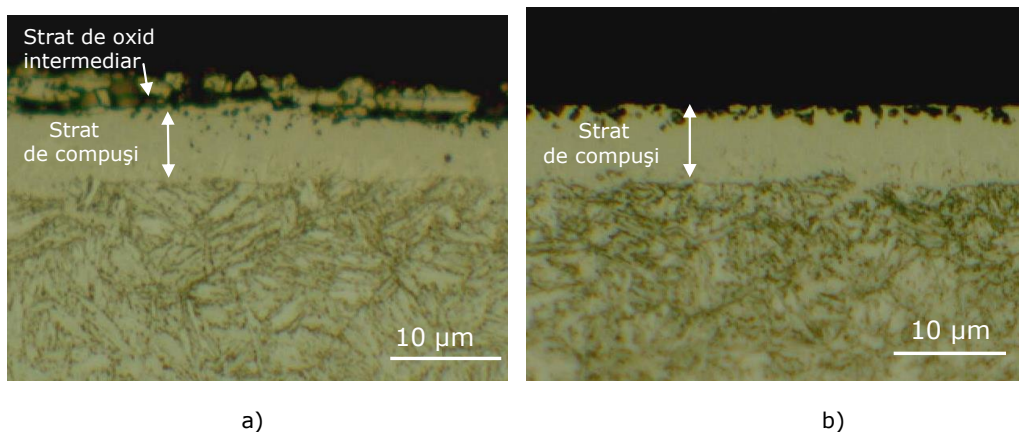


Fig.4.22. Micrografii în secțiunea epruvetei nitrurate la  $560^\circ\text{C}/14\text{h}$ , înainte (a) și după tratamentul chimic (b). Atac Nital 2%, 1000x

După acest tratament chimic, epruveta a fost clătită cu etanol, uscată cu aer cald și apoi introdusă în instalația UHV pentru analiza chimică XPS.

Spectrele generale XPS determinate pe epruveta nitrurată la  $560^\circ\text{C}/14\text{h}$ , înainte (a) și după curățirea chimică (b) sunt prezentate comparativ în fig.4.23. Din această figură se poate observa faptul că ambele suprafețe analizate sunt acoperite de un strat de contaminare format din atomi de carbon și oxigen. După tratamentul chimic acest strat este destul de subțire, astfel încât permite detectarea fotoelectronilor  $N_{1s}$  proveniți din stratul nitrurat. În general, dacă suprafața este acoperită cu un strat de contaminare mai subțire, spectrele XPS sunt mai sensibile, intensitățile picurilor fiind crescute.

Evoluția spectrelor de fotoelectroni  $\text{Fe}_{2p}$ ,  $\text{O}_{1s}$ ,  $\text{N}_{1s}$  și  $\text{C}_{1s}$ , în funcție de timpul de bombardament ionic, înregistrate pe epruveta analizată înainte (a) și după curățirea chimică (b), sunt reprezentate în fig.4.24-fig.4.27, în care au fost folosite notațiile înscrise în tab.4.8.

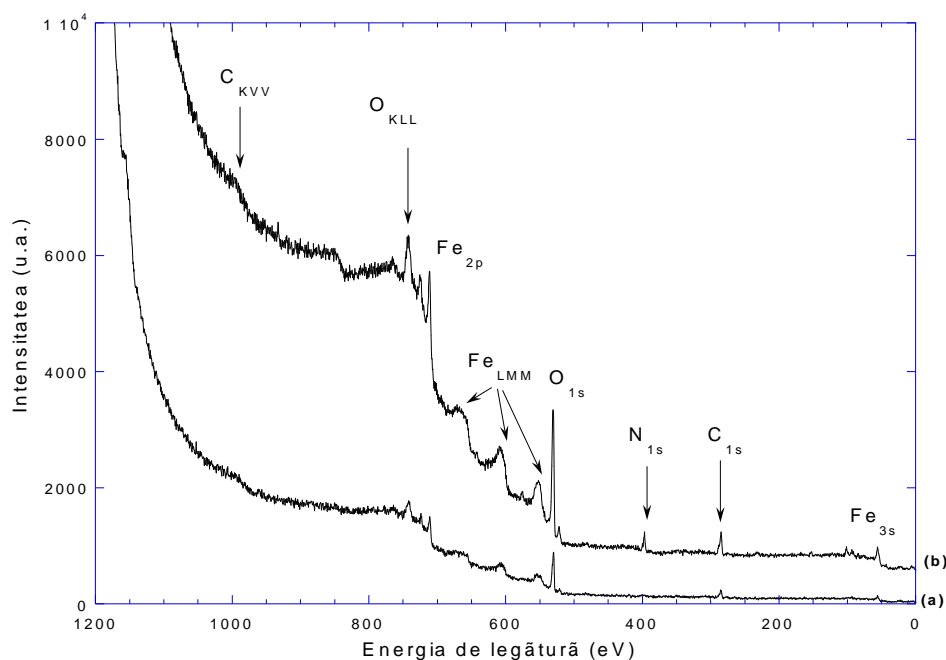


Fig.4.23. Spectru general XPS al epruvetei nitrurate la 560°C/14h: înainte (a) și după curățirea chimică (b)

Notarea spectrelor de fotoelectroni în funcție de regimul de bombardament Tab.4.8.

Regim de bombardament ionic	Timpul de bombardament ionic	Energia ionilor (eV)	Intensitatea de curent pe epruvetă ( $\mu\text{m}/\text{cm}^2$ )	Presiunea de lucru (Pa)	Temperatura epruvetei ( $^{\circ}\text{C}$ )
<b>(a) înainte de curățirea chimică</b>					
(1)	0	-	-	-	-
(2)	10 min.	500	5	$4 \cdot 10^{-2}$	21
(3)	1 h	1000	5,5	$1,4 \cdot 10^{-2}$	300
(4)	3 h	1000	5,5	$2,3 \cdot 10^{-2}$	300
(5)	6 h	1000	5,5	$2,5 \cdot 10^{-2}$	300
<b>(b) după curățirea chimică:</b>					
(6)	0	-	-	-	-
(7)	10 min.	1000	5	$3 \cdot 10^{-2}$	21
(8)	2 h	1000	5,5	$4 \cdot 10^{-2}$	21

Datele privind poziția și caracteristicile contribuțiilor spectrelor de fotoelectroni  $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$ ,  $\text{O}_{1s}$ ,  $\text{C}_{1s}$ , și  $\text{N}_{1s}$  sunt înscrise în tab.3.9, tab.3.5, tab.3.4 respectiv tab.3.16.

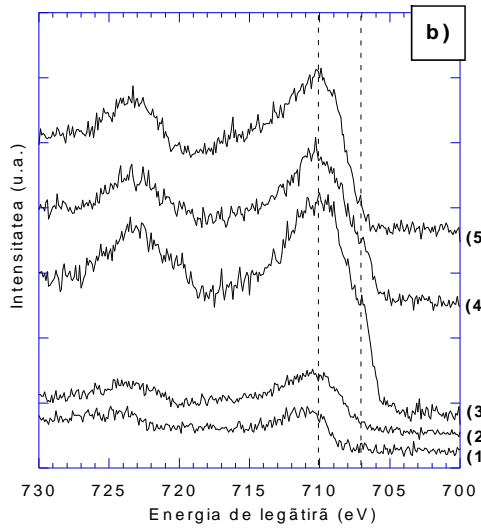
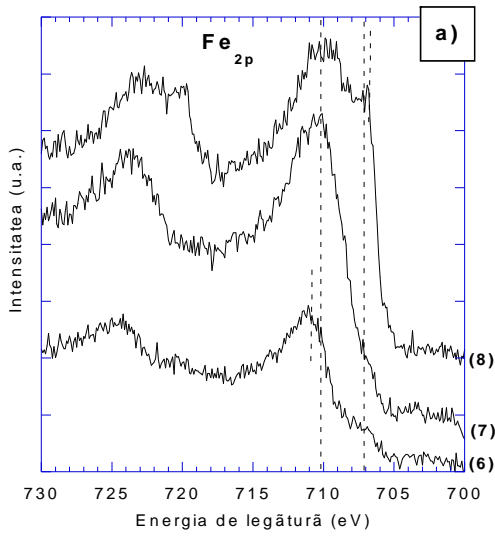


Fig.4.24. Spectrul Fe<sub>2p</sub> înainte (a) și după curățirea chimică (b)

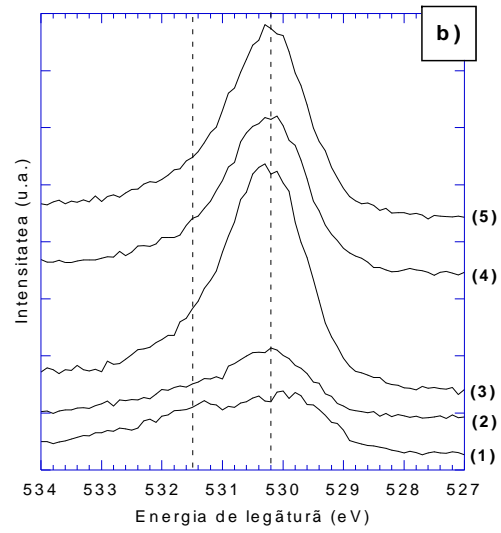
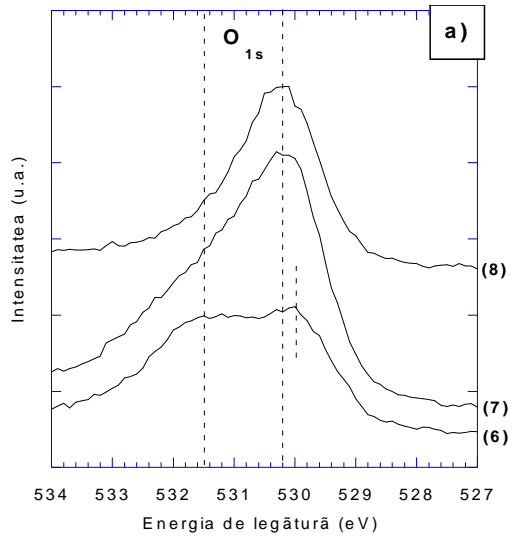


Fig.4.25. Spectrul O<sub>1s</sub> înainte (a) și după curățirea chimică (b)



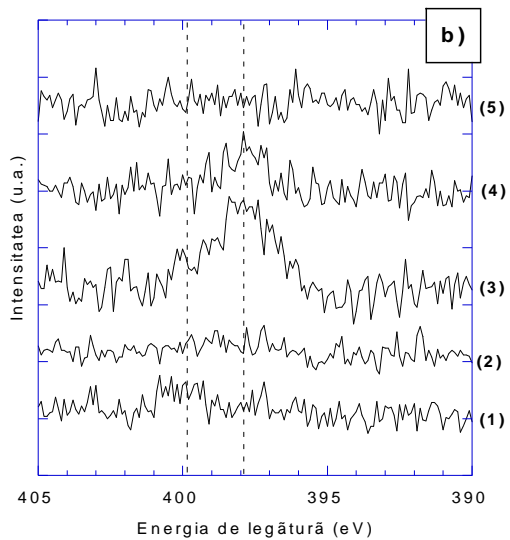
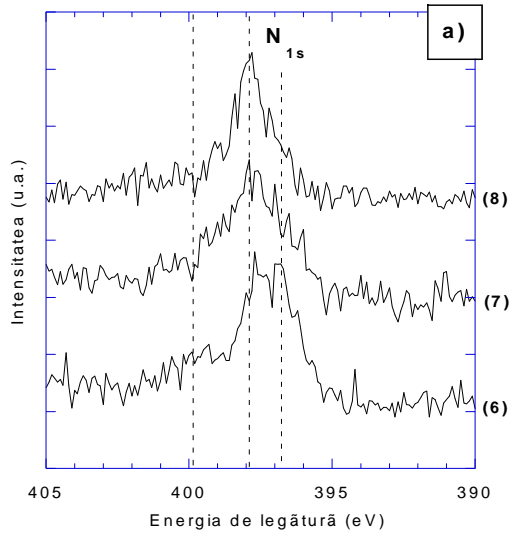


Fig.4.26. Spectrul  $N_{1s}$  înainte (a) și după curățirea chimică (b)

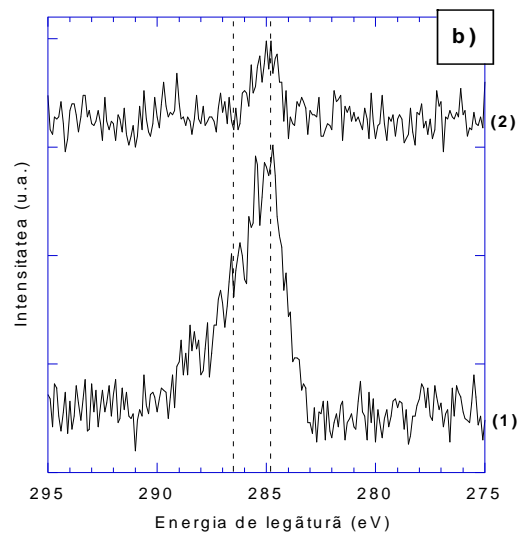
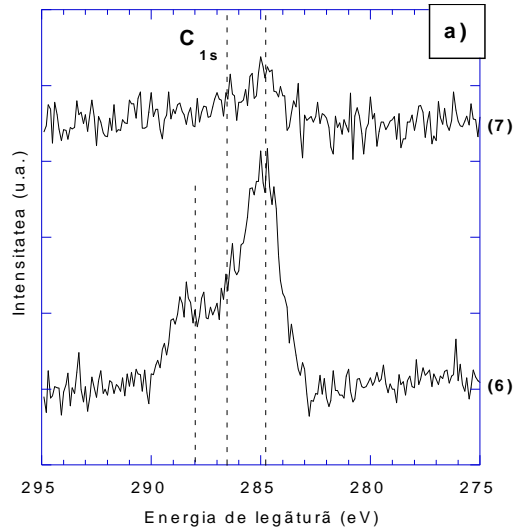


Fig.4.27. Spectrul  $C_{1s}$  înainte (a) și după curățirea chimică (b)

Dinamica procesului de bombardament ionic realizat pe epruveta nitrurată la  $560^{\circ}\text{C}/14\text{h}$ , înainte și după curățirea chimică este descrisă de evoluția intensității (ariei) spectrelor de fotoelectroni prezentate în fig.4.28.

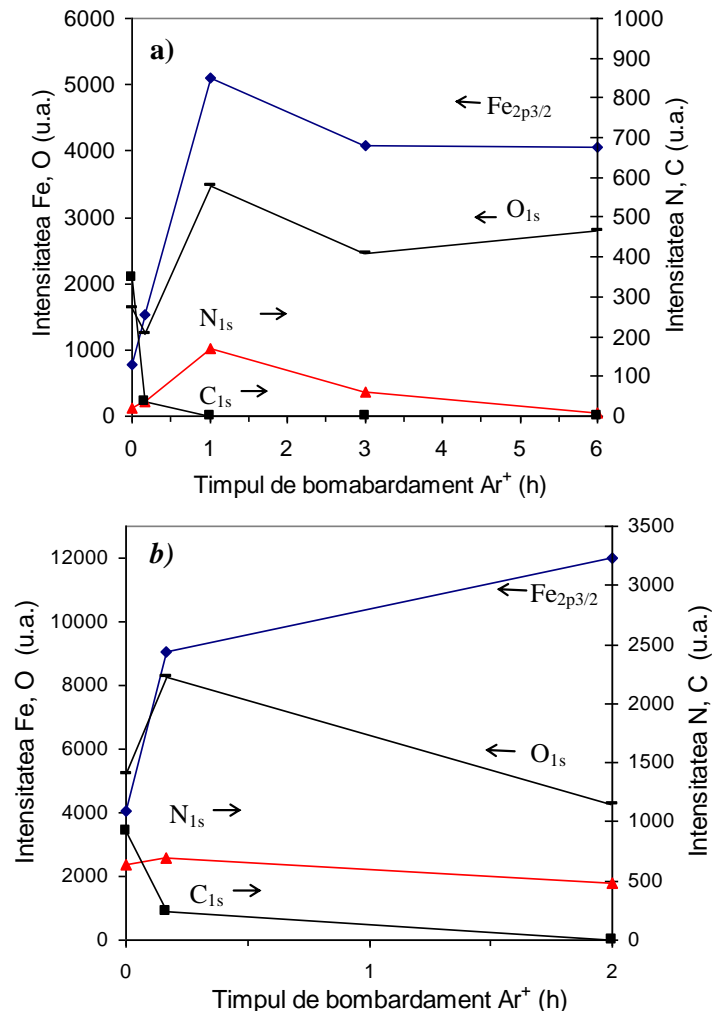


Fig.4.28. Variația intensității spectrelor de fotoelectroni Fe<sub>2p3/2</sub>, O<sub>1s</sub>, N<sub>1s</sub> și C<sub>1s</sub> în funcție de timpul de bombardament, înainte (a) și după curățirea chimică (b)

Pe suprafața epruvetei nitrurate la 560°C/14h variația intensității spectrelor O<sub>1s</sub> și Fe<sub>2p3/2</sub> în intervalul 0 până la 6 ore de bombardament cu ioni de argon, se menține aproximativ constantă, indicând grosimea semnificativă a stratului de oxid, fig.4.28.a. Fotoelectronii N<sub>1s</sub> sunt detectați după 1 oră de bombardament ionic, intensitatea acestora diminuându-se continuu până la 6 ore de bombardament, când nu mai sunt detectați. Acești fotoelectroni provin din straturile superficiale ale epruvetei, ce sunt formate dintr-un amestec de grăunții de nitruri și oxid.

După tratamentul chimic, intensitatea spectrelor XPS este crescută, iar cantitatea de fotoelectroni O<sub>1s</sub> începe să scadă, după doar 2 ore de bombardament intensitatea sa fiind redusă la 60% (fig.4.28.b). Referitor la intensitatea spectrului N<sub>1s</sub>, acesta este mai ridicată și se menține constantă pe parcursul bombardamentului ionic.

**a) Analiza calitativă a spectrului de fotoelectroni  $Fe_{2p_{3/2}}$** 

În fig.4.29 se prezintă spectrul de fotoelectroni  $Fe_{2p_{3/2}}$  înregistrat pe suprafața epruvetei imediat după curățirea chimică (a), respectiv după 2 ore de bombardament ionic (b).

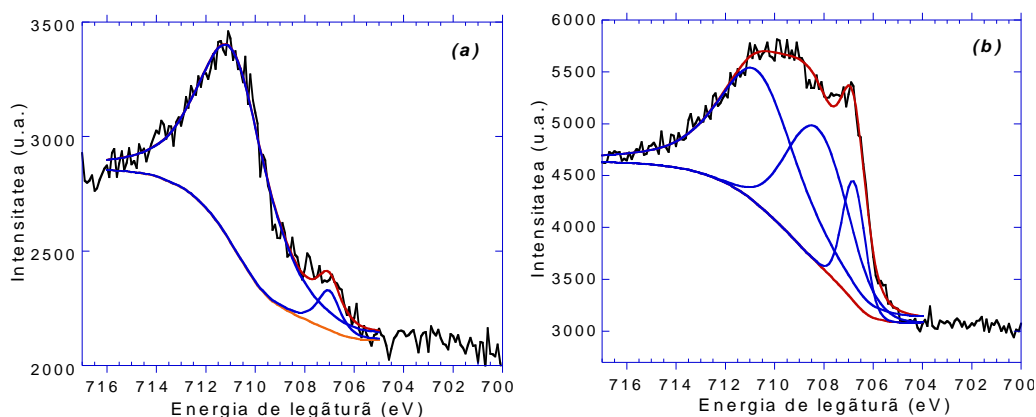


Fig.4.29. Descompunerea spectrelor de fotoelectroni  $Fe_{2p_{3/2}}$  înregistrate imediat după curățirea chimică (a), respectiv după 2 ore de bombardament ionic (b)

Pe suprafața epruvetei curățite chimic fierul este prezent în două stări, iar după 2 ore de bombardament ionic, semnalul fierului poate fi descompus în trei contribuții, tab.4.9.

Caracteristicile contribuțiilor spectrului  $Fe_{2p_{3/2}}$ 

Tab.4.9.

Tratamentul aplicat	$Fe^0$	$Fe^{2+}$	$Fe^{3+}$	$I_O/I_{Fe}$	$I_N/I_{Fe}$
curățire chimică	<b>707,02 eV</b> FWHM=1,08 eV L/G=55%	-	<b>710,9 eV</b> FWHM=3,3 eV L/G=55%	1,26	0,16
curățire chimică și 2 ore de bombardament ionic	<b>706,8 eV</b> FWHM=1,08 eV L/G=50%	<b>708,24 eV</b> FWHM=2,9 eV L/G=60%	<b>710,7 eV</b> FWHM=3,74 eV L/G=60%	0,35	0,041

În fig.4.30 sunt suprapuse spectrele  $Fe_{2p_{3/2}}$  determinate pe epruveta din oțel imediat după tratamentul de nitrurare industrială și 6 ore de bombardament ionic cu cele determinate după curățirea chimică urmată de 10 minute, respectiv 2 ore de bombardament ionic. Comparativ, în aceeași figură, se prezintă și spectrul determinat pe epruveta din oțel acoperită cu un strat de oxid  $Fe_3O_4$  [52], după ce toate intensitățile au fost optimizate la aceeași înălțime.

În spectrele prezentate în fig.4.30, se poate observa prezența unei contribuții la energia de legătură de  $\sim 710,8$  eV, ce poate fi atribuită unui oxid de fier [147, 148]. În aceste condiții se pune întrebarea dacă se observă cu adevărat sau nu, un oxid de tipul  $Fe_3O_4$  pe suprafața epruvetei ce a fost curățită chimic și bombardată ionic timp de 2 ore? Răspunsul este negativ din următoarele motive:

- Tratamentul de curățire chimică aplicat epruvetei (descries anterior), ce nu rupe legăturile chimice ale fazei  $\gamma'$ - $Fe_4N$ , îndepărtează stratul de oxid

[146];

- Rezultatele experimentale EPMA (care vor fi prezentate în continuare) nu au pus în evidență prezența oxigenului în acest strat superficial, ci doar a fazei  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N;
- Dacă tot picul Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> este atribuit compusului  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, valoarea experimentală de 0,04 a raportului intensităților I<sub>N</sub>/I<sub>Fe</sub> este apropiată de cea calculată pe baza modelului descris la paragraful 3.3.3.2.
- Raportul experimental de 0,61 al intensităților ionilor Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> din spectrul Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> înregistrat după curățirea chimică și 2 ore de bombardament ionic, este mai mare decât cel corespunzător oxidului Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (de 0,5).

Aceste argumente certifică faptul că întregul pic Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>, înregistrat după curățirea chimică și 2 ore de bombardament, corespunde legăturilor Fe-N.

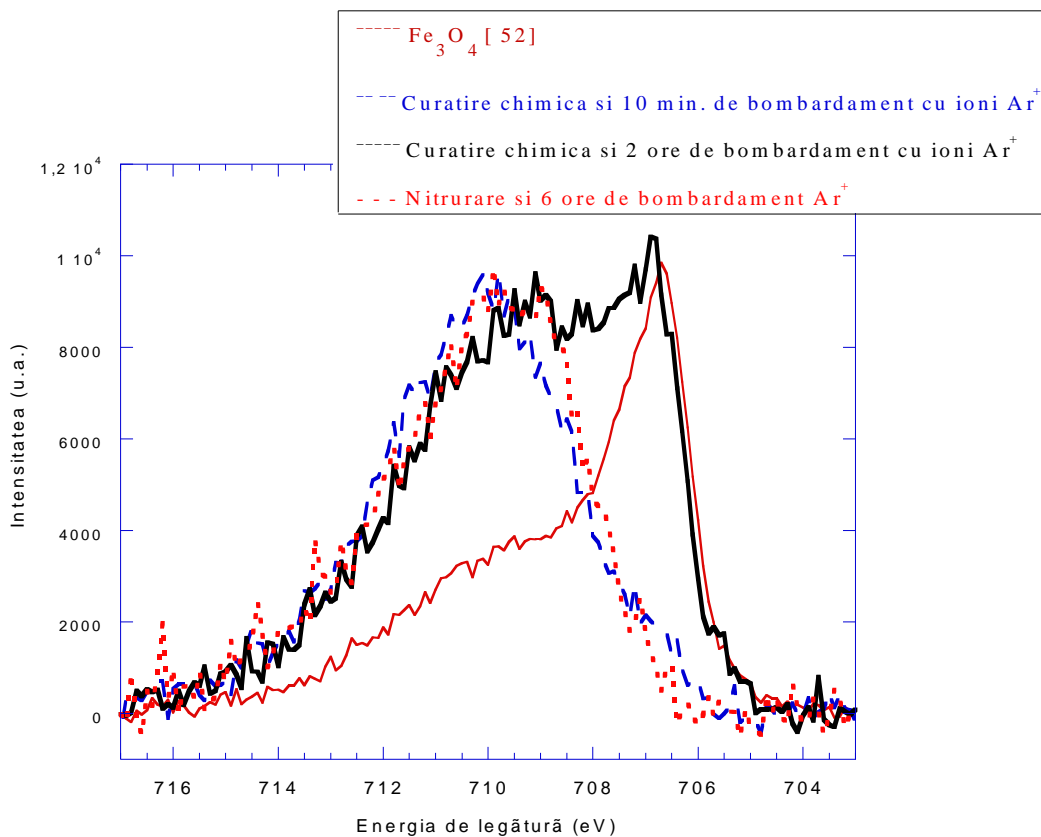


Fig.4.30. Evoluția spectrului Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> pe diferite suprafețe

Pe suprafața studiată, atomii de oxigen, prezenți sub formă de OH<sup>-</sup> sau C-O (provenind probabil de la agentul de curățire chimică și din atmosferă), înconjoară atomii de fier din suprafețele lărgite ale porilor, fig.4.31.

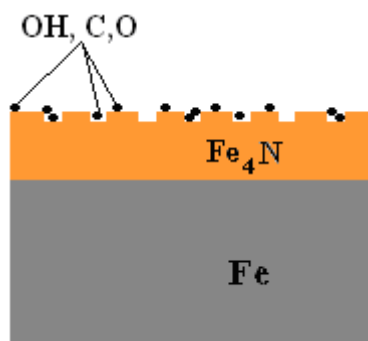


Fig.4.31. Representare schematică a suprafeței epruvetei după nitrurare la 560°C/14h și curățire chimică

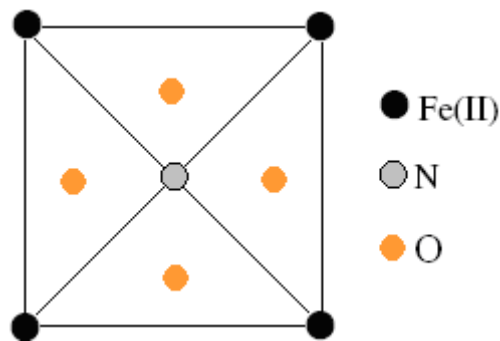


Fig.4.32. Amplasarea atomilor de oxigen în rețeaua cristalină a nitrurii Fe<sub>4</sub>N după curățirea chimică

În aceste zone, atomi de oxigen influențează atomii de fier din faza  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Un posibil aranjament atomic al atomilor de oxigen în rețeaua nitrurii  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N este ilustrat în fig.4.32, unde atomii de oxigen influențează atomii de fier (fără a rupe legăturile acestuia cu azotul), prin deplasarea spectrului de fotoelectroni Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>, corespunzător legăturilor Fe-N, spre energii de legătură mai mari. Acesta se datorează valorii mai ridicate a electronegativității oxigenului față de cea a azotului.

W. Liang afirmă că pentru epruveta din oțel C45 nitrurat, picul situat la 706,7 eV aparține fierului metalic, în timp ce la 708,8 eV se găsește contribuția nitrurilor de fier [149]. În această lucrare nu este indicată prezența sau nu a semnalului O<sub>1s</sub>. Totuși, atribuirea întregii contribuții de la energia de legătură mai mare a picului Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>, nitrurii Fe<sub>4</sub>N este apropiată de interpretarea prezentată în acest studiu. În fig.4.33 este prezentat spectrul Fe<sub>2p</sub> publicat de W. Liang în lucrarea [149].

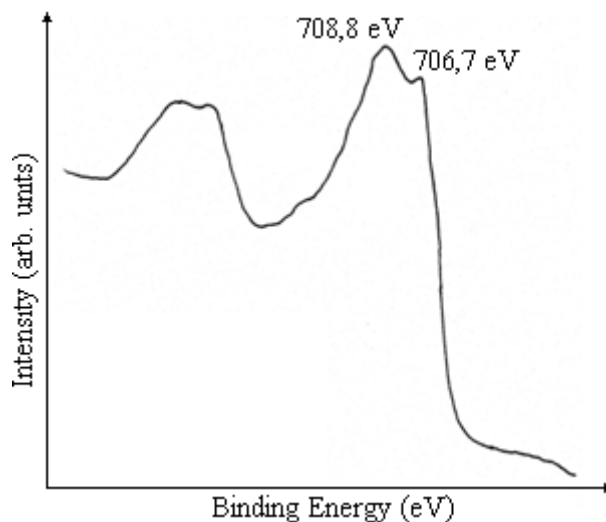


Fig.4.33. Spectrul Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> obținut pe o epruvetă din oțel C45 nitrurată [149]

De asemenea, E. Menthe a identificat prin analiza XPS realizată pe suprafața unei epruvete din oțel inoxidabil nitrurat, poziția contribuției nitrurilor de fier la energia de legătură de 707,1 eV [150].

**b) Analiza calitativă a spectrului de fotoelectroni  $N_{1s}$**

Analiza XPS realizată pe suprafața epruvetei imediat după curățirea chimică indică faptul că azotul se găsește în trei stări chimice (fig.4.34.a și b).

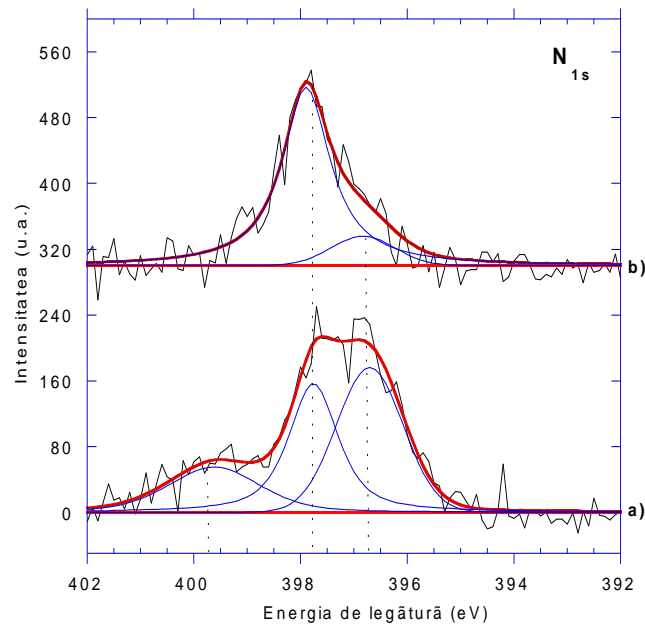


Fig.4.34. Descompunerea spectrelor de fotoelectroni  $N_{1s}$  înregistrate după curățirea chimică (a), respectiv după 2 ore de bombardament ionic (b)

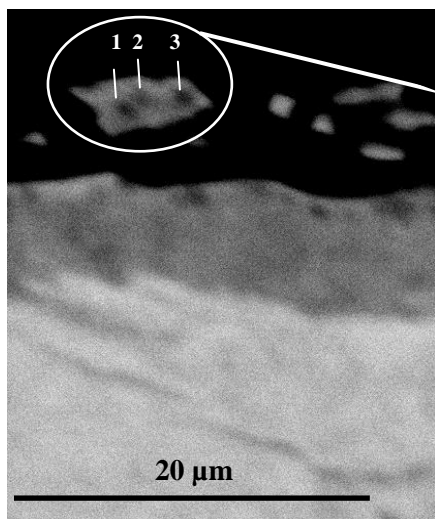
Contribuția la energia de legătură de  $\sim 400$  eV, ce dispare după 10 minute de bombardament ionic, este atribuită speciilor de azot molecular ( $N_2$ ,  $NH_3$  sau  $NO$ ), adsorbit din atmosferă în stratul superficial [151]. Contribuția la energia de legătură intermediară (397,8 eV) corespunde azotului interstițial din soluția solidă [152, 153], contribuția la energia de 396,8 eV fiind atribuită nitrurilor metalice [154, 155].

#### 4.5.1.4 Microanaliza electronică a stratului nitrurat

##### 4.5.1.4.1 Microanaliza electronică a stratului extern

Identificarea fazelor constituente ale stratului superficial prezent pe epruveta nitrurată la  $560^\circ C/14h$  s-a realizat cu ajutorul analizei chimice EPMA.

Valorile concentrațiilor atomice ale fierului, oxigenului și azotului, determinate în trei puncte distincte din zona stratului extern, comparativ cu cele determinate în stratul de nitruri  $\gamma'$ - $Fe_4N$  precum și într-un etalon de  $Fe_2O_3$ , sunt înscrise în tab.4.10 (fig.4.35).



Tab.4.10.  
Concentrații atomice determinate în stratul extern

Punct	O (% at)	Fe (% at)	N (% at)	Total (%)
1	3,82	74,62	21,57	100
2	2,33	75,90	21,77	100
3	0,73	76,45	22,82	100
4*	60,23	39,77	0	100
5**	0	79,85	20,19	100

\* Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> standard

\*\* γ' - Fe<sub>4</sub>N

Fig.4.35. Imagine EPMA a zonei din epruveta nitrurată la 560°C/14h, în care s-a efectuat analiza chimică

În urma investigațiilor conduse rezultă că stratul extern este format din grăunți de nitrură γ'-Fe<sub>4</sub>N care sunt înconjurați de un strat de oxid de fier, a cărui grosime poate fi estimată cu ajutorul analizei EPMA știind că fasciculului electronic incident acționează pe o suprafață  $x^2=1 \mu\text{m}^2$  (fig.4.36). Astfel, suprafața ( $x \cdot y$ ) reprezintă aria zonei acoperită de oxid, de exemplu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $y$  fiind grosimea acestui strat). Intensitatea oxigenului înregistrată cu ajutorul microsondei electronice este  $I_{\text{ox}}$  și reprezintă cantitatea de atomi de oxigen prezenți pe suprafața  $x^2$ . Astfel, valoarea maximă a intensității determinate prin măsurători este  $I_{\text{ox}}/x^2=0,038$  (tab.4.10). Teoretic, intensitatea oxigenului ce provine, de exemplu, dintr-un strat de oxid Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, va fi:  $I_{\text{ox}}/x \cdot y = 3/5 = 0,6$  (unde 3/5 reprezintă proporția atomilor de oxigen din compusul Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

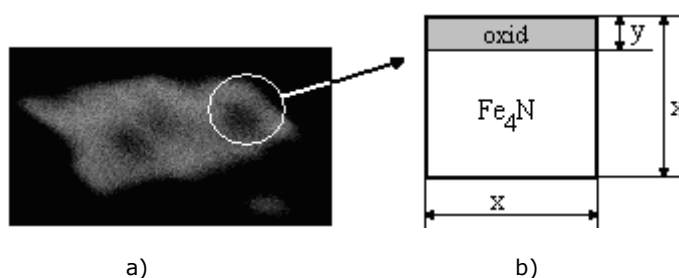


Fig.4.36. Estimarea grosimii stratului de oxid cu ajutorul analizei EPMA.  
Imaginea EPMA (a) și reprezentarea schematică a zonei analizate (b)

Egalând cele două expresii ale intensității oxigenului  $I_{\text{ox}}$  (măsurată cu cea calculată) se obține valoarea:  $y = 63 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$ . Această grosime este suficientă pentru a opri detecția fotoelectronilor  $N_{1s}$  proveniți de pe adâncimea  $L$ , forța de reținere a acestora în interiorul solidului fiind calculată cu formula:  $e^{-L/\lambda_i}$  [156]. În

acest caz valoarea obținută este  $e^{-63/2,4} \sim 0$ .

#### 4.5.1.4.2 Microanaliza electronică a stratului de compuși

În continuare, s-au determinat profiluri de concentrație ale fierului și azotului pe adâncimea stratului nitrurat cu ajutorul microanalizei electronice EPMA. Imaginea electronilor retrodifuzați de suprafața epruvetei nitrurate la 560°C/14h este prezentată în fig.4.37.

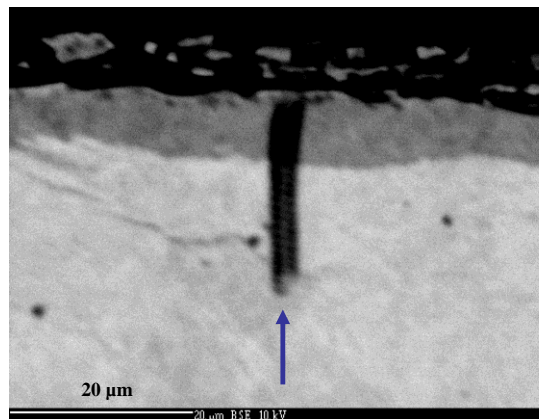


Fig.4.37. Imagine EPMA a zonei analizate din secțiunea epruvetei nitrurate la 560°C/14h

În fig.4.37 săgeata indică urma lăsată în stratul de grafit (depus pe suprafața epruvetei pentru a evita efectul sarcinilor în timpul măsurărilor), de către fasciculul incident de electroni.

Variația concentrațiilor atomice ale azotului și fierului pe adâncimea stratului nitrurat este prezentată în fig.4.38.

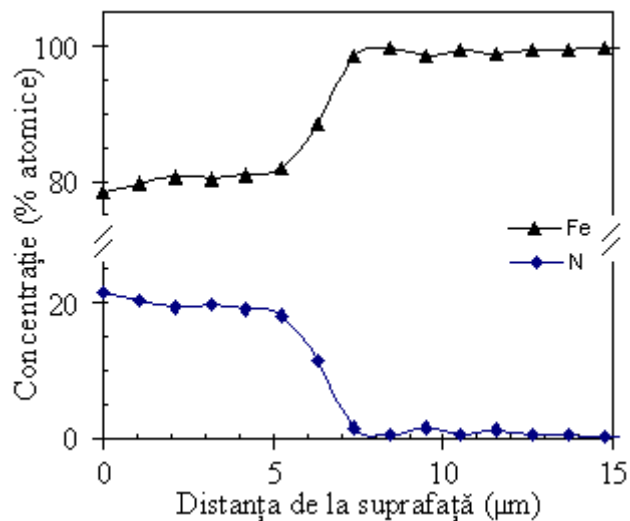


Fig.4.38. Variația concentrațiilor fierului și azotului, în corelație cu experimentul din fig.4.37.



Pe o distanță de 5  $\mu\text{m}$  de la suprafață, raportul stoichiometric dintre atomii de azot și cei de fier, confirmă prezența nitrurii  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. În continuare, concentrația azotului descrește rapid, iar cea a fierului crește până la 100% pe o distanță de numai 2,5  $\mu\text{m}$ . Astfel se poate aprecia grosimea stratului de compuși de  $\sim 7,5 \mu\text{m}$ .

#### 4.5.1.4.3 Microanaliza electronică a stratului de difuziune

Variația concentrației elementelor în stratul de difuziune al epruvetei nitrurate la 560°C/14h a fost determinată atât pe o direcție paralelă cu suprafața, cât și în adâncime (fig.4.39, unde prin săgeți sunt indicate amprentele lăsate de către fascicolul incident de electroni în stratul de grafit deșus pe suprafața epruvetei).

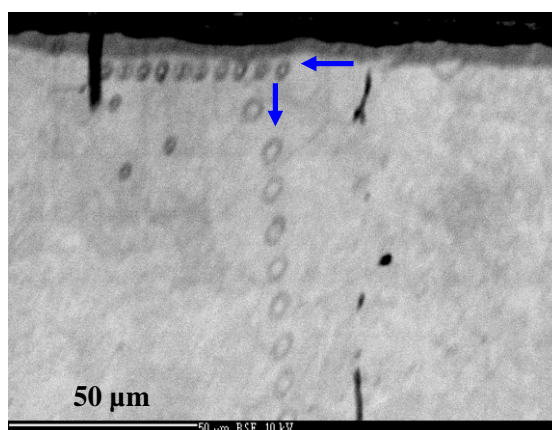


Fig.4.39. Imagine EPMA a zonei analizate din stratul de difuziune al epruvetei nitrurate la 560°C/14h

Variația concentrației de fier și de azot determinată în direcția paralelă cu suprafața în stratul de difuziune, la 5  $\mu\text{m}$  sub stratul de compuși, este prezentată în fig.4.40.a și b. Măsurătorile s-au realizat la fiecare 2,6  $\mu\text{m}$ , pe o lungime de 50  $\mu\text{m}$ .

Din fig.4.40.b se pot observa variațiile mari și cvasiperiodice ale concentrației azotului de-a lungul acestei linii orizontale (variație relativă de  $\sim 93\%$ ). Variațiile majore sunt induse probabil de prezența segregățiilor a căror poziție în lungul intervalului de analiză este identificată cu aproximativ aceeași frecvență ( $\sim 40 \mu\text{m}$ ), vezi micrografia din fig.4.12. Se remarcă, de asemenea, că periodicitatea variațiilor conținutului de azot urmărește localizarea microzonelor unde se observă prezența precipitărilor de nitruri (la  $\sim 3 \mu\text{m}$ ), fig.4.15.b. Variația conținutului de fier în stratul de difuziune al epruvetei nitrurate la 560°C/14h, este, de asemenea, mare și complementară cu cea a azotului (fig.4.40.a).

Variația conținutului de fier și azot pe adâncimea stratului nitrurat este prezentată în fig.4.41. Primul punct experimental al profilului vertical a fost realizat la o distanță de 20  $\mu\text{m}$  de suprafață. Conținutul de azot descrește foarte mult până la 150  $\mu\text{m}$  distanță de la suprafață, de la această adâncime concentrația azotului fiind sub 0,002 % atomice.

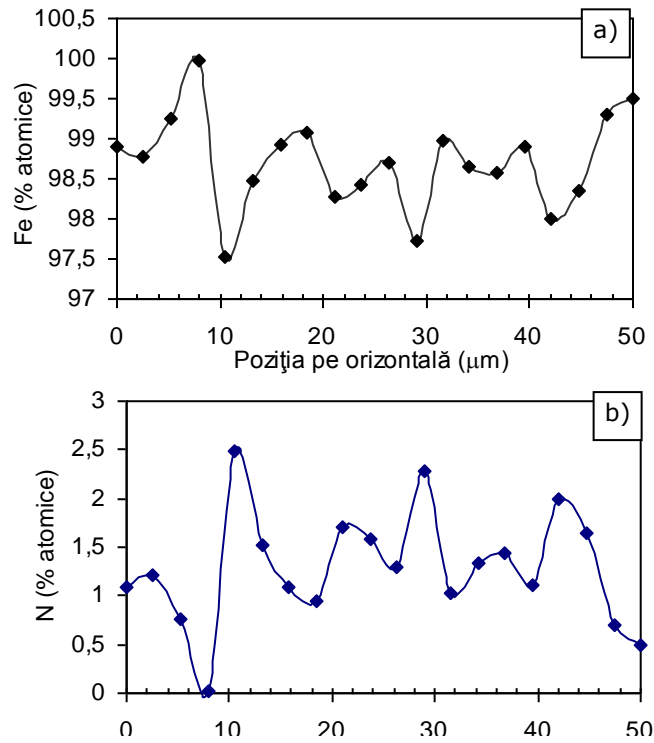


Fig.4.40. Profil orizontal al concentrației fierului (a) și azotului (b) în stratul de difuziune, în corelație cu experimentul din fig.4.39

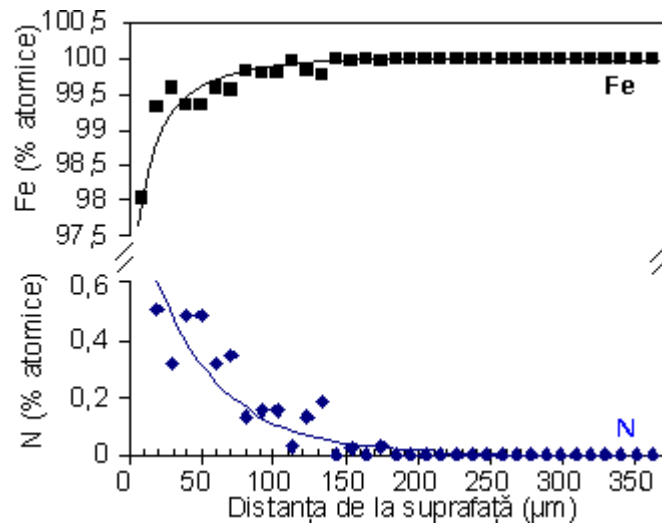


Fig. 4.41: Profil vertical al concentrației fierului și azotului în stratul de difuziune, în corelație cu experimentul din fig.4.39

În imaginile EPMA obținute în secțiunea epruvetei nitrurate la 560°C/14h, zona de difuziune apare neomogenă din punct de vedere chimic, cu zone mai închise sau mai deschise la culoare (fig.4.42). Conform principiului de formare a imaginilor EPMA, zonele închise la culoare ar trebui să conțină atomi ai elementelor ce au număr atomic mic (de exemplu, azot), iar zonele deschise la culoare, atomi ai elementelor ce au numărul atomic mare (de exemplu, fier).

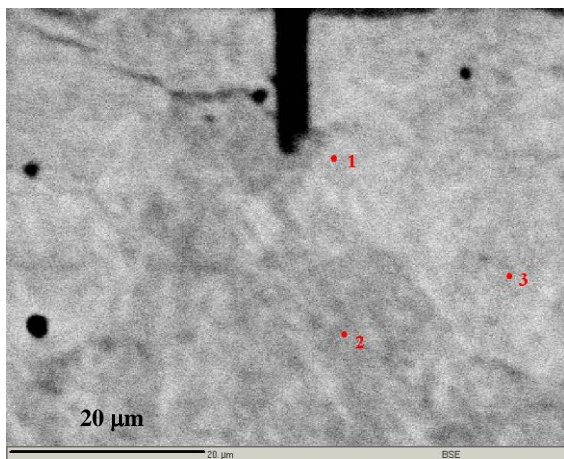


Fig.4.42. Determinarea concentrației azotului în diferite puncte din zona de difuziune a epruvetei nitrurate la 560°C/14h: 1-zona deschisă; 2-zona închisă; 3- zona deschisă

În tab.4.11 sunt înscrise valorile concentrațiilor azotului și fierului în diferite puncte din stratul de difuziune al epruvetei nitrurate la 560°C/14h.

Tab.4.11.

Concentrații determinate în diferite puncte din zona de difuziune a epruvetei nitrurate la 560°C/14h

Punct experimental	N (at%)	Fe (at%)	Total	Observație
1	2,0795	97,9205	100	Zona deschisă
2	0,8707	99,1293	100	Zona închisă
3	1,7101	98,2899	100	Zona deschisă
4	0,2799	99,7201	100	Zona deschisă, la 50 μm de suprafață
5	0	100	100	Zona deschisă, la 350 μm de suprafață

Valoarea concentrației azotului înregistrată în zona închisă (punctul 2, tab.4.11), este mai mică decât în zonele deschise la culoare (punctele 1 și 3, tab.4.11), fapt neașteptat în zonele din imaginea EPMA a stratului nitrurat. De asemenea, există o diferență mare între valorile concentrației azotului în diferitele zone deschise la culoare (punctele 1, 3 și 4, tab.4.11). Din aceste măsurători rezultă că neomogenitățile chimice prezente în proba nitrurată la 560°C/14h nu se datorează tratamentului de nitrurare.

Imaginea EPMA a zonei în care s-a determinat variația concentrației azotului în secțiunea epruvetei nitrurate la 530°C/10h este prezentată în fig.4.43, iar în fig.4.44 valorile acestora în funcție de distanța de la suprafață.

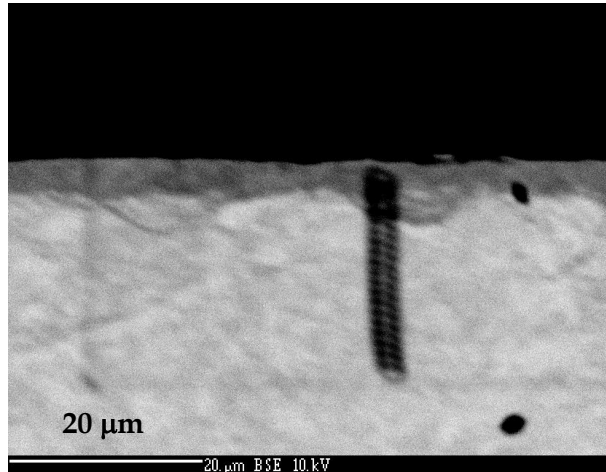


Fig.4.43. Imagine EPMA a zonei analizate din secțiunea epruvetei nitrurate la 530°C/10h

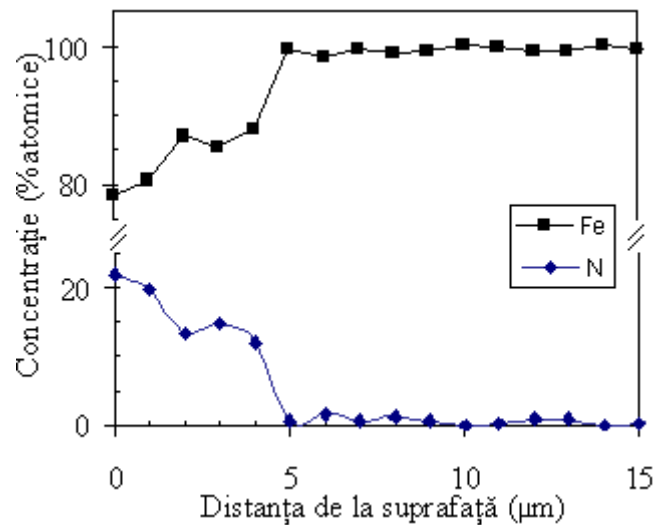


Fig.4.44. Variația concentrațiilor fierului și azotului, în corelație cu experimentul din fig. 4.43

Conform variației concentrației azotului în secțiunea epruvetei nitrurate la 530°C/10h, s-a identificat stratul de compuși pe o grosime de ~5 μm.

#### 4.5.2. Observații MEB asupra stratului nitrurat

Imaginile obținute cu ajutorul microscopului electronic (MEB) în secțiunea

epruvetelor din oțel 42CrMo4 nitrurate la 560°C/14h, respectiv la 530°C/10h sunt prezentate în fig.4.45 și fig.4.46.

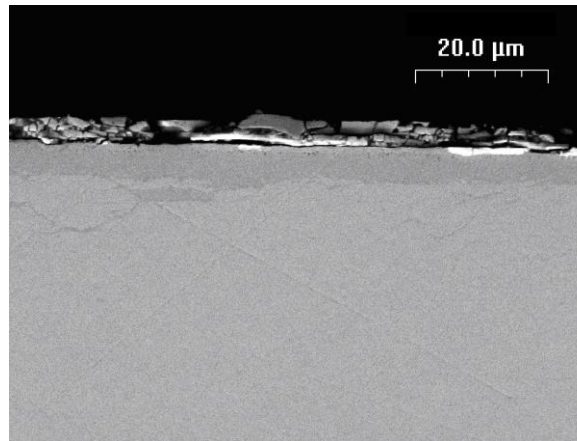


Fig.4.45. Imagine MEB în secțiunea epruvetei nitrurate la 560°C/14h. Mărire 1000x

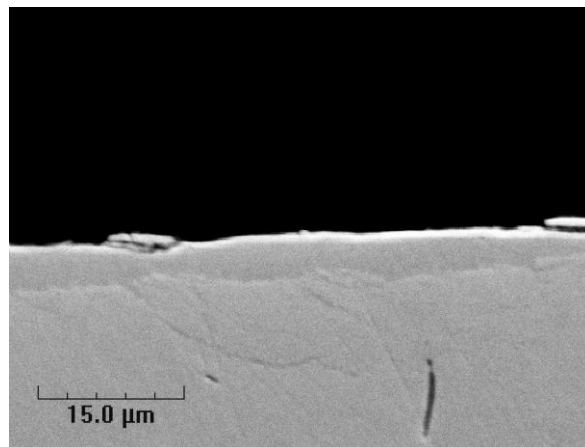


Fig.4.46. Imagine MEB în secțiunea epruvetei nitrurate la 530°C/10h. Mărire 2000x

Din figurile de mai sus se observă atât neomogenitatea grosimii stratului de compuși, cât și structura stratificată din stratul nitrurat. Stratul extern prezent pe suprafața epruvetei nitrurate la 560°C/14h pare complet detașat de stratul nitrurat (fig.4.45).

### 4.5.3 Analiza XRD a stratului nitrurat

Imediat după tratamentul de nitrurare la 560°C/14h suprafața epruvetei a fost supusă analizei cu ajutorul difracției de raze X (XRD). Rezultatele măsurătorilor obținute în funcție de unghiul de difracție a razelor X, indică, în principal, caracteristici provenite de la fluorescența fierului (fig.4.47). Picurile obținute

corespund în mare parte fazei  $\text{Fe}_4\text{N}$  (identificată conform bazei de date JCPDS 86-0231), cu incluziuni din faza  $\text{Fe}_3\text{N}$  (JCPDS 86-0232) precum și din magnetită  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDS 86-1362).

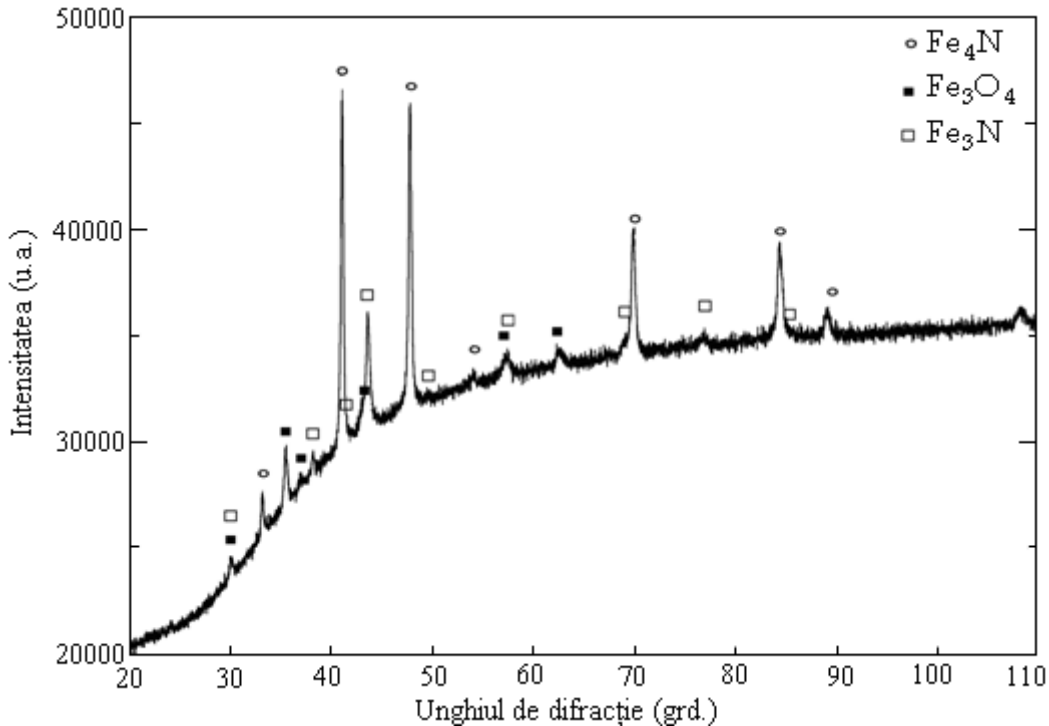


Fig.4.47. Spectru XRD caracteristic suprafeței epruvetei nitrurate la 560°C/14h

În anexa 6, fig.1 și fig.2, sunt prezentate rezultatele obținute în cadrul analizei difracției razelor X cu identificarea fazelor  $\text{Fe}_3\text{N}$  și  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

O compoziție de faze similară a fost observată și de P. Corengia pe o epruvetă oțel 41Cr4 nitrurată la 500°C timp de 20 de ore, într-o atmosferă de 75% $\text{H}_2$  și 25% $\text{N}_2$  [19]. Autorul a observat bune caracteristici de ductilitate și rezistență la oboseală atunci când stratul de compuși este alcătuit dintr-o singură fază de nitruri, fie  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ , fie  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ . Când sunt prezente ambele faze de nitruri în stratul de combinații se dezvoltă tensiuni interne cauzate de diferența structurilor celor două tipuri de nitruri [19].

#### 4.5.4 Microduratea stratului nitrurat

Duritatea superficială a epruvetelor nitrurate industrial a fost determinată cu ajutorul microdureometrului Vickers prezentat în subcapitolul 2.3.8. Toate măsurătorile au fost realizate cu sarcina de 2,94 N în secțiunea epruvetelor nitrurate la 500°C/6h, 530°C/10h și 560°C/14h, ce au fost în prealabil înglobate în rășină și pregătite metalografic conform metodei descrise în paragraful 4.5.1.1.

În cadrul încercărilor au fost efectuate trei tipuri de măsurători de microduritate, și anume:

- Pe adâncimea stratului nitrurat, (Profil vertical);
- În stratul nitrurat, pe o direcție paralelă cu suprafața (Profil orizontal);
- În zonele cu segregatii.

#### 4.5.4.1 Distribuția microdurității pe adâncimea stratului nitrurat

După aplicarea tratamentului termochimic de nitrurare, în zona de difuziune sunt prezente distorsiuni ale matricei de bază, datorită creșterii de volum și, implicit, a tensiunilor de compresiune apărute. Aceste fenomene, apărute în urma formării soluției solide de interstiție a azotului și a precipitatelor de nitruri coerente, conduc la creșterea semnificativă a durității [14, 19, 129].

Măsurătorile de microduritate au fost efectuate pe o lungime de aproximativ 1 mm, la fiecare 0,1 mm, în fig.4.48 fiind indicată pentru cele trei epruvete analizate distanța de la suprafață unde a fost realizată prima încercare.

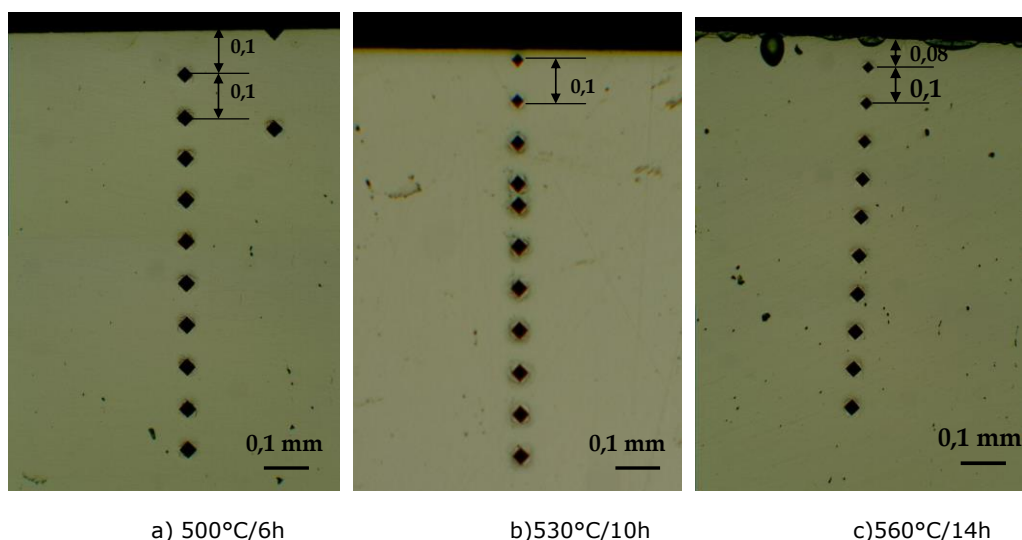


Fig.4.48. Distribuția amprentelor de microduritate în secțiunea epruvetelor nitrurate. Micrografii optice, 100x

Distribuțiile amprentelor de microduritate în secțiunea epruvetelor nitrurate la 500°C/6h (a), la 530°C/10h (b), respectiv la 560°C/14h (c) sunt prezentate în micrografiile optice din fig.4.48. Valorile microdurităților  $HV_{0,3}$  corespunzătoare profilurilor din fig.4.48.a-fig.4.48.c) sunt înscrise în tabelul din anexa 7, iar variația acestora cu distanța de la suprafață este prezentată în fig.4.49. Duritatea superficială a epruvetelor nitrurate la 530°C/10h, respectiv la 560°C/14h a crescut de ~1,8 ori față de duritatea miezului. În cazul epruvetei nitrurate la 500°C/6h, microduritatea măsurată în apropierea suprafeței are aproximativ aceeași valoare ca și cea a miezului. Acest lucru se datorează nitrurării probabil necorespunzătoare, fapt indicat și de micrografiile optice din fig.4.13.a și b.

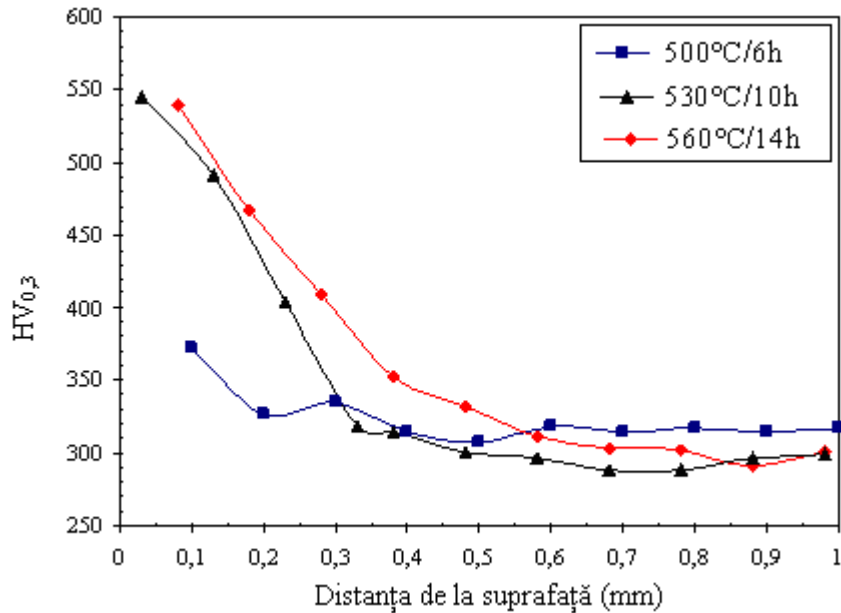


Fig.4.49. Variația microdurităților  $HV_{0,3}$  în secțiunea stratului nitrurat

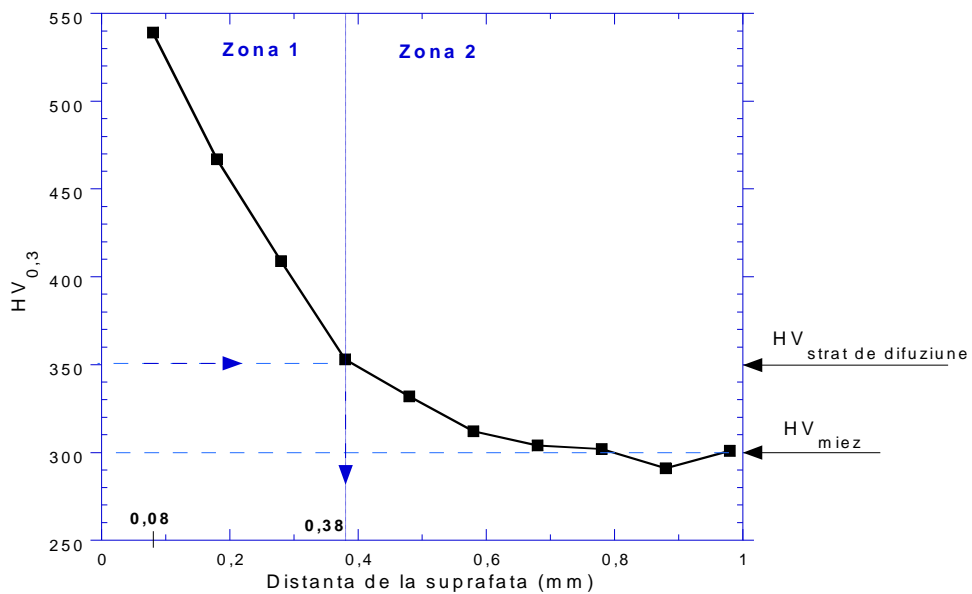


Fig.4.50. Identificarea stratului de difuziune al epruvetei nitrurate la 560°C/14h

Grosimea stratului de difuziune este definită convențional ca fiind distanța de la suprafață până la adâncimea unde duritatea este mai mare cu 50 unități Vickers față de duritatea miezului [6, 131]:



$$HV_{\text{strat de difuziune}} = HV_{\text{miez}} + 50 HV \quad (4.1)$$

Astfel, în cazul epruvetei nitrurate la 530°C/10h, duritatea miezului plus 50 HV conduce la o grosime a stratului de difuziune de ~0,32 mm. În cazul epruvetei nitrurate la 560°C/14h grosimea stratului astfel determinată este de ~0,38 mm (fig.4.50). Această valoare este apropiată de cea rezultată în urma analizei microscopice după atacul metalografic cu reactivul Picral (fig.4.11.c), respectiv cu reactivul Bisulfid (fig.4.16).

K. Genel [131], a determinat empiric grosimea stratului nitrurat al unei epruvete din marca de oțel 42CrMo4, cu ajutorul relației:

$$d_{42CrMo4} = 40608 \cdot \exp \left\{ 0,37 \left[ \ln \tau - \left( \frac{Q}{T} \right) \right] \right\} \quad (4.2)$$

unde semnificația termenilor este următoarea:

- $d$  - grosimea stratului nitrurat al oțelului 42CrMo4, în  $\mu\text{m}$ ,
- $\tau$  - durata de nitrurare, (h),
- $T$  - temperatura, (K),
- $Q=7000$  J/mol - energia de activare.

#### 4.5.4.2 Distribuția microdurității în stratul nitrurat

În continuare a fost determinată distribuția microdurității în secțiunea epruvetei nitrurate la 560°C/14h, respectiv în stratul de difuziune (Profilul 1, fig.4.51) și în matricea de bază (Profilul 2, fig.4.51), pe o direcție paralelă cu suprafața. Față de suprafața epruvetei Profilul 1 a fost realizat la distanța de 0,3 mm, iar Profilul 2 la distanța de 0,55 mm.

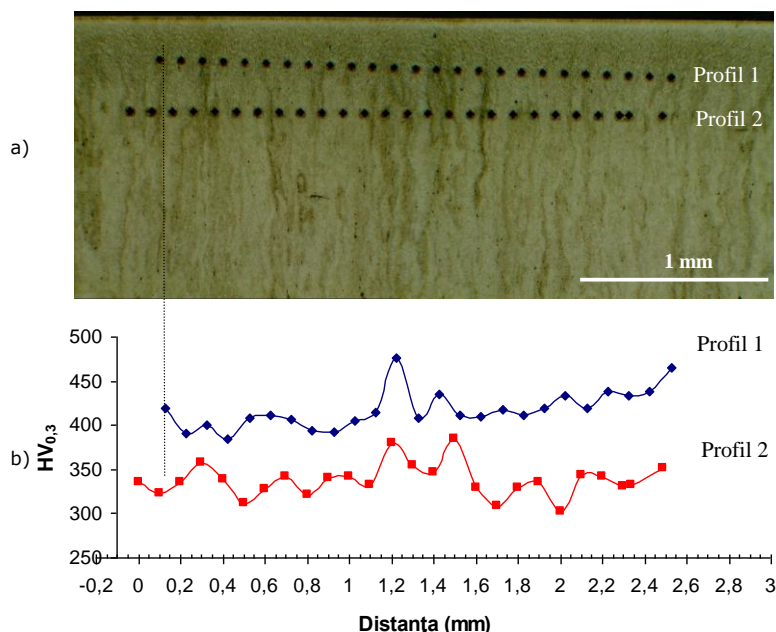


Fig.4.51. Profiluri de microduritate în direcție paralelă cu suprafața epruvetei nitrurate la 560°C/14h: a) dispunerea amprentelor microdurităților. Atac Picral, 50x; b) variația microdurităților HV<sub>0,3</sub>

În tabelul din anexa 8 sunt înscrise valorile microdunităților  $HV_{0,3}$  astfel determinate, iar în fig.4.51 este prezentată variația acestora cu distanța de la suprafață.

Efectul tratamentului de nitrurare aplicat probei supusă studiului se constată prin valorile sensibil mai mari ale microdunității obținute în stratul de difuziune (fig.4.51.b, Profilul 1), unde azotul este prezent în soluția solidă precum și sub formă de precipitate de nitruri, comparativ cu cele obținute în substrat (fig.4.51.b, Profilul 2). De asemenea, se remarcă o relativă uniformitate a valorilor microdunităților în zona stratului de difuziune (intervalele 0,1-1,1 și 1,6-2,5; Profilul 1, fig.4.51.b).

Pentru o mai bună înțelegere a variației microdunității pe direcția orizontală, după măsurători, epruveta a fost atacată cu reactivul Picral (fig.4.51.a). Astfel, se poate observa o reală corelație între poziția liniilor (benzilor) de segregatie și poziția maximelor valorilor dunităților determinate experimental (fig.4.51.b, Profilul 1 și Profilul 2).

#### 4.5.4.3 Distribuția microdunității în zonele cu segregatii

În continuare au fost efectuate încercări de microdunitate în diferite zone în care s-a observat, după atacul cu reactivul Picral, prezența segregatiilor (fig.4.52). Rezultatele măsurătorilor de microdunitate, notate 1-14 în fig.4.52, sunt înscrise în tab.4.12.

Tab.4.12.  
Microdunități  $HV_{0,3}$  corespunzătoare zonelor cu segregatii din epruveta nitrurată la 560°C/14h

<b>Punct experimental</b>	<b>Diametrul diagonalelor amprenteii</b>	<b><math>HV_{0,3}</math></b>
1	1,64-1,66	327
2	1,7-1,72	304
3	1,65-1,63	331
4	1,73-1,67	308
5	1,71-1,72	304
6	1,71-1,73	301
7	1,73-1,72	299
8	1,72-1,75	296,5
9	1,715-1,72	302
10	1,70-1,75	307
11	1,71-1,715	302
12	1,665-1,68	317
13	1,635-1,65	329
14	1,74-1,73	296

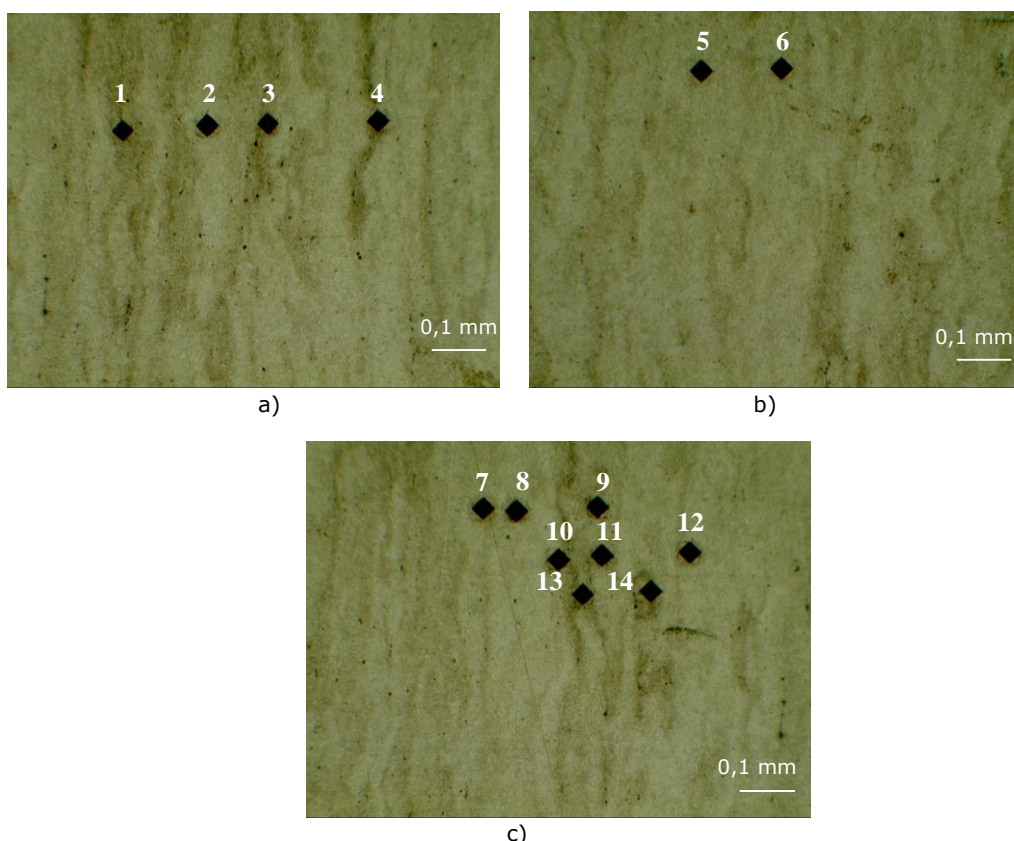


Fig.4.52. Distribuția amprentelor de microduritate în zonele cu segregării din epruveta nitrurată la 560°C/14h. Atac Picral, 100x

Micrografiile optice ale amprentelor microdurităților determinate în diferite zone cu segregării ale epruvetei nitrurate la 530°C/10h se prezintă în fig.4.53.a-fig.4.53.c, iar în tab.4.13 sunt înscrise valorile microdurităților obținute.

Tab.4.13. Microdurități HV<sub>0,3</sub> determinate în zonele cu segregării din epruveta nitrurată la 560°C/14h

Punct experimental	Diametrul diagonalelor amprenteii	HV <sub>0,3</sub>
1	1,715-1,72	302
2	1,735-1,76	293
3	1,68-1,675	316
4	1,67-1,69	315
5	1,69-1,71	308
6	1,66-1,68	319
7	1,655-1,67	320
8	1,735-1,74	295
9	1,725-1,71	301

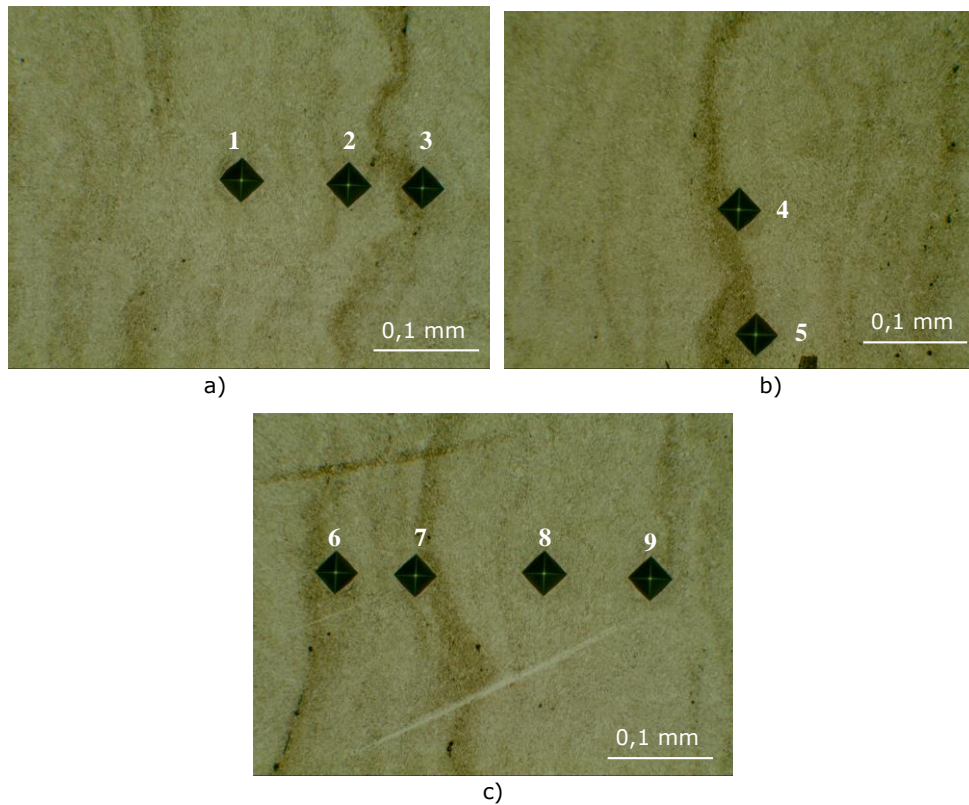


Fig.4.53. Distribuția amprentelor de microduritate în zonele cu segregării din epruveta nitrurată la 530°C/10h. Atac Picral, 200x

Pe baza valorilor măsurătorilor de microduritate  $HV_{0,3}$  înscrise în tab.4.12 și tab.4.13 se poate observa o reală corelație între valorile microdurităților și prezența segregărilor.

#### 4.6. Concluzii

Acest capitol, dedicat investigațiilor și cercetărilor privind structura și proprietățile stratului nitrurat în plasmă de amoniac a unor probe din marca de oțel 42CrMo4, debutează cu o sinteză a principalelor rezultate din literatură referitoare la natura fazelor, grosimea, precum și la duritatea superficială a stratului nitrurat (tab.4.1).

După aplicarea tratamentului termic prealabil de îmbunătățire, nitrurarea probelor din oțel este realizată cu varierea temperaturii și duratei de nitrurare, respectiv: 500°C/6h, 530°C/10h, 560°C/14h.

Analiza acestor probe a permis, prin corelarea rezultatelor obținute cu ajutorul spectroscopiei de fotoelectroni (XPS), microanalizei electronice (EPMA), microscopiei electronice (MEB), difracției de raze X (XRD), respectiv măsurătorilor de microduritate, formularea unor concluzii privind:

- defectele induse de tratamentul termochimic de nitrurare;
- defectele existente în materialul de bază, apărute în faza de elaborare a oțelului;
- determinarea influenței diferitelor defecte asupra structurii și proprietăților stratului nitrurat.

Cercetările efectuate au pus în evidență prezența în epruvetele analizate a două tipuri de defecte.

Primul, constă în prezența unui strat extern neaderent a cărui grosime este mai semnificativă în cazul epruvetei nitrurate la 560°C/14h (fig.4.22.a) și care acoperă stratul de compuși obținut în mod curent prin nitrurare. Prin analizele XPS și EPMA realizate pe suprafața acestui strat superficial, au fost identificate fazele constitutive, respectiv grăunți de nitrură  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, înconjurați de un strat de oxid. Această configurație structurală s-a format în stadiul final al tratamentului de nitrurare, ca urmare a contaminării cu oxigen, probabil prin introducerea de aer în cuptor. Pentru efectuarea analizei cantitative și calitative XPS în stratul de compuși, a fost necesară îndepărtarea acestui strat extern defectuos cu ajutorul unei băi chimice formată din 50% vol. acid clorhidric, 50% vol. apă. și 2 gr./l de hexametilentetramină (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>), cu rol de inhibitor de coroziune.

Cel de-al doilea tip de defect constă în prezența benzilor de segregării care au fost bine evidențiate după atacul metalografic cu reactivul Picral (fig.4.11.a-fig.4.11.c). Rezultatele acestei analize microstructurale au fost apoi corelate cu rezultatele încercărilor de microdurate și analiză chimică EPMA. Aceasta a permis studiul influenței segregărilor (din materialul de bază) și a structurii nitrurate (din stratul de difuzie) asupra proprietăților mecanice și, totodată, determinarea grosimii stratului nitrurat. În acest scop, s-au determinat profiluri de microdurate și de concentrație a fierului, azotului și oxigenului atât în direcție paralelă cu suprafața epruvetei cât și în adâncime.

Valorile grosimilor straturilor de compuși precum și a celor de difuziune rezultate în urma analizelor efectuate cu ajutorul diferitelor tehnici (microscopie optică, măsurători de microdurate și microanaliză electronică EPMA) sunt înscrise în tab.4.14.

Grosimea stratului nitrurat obținută cu ajutorul metodelor experimentale Tab.4.14.

Regim de nitrurare	Microscopie optică		Microdurate		EPMA	
	Strat de compuși (μm)	Strat de difuzie (mm)	Strat de compuși (μm)	Strat de difuzie (mm)	Strat de compuși (μm)	Strat de difuzie (mm)
<b>500°C/6h</b>	-	-	-	-	-	-
<b>530°C/10h</b>	6,3	0,28	-	0,32	5	-
<b>560°C/14h</b>	~8	0,4	-	0,38	7,5	0,15

Astfel, rezultatele la scară nanometrică, obținute prin analiza de suprafață XPS, corelate cu rezultatele experimentărilor EPMA și de microdurate (HV<sub>0,3</sub>), obținute la scară micrometrică, au condus la:

- o mai bună înțelegere a fenomenelor care au loc la nitrurarea industrială a oțelurilor;
- o evaluare mai corectă a parametrilor tehnologici de efectuare a acestui tratament termochimic;
- aprecierea condițiilor pe care trebuie să le îndeplinească materialul metalic la nivel microstructural, în vederea eficientizării tratamentului termochimic de nitrurare industrială.

## 5. Concluzii finale și contribuții personale

### 5.1. Concluzii finale

Din studiile și cercetările efectuate în această lucrare rezultă următoarele concluzii:

Ansamblul tehnicilor de analiză folosite – spectroscopia de fotoelectroni X (XPS), spectroscopia pierderilor de energie (EELS), determinări electrice, microscopia optică, microscopia electronică (MEB), difracția razelor X (XRD), microanaliza electronică (EPMA) și măsurători de microduritate – au permis o bună cunoaștere a stării suprafeței epruvetelor din oțel 42CrMo4 înainte și după tratamentul de nitrurare.

Studiile și cercetările experimentale s-au concretizat în două direcții principale: nitrurarea în laborator cu ajutorul unei surse de plasmă de azot și caracterizarea epruvetelor cu ajutorul XPS, EELS și măsurătorilor electrice, precum și nitrurarea industrială în plasmă de amoniac și analiza probelor cu ajutorul XPS, EPMA, microscopiei optice, MEB, XRD și a măsurătorilor de microduritate.

Prealabil tratamentului de nitrurare în laborator, suprafața epruvetelor a fost curățită de stratul de coroziune format în urma expunerii în atmosferă timp de 30 de zile, prin bombardament cu ioni de argon. Acest bombardament ionic a permis eliminarea stratului superficial format dintr-un strat de contaminare, un strat de oxihidroxid  $\gamma$ -FeOOH și un strat de oxid  $Fe_3O_4$ . Un model teoretic compus din monostraturi atomice succesive, împreună cu rezultatele experimentale obținute cu ajutorul analizei chimice XPS, a permis determinarea grosimii straturilor structurii complexe de coroziune. Astfel, stratul de contaminare cu carbon cu o grosime de 7 monostraturi atomice (2,1 nm) a fost eliminat după 2 minute de bombardament ionic, iar stratul de oxid  $Fe_3O_4$  având o grosime de 15 monostraturi atomice (63 nm), după 7 ore de bombardament cu încălzirea epruvetei la 300°C.

Determinarea valorii mărimii benzii interzise (gap-ului) cu ajutorul EELS a permis determinarea tipului de oxid prezent pe suprafața epruvetei, confirmând astfel rezultatele XPS.

Analiza chimică XPS a arătat că în experimentările efectuate cu ajutorul bombardamentului cu ioni de argon nu s-a îndepărtat în totalitate stratul de coroziune atmosferică prezent pe suprafața epruvetelor din oțel. Aceasta a influențat compoziția chimică obținută după nitrurarea în laborator timp de 2 ore la o temperatură de 360°C, din monostratul de azot format 70% a reprezentat oxidul. De asemenea, modelul propus pentru calculul grosimii stratului nitrurat a permis identificarea a două monostraturi atomice de oxid prezente pe suprafața epruvetei înainte de începerea tratamentului de nitrurare în laborator (paragraful 3.3.3.3).

Studiul suprafeței epruvetelor nitrurate în condiții de laborator a fost completat cu determinări electrice ce au pus în evidență pe epruveta curățită ionic, o variație curent-tensiune de tip ohmic, iar pe epruvetele nitrurate timp de 1 oră, respectiv 2 ore, o variație curent-tensiune specifică unei structurii MIM (metal-izolant-metal). S-a observat că domeniul barierei de potențial caracteristic structurii MIM, ce depinde de grosimea stratului izolant, este mai mare în cazul epruvetei

nitrurate timp de 2 ore comparativ cu cea nitrurată timp de 1 oră (fig.3.46 și fig.3.47).

Tratamentul de nitrurare industrială a fost realizat variind parametrii de tratament după cum urmează: 500°C/6h, 530°C/10h respectiv 560°C/14h.

Neomogenitatea chimică a materialului metalic de bază reprezentată prin benzile se segregăție (vizibile în urma atacului metalografic cu reactivul Picral, fig.4.11.a-c), apărute probabil în timpul etapei de elaborare a oțelului și a tratamentelor termice preliminare, a influențat rezultatele obținute prin nitrurare.

De asemenea, au fost realizate corelații între structura oțelului și variația durtății la nivel microscopic (pe lungimi de ~1mm) precum și cu variația conținutului de azot, realizată la nivel nanometric pe o distanță de 50 μm. Astfel, în direcție paralelă cu suprafața, în stratul de difuziune, măsurătorile de microdurtate indică o reală corelație între valorile obținute și prezența segregățiilor (fig.4.51-Profilul 2, fig.4.52, fig.4.53), iar variația conținutului de azot urmărește microzonele unde se găsesc precipitățile de nitruri.

În plus, examenul microstructural a evidențiat prezența unui strat extern neaderent cu grosimea de ~5 μm (fig.4.22.a), ce nu a permis detecția fotoelectronilor din stratul compact de nitruri. Fazele constitutive ale acestui strat extern au fost identificate cu ajutorul microanalizei electronice EPMA ca fiind grăunți de nitrură  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N înconjurați de un strat de oxid. Cu ajutorul unei soluții acide s-a îndepărtat stratul extern în scopul obținerii unui spectru XPS pe o suprafață cu nitrură  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Spectrul de fotoelectroni N<sub>1s</sub> înregistrat după curățirea chimică este format din contribuții ale azotului prezent în soluția solidă (la energia de legătură de 397,8 eV), precum și sub formă de precipitări de nitruri (396,8 eV).

O interpretare originală s-a atribuit naturii contribuției de la energia de legătură mai mare a spectrului de fotoelectroni Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> (710,7 eV) înregistrat pe suprafața nitrurată după curățirea chimică și ionică timp de 2 ore, ca aparținând legăturilor Fe-N și nu Fe-O (paragraful 4.5.1.3).

Grosimea stratului de compuși format pe suprafața epruvetelor analizate a fost estimată cu ajutorul microscopiei optice după atacului metalografic cu reactivii Nital 2%, Picral sau Metabisulfid de sodiu, iar mărimea grăunților după atacul cu Acid picric. De asemenea, prin examenul microstructural s-a identificat zona din stratul de difuziune unde azotul este prezent în soluția solidă precum și zona unde acesta este sub formă de precipitate de nitruri (puse în evidență cel mai bine după atacul cu reactivul Metabisulfid de sodiu, fig.4.17).

Rezultatele obținute cu ajutorul investigațiilor MEB și XRD au confirmat rezultatele obținute anterior referitoare la grosimea stratului, precum și la natura fazelor prezente pe suprafața epruvetelor din oțel nitrurate industrial.

De asemenea, aceste investigații sunt însoțite de comparații cu rezultate din literatura de specialitate referitoare la coroziunea atmosferică a epruvetelor din fier (paragraful 3.2.5.1.2), la nitrurarea oțelurilor în plasmă de azot (subcapitolul 3.3.1) precum și la structura și proprietățile stratului nitrurat ionic al oțelului 42CrMo4 (subcapitolul 4.2).

## 5.2. Contribuții personale

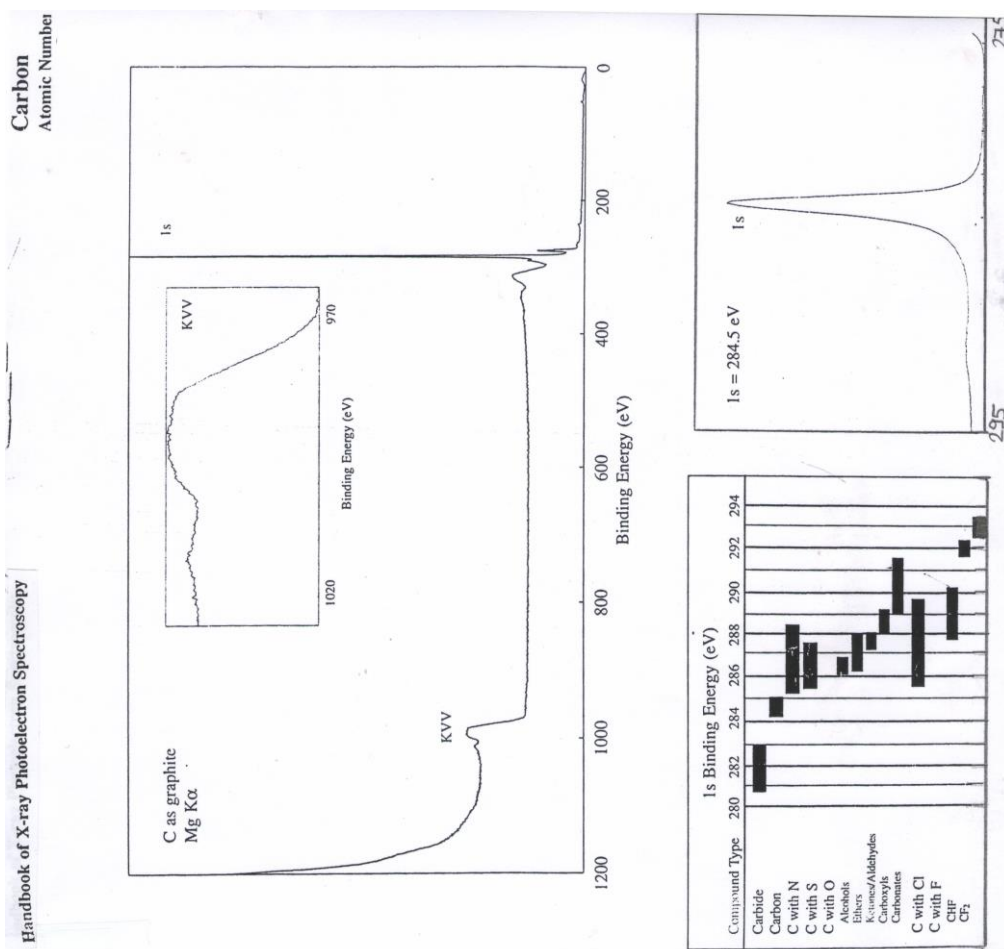
- 1) Interpretarea și corelarea rezultatelor experimentărilor realizate la nivel nanometric (EPMA) cu cele realizate la nivel micrometric (măsurători de microdurtate) pe probe din oțel nitrurate în plasmă, în condiții industriale.

- 2) Aplicarea tehnicii spectroscopiei de fotoelectroni (XPS) împreună cu bombardamentul ionic a permis o mai bună cunoaștere a suprafeței probelor înainte de realizarea tratamentului de nitrurare în laborator.
- 3) Conceperea și determinarea unui model de calcul pentru grosimi de straturi și determinarea fazelor constitutive din stratul de coroziune format pe suprafața probelor din oțel 42CrMo4.
- 4) Realizarea unui studiu comparativ privind compoziția și grosimea stratului de coroziune atmosferică a probelor din oțel, respectiv structura și proprietățile stratului nitrurat în plasmă de azot, precum și la cel nitrurat în plasmă de amoniac al oțelului 42CrMo4.
- 5) Rezultatele obținute și prezentate în teză au fost valorificate în 10 articole publicate în revistele: Applied Surface Science, Surface and Coatings Technology și Journal of Engineering (Anals of the Faculty of Engineering Hunedoara).

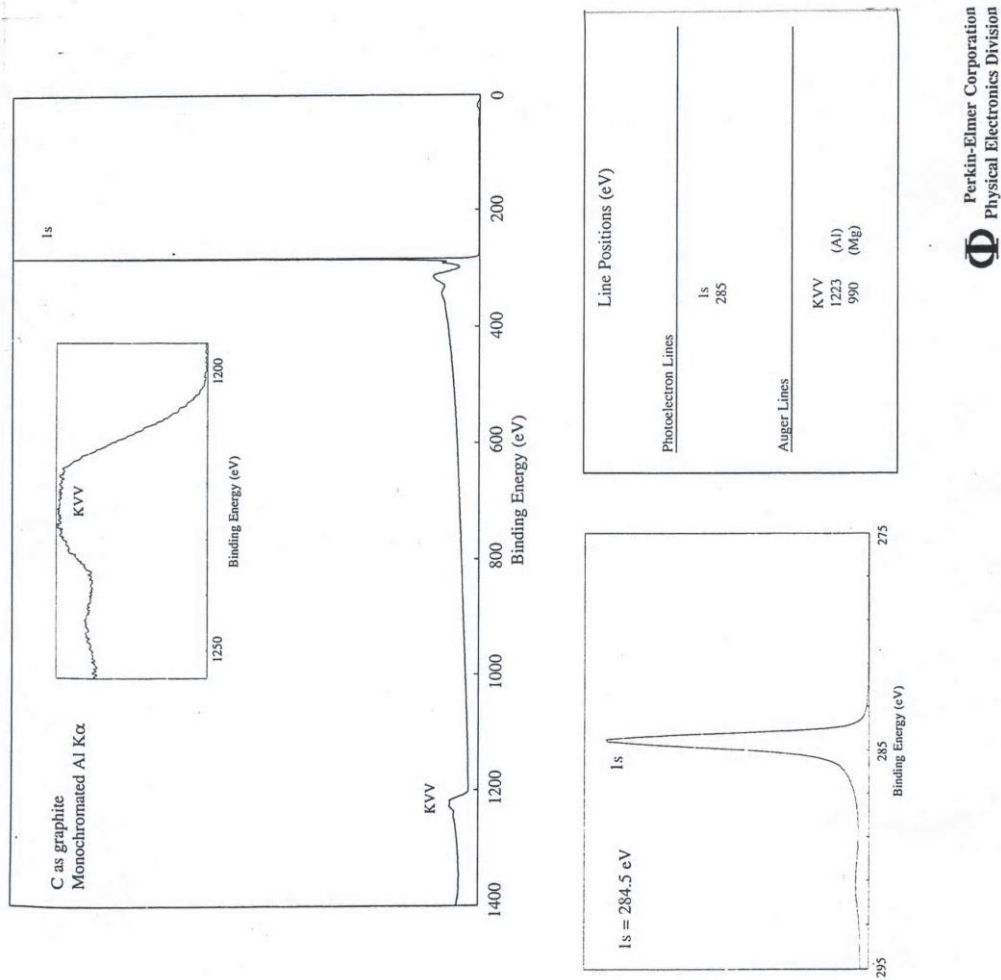


# Anexe

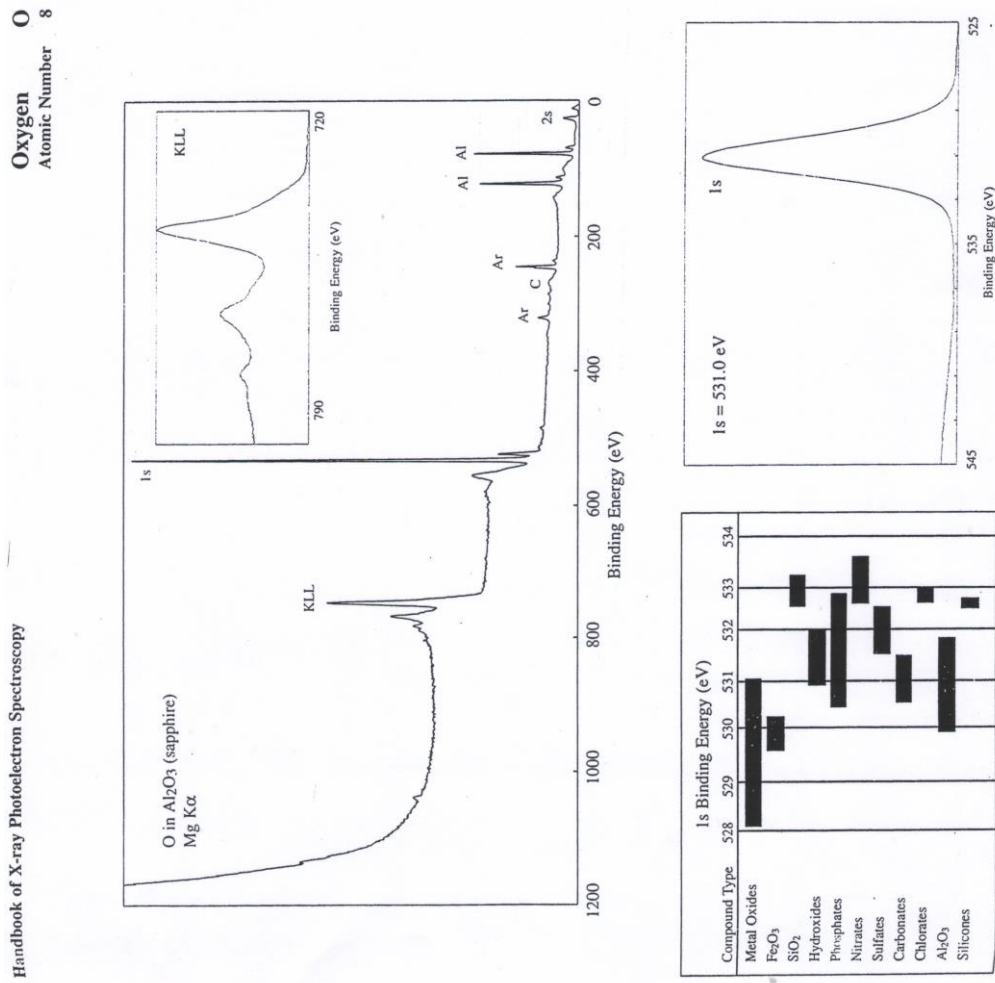
**A.1, Fig.1.** Valorile deplasării chimice și spectrele XPS standard ale carbonului



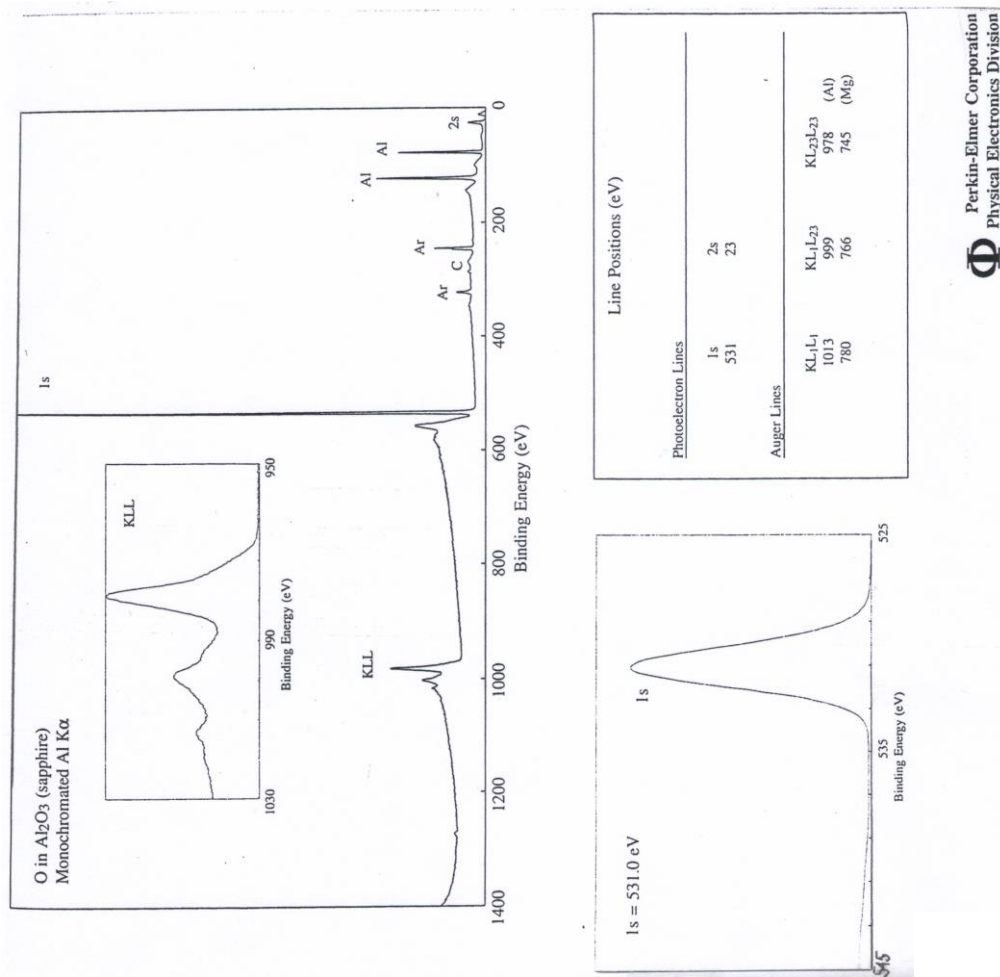
**A.1, Fig.2.** Valorile deplasărilor chimice și spectrele XPS standard ale carbonului



**A.2, Fig.1.** Valorile deplasărilor chimice și spectrele XPS standard ale oxigenului

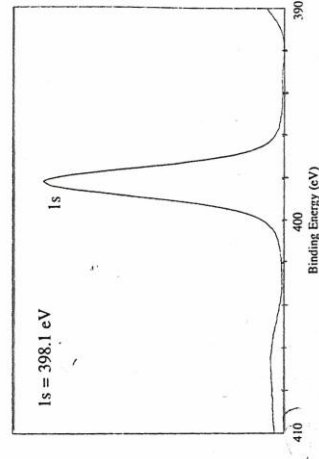
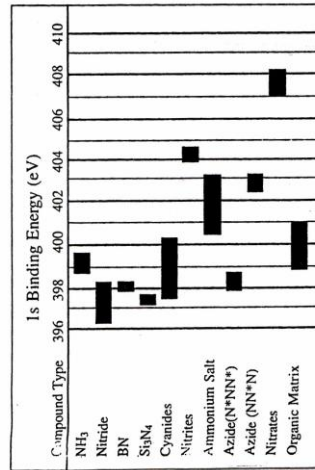
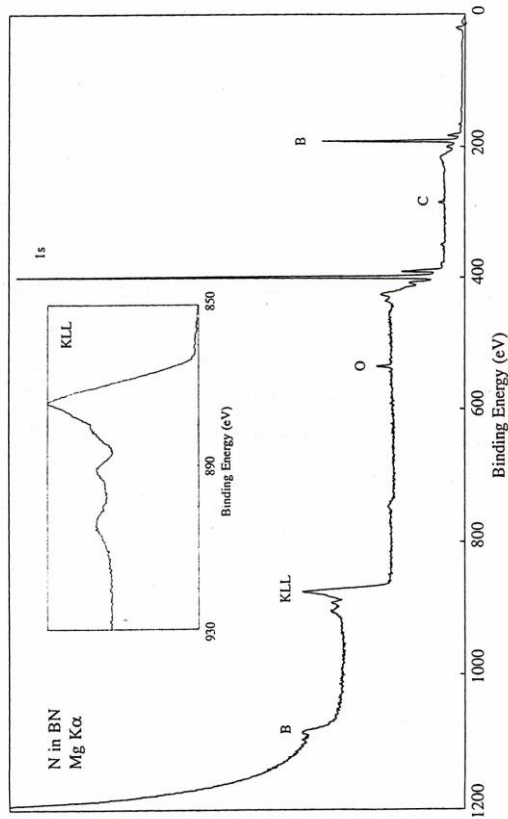


**A.2, Fig.2.** Valorile deplasărilor chimice și spectrele XPS standard ale oxigenului



**Nitrogen** **N**  
Atomic Number 7

Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy



**A.3, Fig.1.** Valorile deplasărilor chimice și spectrele XPS standard ale azotului

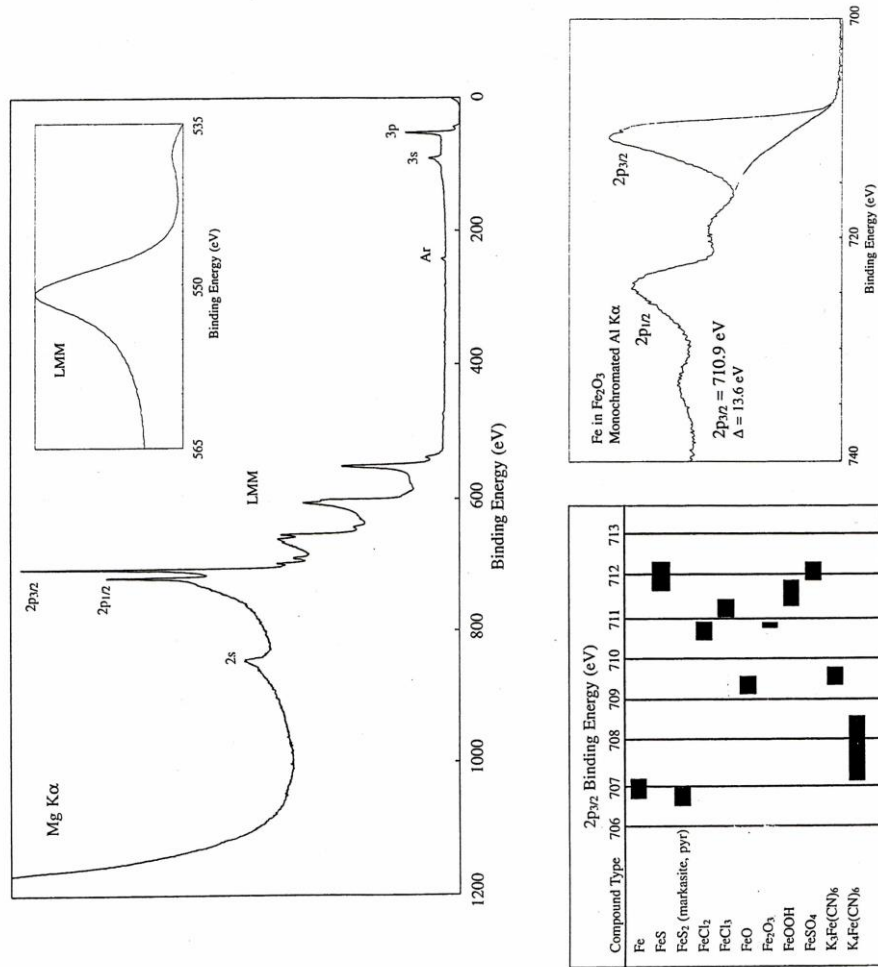
**A.3, Fig.2.** Valorile deplasărilor chimice și spectrele XPS standard ale azotului



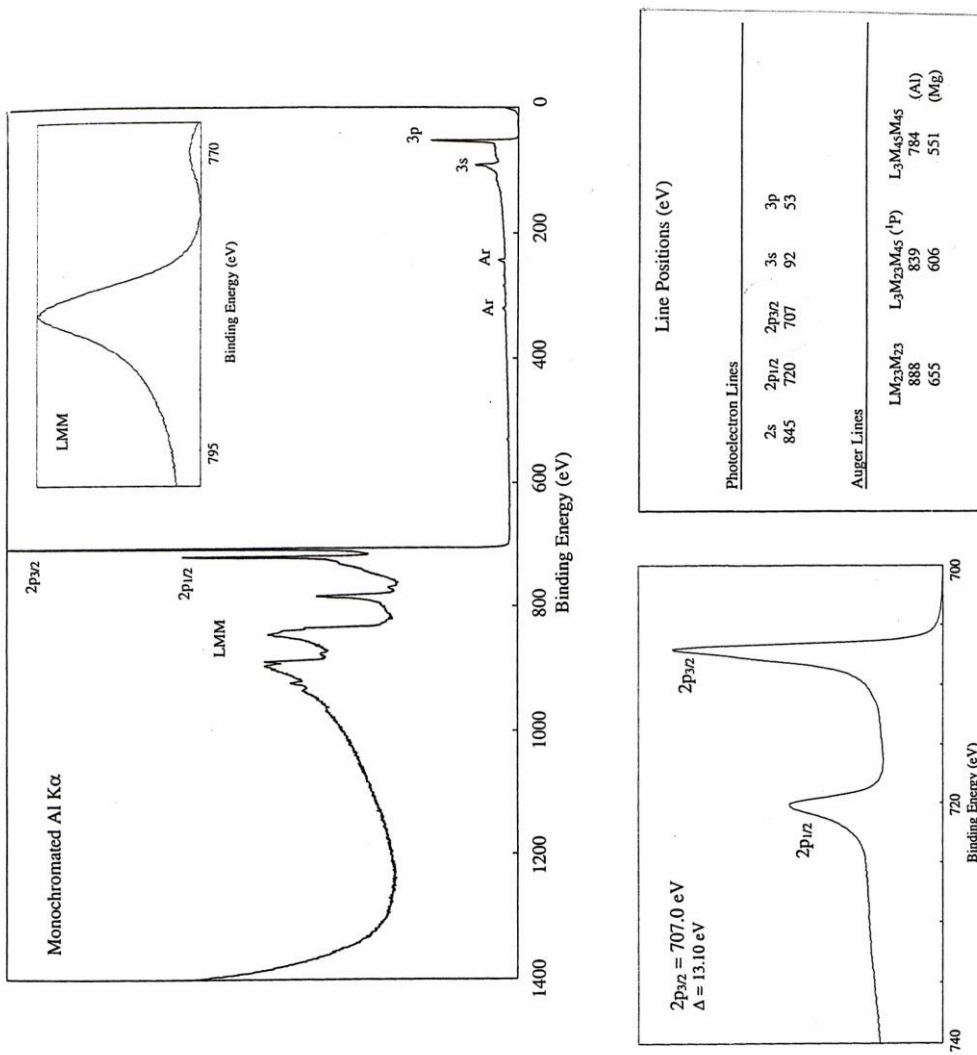
Perkin-Elmer Corporation  
 Physical Electronics Division

Iron Fe  
Atomic Number 26

A.4, Fig.1. Valorile deplasărilor chimice și spectrele XPS standard ale fierului



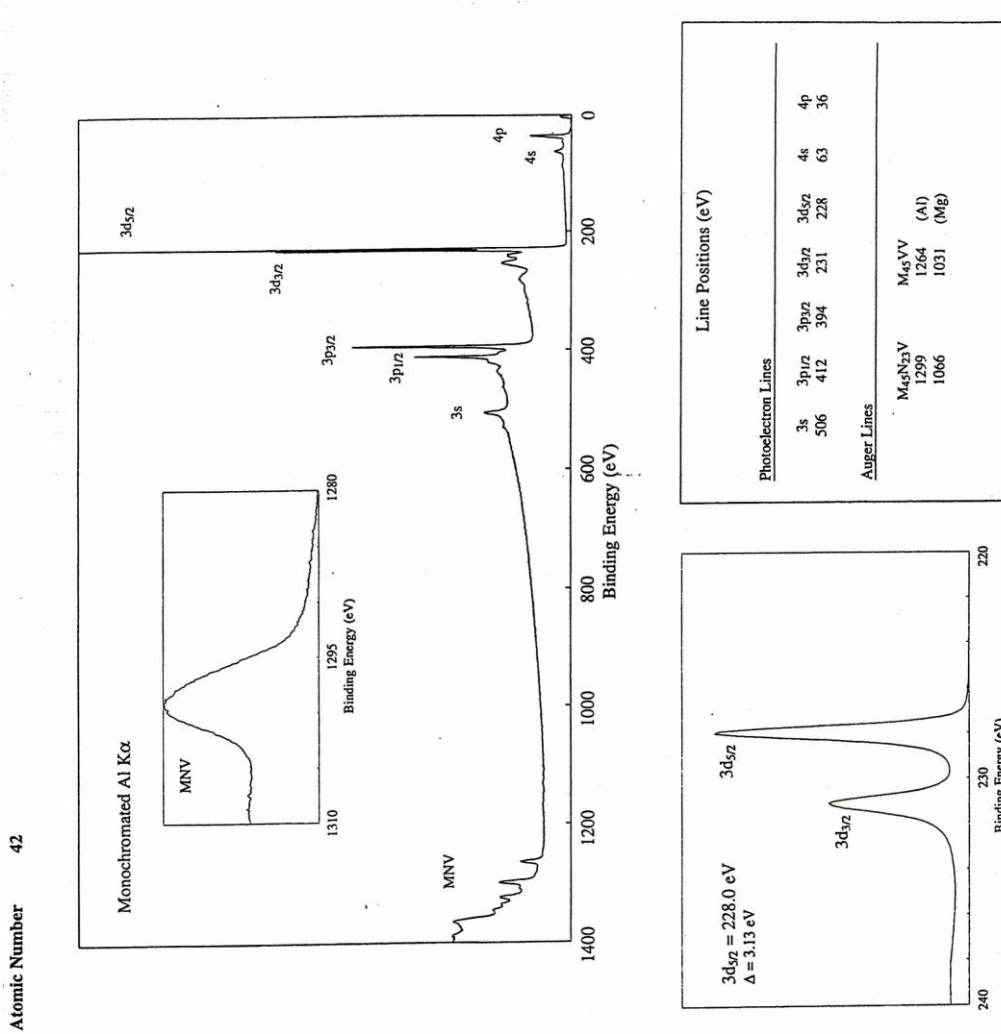
**A.4, Fig.2.** Valorile deplasărilor chimice și spectrele XPS standard ale fierului



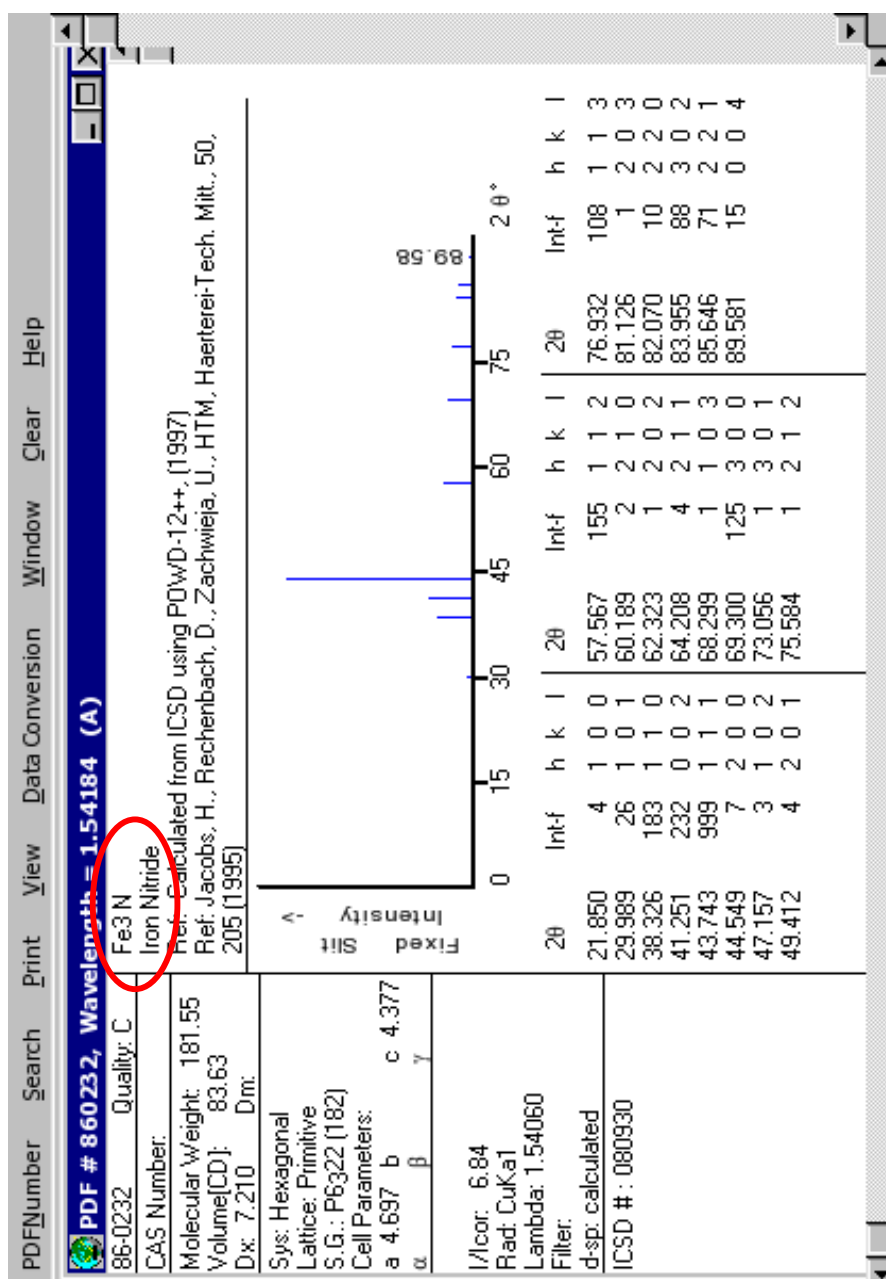




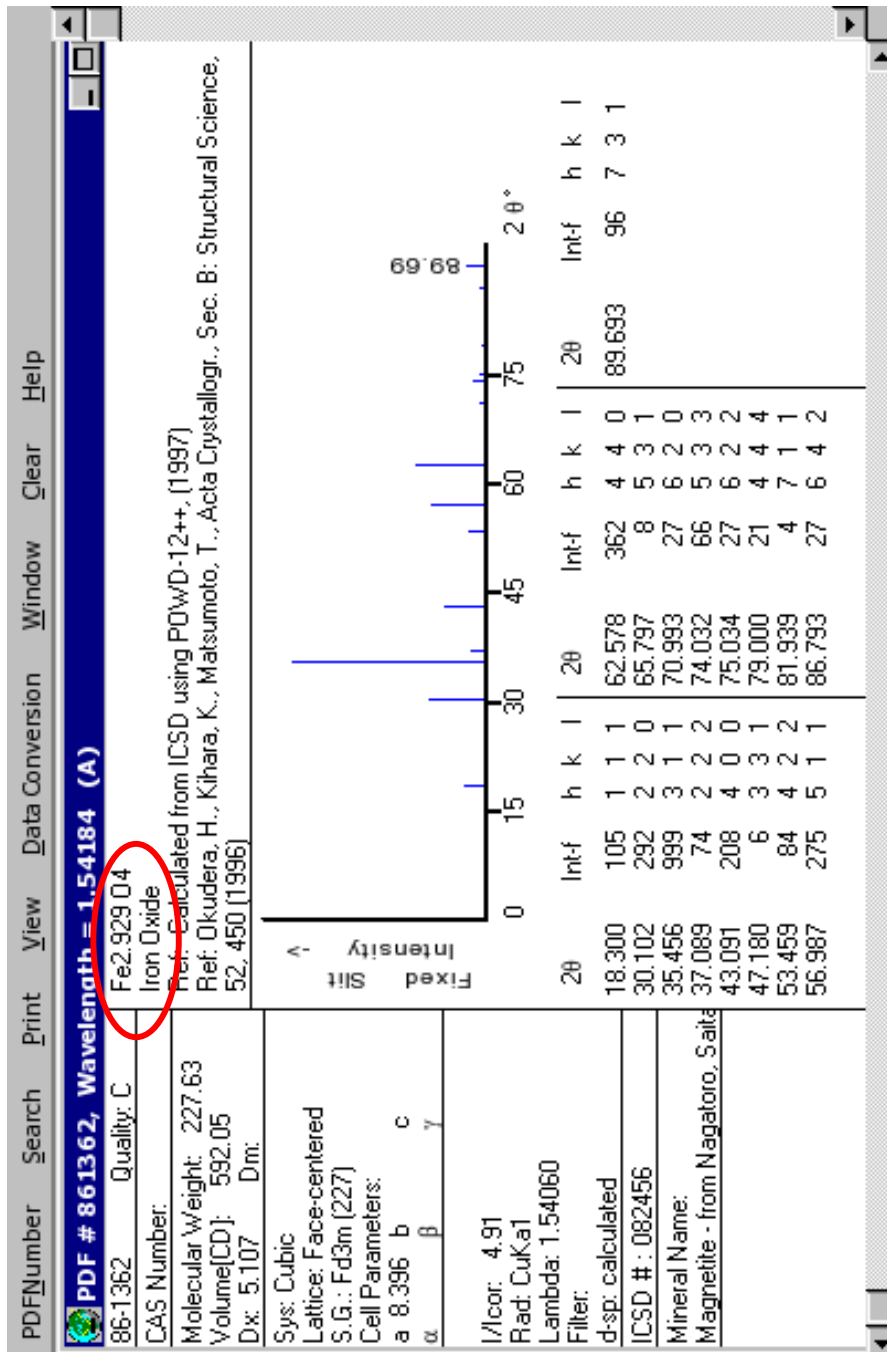
**A.5, Fig.2.** Valorile deplasării chimice și spectrele XPS standard ale molibdenului



A.6, Fig.1. Rezultatele obținute în cadrul analizei difracției razelor X (XRD)



**A.6, Fig.2.** Rezultatele obținute în cadrul analizei difracției razelor X (XRD)



A.7. Valorile microdureții HV<sub>0,3</sub> determinate în secțiunea stratului nitrurat

Distanța de la suprafață (mm)			Diametrul diagonalelor amprente			HV <sub>0,3</sub>		
500°C/ 6h	530°C/ 10h	560°C/ 14h	500°C/ 6h	530°C/ 10h	560°C/ 14h	500°C/ 6h	530°C/ 10h	560°C/ 14h
0,1	0,03	0,08	1,55- 1,545	1,28- 1,275	1,29- 1,28	371,5	545,5	539
0,2	0,13	0,18	1,65- 1,65	1,34- 1,35	1,37- 1,39	327	492	467
0,3	0,23	0,28	1,62- 1,635	1,49- 1,48	1,47- 1,48	335	404	409
0,4	0,33	0,38	1,67- 1,69	1,685- 1,66	1,59- 1,585	315	318	353
0,5	0,38	0,48	1,71- 1,69	1,68- 1,68	1,535- 1,64	308	315	332
0,6	0,48	0,58	1,69- 1,65	1,725- 1,72	1,715- 1,67	319	301	312
0,7	0,58	0,68	1,65- 1,71	1,73- 1,74	1,71- 1,71	315	296	304
0,8	0,68	0,78	1,67- 1,68	1,75- 1,76	1,72- 1,715	317	289	302
0,9	0,78	0,88	1,68- 1,68	1,75- 1,76	1,76- 1,74	315	289	291
1	0,88	0,98	1,67- 1,68	1,765- 1,74	1,73- 1,71	317	296,5	301
	0,98			1,73- 1,72			299	

**A.8.** Valorile microdurițărilor HV<sub>0,3</sub> determinate pe direcție paralelă cu suprafața epruvetei nitrurate la 560°C/14h

Nr. crt.	Distanța pe orizontală		Diametrul diagonalelor amprenteii		HV <sub>0,3</sub>	
	Profil 1	Profil 2	Profil 1	Profil 2	Profil 1	Profil 2
0	-	0	-	1,625-1,63		336
1	0,125	0,1	1,45-1,465	1,68-1,64	419	323
2	0,225	0,2	1,505-1,51	1,63-1,63	391,5	335
3	0,325	0,3	1,495-1,485	1,58-1,58	401	357
4	0,425	0,4	1,525-1,52	1,64-1,60	384	339
5	0,525	0,5	1,47-1,48	1,68-1,70	409	312
6	0,625	0,6	1,445-1,46	1,64-1,66	412	327
7	0,725	0,7	1,48-1,48	1,61-1,615	406	342
8	0,825	0,8	1,495-1,51	1,66-1,67	394,5	321
9	0,925	0,9	1,505-1,505	1,62-1,615	393	340
10	1,025	1	1,485-1,48	1,61-1,62	405	341
11	1,125	1,1	1,47-1,46	1,64-1,63	415	333
12	1,225	1,2	1,36-1,375	1,535-1,53	476	380
13	1,325	1,3	1,475-1,475	1,58-1,59	409	354
14	1,425	1,4	1,425-1,44	1,585-1,61	435	347
15	1,525	1,5	1,46-1,48	1,51-1,53	412	385
16	1,625	1,6	1,475-1,48	1,65-1,64	410	329
17	1,725	1,7	1,45-1,47	1,695-1,705	418	308
18	1,825	1,8	1,47-1,47	1,645-1,645	412	329
19	1,925	1,9	1,445-1,46	1,64-1,62	419	335
20	2,025	2	1,42-1,465	1,72-1,71	433,5	303
21	2,125	2,1	1,46-1,45	1,61-1,61	420	343
22	2,225	2,2	1,42-1,425	1,615-1,61	439	342
23	2,325	2,3	1,43-1,435	1,62-1,66	433,5	331
24	2,425	2,34	1,415-1,435	1,64-1,63	438	333
25	2,525	2,49	1,375-1,39	1,57-1,61	465,5	352

## Bibliografie

1. **S. MUKHERJEE**, *Plasma-based nitrogen incorporation techniques for surface modification*, Current Science, 83/3 (2002) 263-270
2. **M. PETIT**, *Etude par spectroscopies électroniques de la nitruration du phosphore d'indium*, Teză de Doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont II, 8 noiembrie 2004
3. **L. MAROT**, *Développement d'un nouveau système d'implantation ionique en immersion plasma et analyses des processus de nitruration de matériaux métalliques et semi-conducteurs*, Teză de Doctorat, Université de Poitiers, Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées, 23 Mai 2001
4. **H.K.D.H. BHADSHIA, R. HONEYCOMBE**, *Steels. Microstructure and Properties*, Ediția a III-a, Ed. Butterworth-Heinemann, Elsevier Ltd., USA, 2006
5. **D.L. PYE**, *Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing*, ASM International, 2003
6. **D. GHIGLIONE, C. LEROUX, C. TOURNIER**, *Nitruration, nitrocarburation et derives*, Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, M 1 227, 1996
7. **M. BERG, C.V. BUDTZ-JORGENSEN, H. REITZ, K.O. SCHWEITZ, J. CHEVALLIER, P. KRINGHOJ, J. BOTTIG**, *On plasma nitriding of steels*, Surface and Coatings Technology 124 (2000) 25-31
8. **G. VERMESAN, V. DEAC**, *Bazele tehnologice ale nitrurării ionice*, Editura Universității din Sibiu, ISBN 973-95604-0-7, 1992
9. **J.M. O'BRIEN, D. GOODMAN**, *Plasma (Ion) Nitriding of Steels*, ASM Handbook, Volum 4: Heat Treating, Editura ASM International-The Materials Information Company, USA, ISBN 0-87170-379-3, 1991
10. **S. MUKHERJEE, P.I. JOHN**, *Sheath assisted nitrogen ion implantation and diffusion hardening for surface treatment of metals*, Surface and Coatings Technology, 93 (1997) 188-191
11. **M.K. SHARMA, B.K. SAIKIA, A. PHUKAN, B. GANGULI**, *Plasma nitriding of austenitic stainless steel in N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> dc pulsed discharge*, Surface and Coatings Technology, 201 (2006) 2407-2413
12. **N. BALLAKHAL, K. DRAOU, J.L. BRISSET**, *Nitriding of 304 Steel by a Nitrogen Plasma: Increasing Corrosion Resistance*, Journal of Chemical Research (S.), (1999) 38-39
13. **H. MICHEL, T. CZERWIEC, M. GANTOIS, D. ABLITZER, A. RICARD**, *Progress in the analysis of the mechanisms of ion nitriding*, Surface and Coatings Technology, 72 (1995) 103-111
14. **Y. SUN, T. BELL**, *A numerical model of plasma nitriding of low alloy steels*, Materials Science and Engineering A, 224 (1997) 33-47
15. **J. WALKOWICZ**, *On the mechanisms of diode plasma nitriding in N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> mixtures under DC-pulsed substrate biasing*, Surface and Coatings Technology, 174 -175 (2003) 1211-1219
16. **J. WALKOWICZ, J. SMOLIK, K. MIERNIK**, *Research on physico-chemical bases of the ion nitriding process control with the use of plasma spectroscopic diagnostics*, Vacuum, 56 (2000) 63-69

17. **S. LI, R.R. MANORY, J.H. HENSLER**, *Compound layer growth and compound layer porosity of austenite plasma nitrocarburised non-alloyed steel*, Surface and Coatings Technology, 71 (1995) 112-120
18. **S. LI, R.R. MANORY**, *Surface Morphology and Compound Layer Pores of Plasma Nitrocarburized Low Carbon Steel*, Metallurgical and Materials Transactions A, 27A (1996) 135- 143
19. **P. CORENGIA, T.G. YBARRA, C. MOINA, A. CABO, E. BROITMAN**, *Microstructural and topographical studies of DC-pulsed plasma nitrided AISI 4140 low-alloy steel*, Surface & Coatings Technology, 200 (2005) 2391-2397
20. **L. TORCHANE, P. BILGER, J. DULCY, M. GANTOIS**, *Control of Iron Nitride Layers Growth Kinetics in the Binary Fe-N System*, Metallurgical and Materials Transactions A, 27A (1996) 1823-1835
21. **U. FIGUEROA, J. OSEGUERA, P.S. SCHABES-RETKHKIMAN**, *Growth kinetics of concomitant nitride layers in post-discharge conditions: modeling and experiment*, Surface and Coatings Technology, 86-87 (1996) 728-734
22. **J. LIU, L. ZHANG, A. SHAN**, *Monte Carlo calculation of Ising model with single-site anisotropy energy in ferromagnetic iron nitride system*, Physica Status Solidi B, 244/9 (2007) 3340-3346
23. **A. CONSTANT, G. HENRY, J.C. CHARBONNIER**, *Principes de base des traitements thermiques thermomécaniques et thermochimiques des aciers*, Editura Pyc, Paris, ISBN 2-85330-110-9, 1992
24. **W.D. CALLISTER**, *Science et génie des matériaux*, Ediția a V-a, Editura Dunod, Canada, ISBN 2-89113-687-X, 2000
25. **C.A. FIGUEROA, F. ALVAREZ**, *Surface hardness increasing of iron alloys by nitrogen-deuterium ion implanting*, Journal of Applied Physics, 96/12 (2004) 7742-7743
26. **G. MURRY**, *Aciers pour traitements thermiques. Normalisation*, Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, M 4 531
27. **L. UDRESCU**, *Tratamente de suprafață și acoperiri*, Editura Politehnica, Timișoara, 2000
28. **H.J. MATHIEU, E. BERGMANN, R. GRAS**, *Traité des matériaux, Vol. 4 : Analyse et technologie des surfaces, couches minces et tribologie*, Editura EPFL, Laussane, ISBN 2-88074-454-7, 2003
29. **J.F. MOULER**, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*, Editura Perkin- Elmer, USA, 1992
30. **N. IKEO**, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Editura JEOL, 1991
31. **J.P. EBERHART**, *Analyse structurale et chimique des métaux*, Editura Dunod, Paris, 1997
32. **D. BRIGGS, M.S. SEAH**, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Editura John Wiley & Sons, New York, ISBN 0-471-26279-X, 1985
33. **\*\*\*** NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, <http://srdata.nist.gov/xps/>
34. **S. TAUMA, C.J. POWELL, D.R. PENN**, *Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range*, Surface and Interface Analysis, 21 (1994) 165-176
35. **D. BRIGGS, J.T. GRANT**, *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Editura IM Publications and SurfaceSpectra Limited, Anglia, ISBN 1-901019-04-7, 2003



- 36.\*\*\*<http://www.lasmea.univ-bpclermont.fr/Personnel/Bernard.Gruzza/IMFP.html>
37. **T.M. DUC**, *Analyse de surface par ESCA. Analyse élémentaire et applications*, Techniques de l'ingénieur, traite Analyse et Caractérisation
38. **B. BRIGGS**, *Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS*, Editura Cambridge University Press, Anglia, ISBN 0-521-35222-3, 1998
39. **T.J. CHUANG, C.R. BRUNDLE, K. WANDEL**, *An X-Ray photoelectron spectroscopy study of the chemical changes in oxide and hydroxide surfaces induced by Ar<sup>+</sup> ion bombardment*, Thin Solid Films, 53 (1978) 19-27
40. **C. KITTEL**, *Physique de l'état solide*, Editia a 8-a, Dunod, Paris, ISBN 978-2-10-049710-2, 2007
41. **B. BARTOLO**, *Spectroscopy and Dynamics of Collective Excitations in Solids*, Volum 356, Plenum Press, New York, ISBN 0-306-45390-8, 1997
42. **R.F. EGERTON**, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Second Edition, Plenum Press, New York, ISBN 0-306-45223-5, 1996
43. **F. PELLERIN**, *Etude des structures fines de la distribution energetique des electrons emis sous bombardement electronique par une surface d'aluminium propre et de leur modification au cours de l'adsorption d'oxygene, d'hydrogene ou de la segregation de carbone*, Teză de doctorat, Universitatea Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, Franța, 1981
44. **B. GRUZZA**, *Contribution a l'analyse quantitative des spectroscopies electroniques: AES, EELS, EPES: Application a la caractérisation des surfaces et interfaces InP(100)*, Teză de doctorat, Universitatea Blaise-Pascal, Clermont-Ferrand II, N°389, 1987
45. **A. JABLONSKI, C. JANSON, S. TOUGAARD**, *Elastic electron backscattering from surfaces: prediction of maximum intensity*, Physical Review B, 47 (1993) 7420 – 7430
46. **A.R. WEST**, *Solid State chemistry and its applications*, Editura John Wiley & Sons Ltd., ISBN 0 471 90377 9, New York, 1984
47. **H. MATHIEU**, *Physique des semiconducteurs et des composants electroniques*, Ediția a V-a, Editura Dunod, ISBN 2-10-048633-0, Paris, 2004
48. **Z. BENAMARA, N. MECIRDI, B. BACHIR BOUIADJRA, L. BIDEUX, B. GRUZZA, C. ROBERT**, *XPS, electric and photoluminescence-based analysis of the GaAs (100) nitridation*, Applied Surface Science, 252 (2006) 7890–7894
49. **Z. BENAMARA, B. AKKAL, A. TALBI, B. GRUZZA**, *Electrical transport characteristics of Au/n-GaN Schottky diodes*, Materials Science and Engineering C 26 (2006) 519 – 522
50. **L. BIDEUX, S. MERLE, C. ROBERT, B. GRUZZA, Z. BENAMARRA, S. TIZI, M. CHELLALI**, *Passivation of III-V Compounds used for Metal-Insulator-InP(100) Structures*, Surface and Interface Analysis, 26 (1998) 177-181
51. **M. FLORI, B. GRUZZA, L. BIDEUX, G. MONIER, C. ROBERT-GOUMET**, *A study of steel surface contamination by XPS electron spectroscopy*, Journal of Engineering, Annals of Faculty of Engineering of Hunedoara, Tome V, Fascicole 1, ISSN 1584 – 2665, (2007) 165-170
52. **M. FLORI, B. GRUZZA, L. BIDEUX, G. MONIER, C. ROBERT-GOUMET**, *A study of the 42CrMo4 steel surface by quantitative XPS electron spectroscopy*, Applied Surface Science, 254 (2008) 4738–4743
53. **T. STENBERG, P. VUORISTO, J. KERANEN, T. MANTYLA, M. BUCHLER, S. VIRTANEN, P. SCHMUKI, H. BOHNI**, *Characterization of r.f.-sputtered*

- iron oxide films for modeling passive films*, Thin Solid Films 312 (1998) 46-60
54. **A. CORNET, J.P. DEVILLE**, *Physique et ingénierie des surfaces*, Editura EDP Sciences, Strasbourg, ISBN 2-96883-352-7, 1998
55. **W.A. LADD, M.W. LADD**, *Enciclopedia of industrial chemical analysis. Electron probe microanalysis*, Vol. 1, Editura John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966
56. **J.A. BELK**, *Design of Microanalysers*, în volumul *Electron microscopy and microanalysis of metals*, Editura Elsevier Publishing Co. Ltd., Anglia, 1968
57. **J. PHILIBERT, R. TIXIER**, *Some problems with quantitative electron probe microanalysis*, Volumul: *Quantitative Electron Probe Microanalysis*, Publicație a National Bureau of Standards, Washington D.C., 1968
58. **G. BERANGER, H. MAZILLE**, *Approche scientifique des surfaces. Caractérisation et propriétés*, Techniques de l'Ingénieur, M 1 425, 1996
59. **C. LABIDI**, *Amélioration de la durée de service d'outils d'usinage du bois par traitements de surface et préparation de l'arête de coupe*, Teză de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (ENSAM), Paris, Nr. 432, 2006
60. \*\*\* SR EN 10083-1:1995, *Oțeluri pentru călire și revenire. Partea1: Condiții tehnice de livrare pentru oțelurile speciale*
61. **M. MCCAFFERTY**, *Determination of the Concentration of Surface Hydroxyl Groups on Metal Oxide Films by a Quantitative XPS Method*, Surface and Interface Analysis, 26 (1998) 549-564
62. **C.A. FIGUEROA, A.S. FERLAUTO, F. ALVAREZ**, *Identification of the mechanism-limiting nitrogen diffusion in metallic alloys by in situ photoemission electron spectroscopy*, Journal of Applied Physics, 94/8 (2003) 5435-5437
63. **C.A. FIGUEROA, E. OCHOA, F. ALVAREZ**, *Influence of the ion mean free path and the role of oxygen in nitriding processes*, Journal of Applied Physics Volume 94, Number 4, 2003, 2242-2247
64. **W. MOLLER, S. PARASCANDOLA, T. TELBIZOVA, R. GUNZEL, E. RICHTER**, *Surface processes and diffusion mechanisms of ion nitriding of stainless steel and aluminium*, Surface and Coatings Technology 136 (2001) 73-79
65. **C.A. FIGUEROA, F. ALVAREZ**, *In situ photoemission electron spectroscopy of plasma-nitrided metal alloys*, Journal of Applied Physics 97, 103528 (2005) 103528-1 ÷ 103528-6
66. **S. SUZUKI, K. YANAGIHARA, K. HIROKAWA**, *XPS study of oxides formed on the surface of high-purity iron exposed to air*, Surface et Interface Analysis, 30 (2000) 372-376
67. **K.S. KIM, N. WINOGRAD**, *X-ray photoelectron spectroscopic studies of nichel-oxygen surfaces using oxygen and argon ion-bombardment*, Surface Science, 43 (1974) 625-643
68. **K.R. RHODES**, *Application Note: Sputter Reduction of Iron Oxide*, Modern Microscopy online journal, 2005
69. **C.R. BRUNDLE, T. J. CHUANG, K. WANDEL**, *Core and valence level photoemission studies of iron oxide surfaces and the oxidation of iron*, Surface Science, 68 (1977) 459-468
70. **C. LEYGRAF, S. EKELUND**, *A LEED-AES study of the oxidation of Fe(110) and Fe (100)*, Surface Science, 40 (1973) 609-635
71. **C.S. KUIVILA, J.B. BUTT, P.C. STAIR**, *Characterization of surface species on*

- iron synthesis catalyst by X-ray photoelectron spectroscopy, *Applied Surface Science*, 32 (1988) 99-121
72. **D.R. COUSENS, B.J. WOOD, J.Q. WANG, A. ATRENS**, *Implications of specimen preparation and of surface contamination for the measurement of the grain boundary carbon concentration of steels using x-ray microanalysis in an UHV FSTEM*, *Surface and Interface Analysis*, 29 (2000) 23-32
  73. **G. BHARGAVA**, *Characterization of the "native" surface thin film on pure polycrystalline iron: A high resolution XPS and TEM study*, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 4322-4329
  74. **E.J. MIOLA, S.D. DE SOUZA, P.A.P. NASCENTE, M. OLZON-DIONYSIO, C.A. OLIVIERI, D. SPINELLI**, *Surface characterisation of plasma-nitrided iron by X-ray photoelectron spectroscopy*, *Applied Surface Science*, 144-145 (1999) 272-277
  75. **A. ROSSI, B. ELSENER, G. HAHNER, M. TEXTOR, N.D. SPENCER**, *XPS, AES and ToF-SIMS investigation of surface films and the role of inclusions on pitting corrosion in austenitic stainless steels*, *Surface and Interface Analysis*, 29 (2000) 460-467
  76. **F. MAHBOUBI, M. FATTAH**, *Duplex treatment of plasma nitriding and plasma oxidation of plain carbon steel*, *Vacuum*, 79 (2005) 1-6
  77. **G.W. SIMMONS, B.C. BEARD**, *Characterization of acid-base properties of the hydrated oxides on iron and titanium metal surfaces*, *Journal of Physical Chemistry*, 91/5 (1987) 1143-1148
  78. **G. KURBATOV, E. DARQUE-CERETTI, M. AUCOUTURIER**, *Characterization of hydroxylated oxide film on iron surfaces and its acid-base properties using XPS*, *Surface and Interface Analysis*, 18 (1992) 811
  79. **M. ARONNIEMI, J. SAINIO, J. LAHTINEN**, *XPS study on the correlation between chemical state and oxygen-sensing properties of an iron oxide thin film*, *Applied Surface Science* 253 (2007) 9476-9482
  80. **B. ACHARD**, *Effect of iron bombardment at low energy on (100) InP surfaces, studied by Auger electron spectroscopy*, *Surface Science*, 160 (1985) 519-523
  81. **L. BIDEUX, Y. OULD-METIDJI, B. GRUZZA, V. MATOLIN**, *Study of InP(100) surface nitridation by x-ray photoelectron spectroscopy*, *Surface and Interface Analysis* 34 (2002) 712-715
  82. **M. PETIT, D. BACA, S. ARABASZ, L. BIDEUX, N. TSUD, S. FABIK, B. GRUZZA, V. CHAB, V. MATOLIN, K.C. PRINCE**, *Nitridation of InP(100) surface studied by synchrotron radiation*, *Surface Science* 583 (2005) 205-212
  83. **M. PETIT, Y. OULD-METIDJI, CH. ROBERT, L. BIDEUX, B. GRUZZA, V. MATOLIN**, *First stages of the InP(1 0 0) surfaces nitridation studied by AES, EELS and EPES*, *Applied Surface Science*, 212-213 (2003) 601-606
  84. **S. TANUMA, C.J. POWELL, D.R. PENN**, *Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range*, *Surface and Interface Analysis*, 21 (1993) 165-176
  85. \*\*\* <http://www.webelements.com>
  86. **S.J. OH, D.C. COOK**, *Characterization of the Corrosion Products Formed on Carbon Steel in a Marine Environment*, *Journal of the Korean Physical Society*, 36/2 (2000) 106-110
  87. **S. HOERLE, F. MAZAUDIER, PH. DILLMANN, G. SANTARINI**, *Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. II. Mechanistic modelling of wet-dry cycles*, *Corrosion Science*, 46 (2004) 1431-1465

88. **S. LAPUERTA**, *Etude de la corrosion du fer à l'interface de différents milieux (eau, air) soumis à l'irradiation de protons*, Teză de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I, 20 Octobre 2005
89. **R. BALASUBRAMANIAM, A.V. RAMESH KUMAR, P. DILLMANN**, *Characterization of rust on ancient Indian iron*, *Current Science*, 85/11 (2003) 1546-1555
90. **S. NASU, T. KAMIMURA, T. TAZAKI**, *Investigation of Rust Formed on Steel Surfaces and Related Oxyhydroxides*, *Hyperfine Interactions*, 139/140 (2002) 175-182
91. **Y.Y. CHEN, H.J. TZENG, L.I. WEI, L.H. WANG, J.C. OUNG, H.C. SHIH**, *Corrosion resistance and mechanical properties of low-alloy steels under atmospheric conditions*, *Corrosion Science*, 47 (2005) 1001-1021
92. **R. SABOT, M. JEANNIN, M. GADOULEAU, Q. GUO, E. SICRE, PH. REFAIT**, *Influence of lactate ions on the formation of rust*, *Corrosion Science*, 49 (2007) 1610-1624
93. **N. BIRKS, G.H. MEIER, F.S. PETTIT**, *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*, Ediția a II-a, Editura Cambridge University Press, New York, 2006
94. **Y. J. KIM, C. WESTPHAL, R.X. YNZUNZA, Z. WANG, H.C. GALLOWAY, M. SALMERON, M.A. VAN HOVE, C.S. FADLEY**, *The growth of iron oxide films on Pt(111): a combined XPD, STM, and LEED study*, *Surface Science*, 416 (1998) 68-111
95. **C. LEYGRAF, G. HULTQUIST**, *Initial oxidation stages on Fe-Cr (100) and Fe-Cr (110) surfaces*, *Surface Science*, 61 (1976) 69-84
96. **J. THERY, C. TERNON, B. PELISSIER, T. LUCIANI, T. BARON**, *Elaboration et étude d'oxydes de fer en couches minces*, <http://www.ltm-cnrs.fr/Elaboration-et-etude-d-oxydes-de.html>
97. **G. TARRACH, D. BURGLER, T. SCHAUB, R. WIESENDANGER, H-J. GUNTHERODT**, *Atomic surface structure of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) in different preparation stages studied by scanning tunneling microscopy*, *Surface Science*, 285 (1993) 1-14
98. **A.P. GROSVENOR, J.T. FRANCIS, B.A. KOBE, N.S. MCINTYRE**, *ToF-SIMS studies of the oxidation of Fe by D<sub>2</sub>O vapour: Comparison with XPS*, *Surface and Interface Analysis*, 37(2005) 495-498
99. **A.P. GROSVENOR, B.A. KOBE, N.S. MCINTYRE**, *Studies of the oxidation of iron by air after being exposed to water vapour using angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy and QUASES™*, *Surface and Interface Analysis*, 36 (2004) 1637-1641
100. **A.P. GROSVENOR, B.A. KOBE, N.S. MCINTYRE, S. TOUGAARD, W.N. LENNARD**, *Use of QUASES™/XPS measurements to determine the oxide composition and thickness on an iron substrate*, *Surface and Interface Analysis*, 36 (2004) 632-639
101. **A.P. GROSVENOR, B.A. KOBE, N.S. MCINTYRE**, *Examination of the oxidation of iron by oxygen using X-ray photoelectron spectroscopy and QUASES™*, *Surface Science*, 565 (2004) 151-162
102. **A.P. GROSVENOR, B.A. KOBE, N.S. MCINTYRE**, *Activation energies for the oxidation of iron by oxygen gas and water vapour*, *Surface Science*, 574 (2005) 317-321
103. **A.P. GROSVENOR, B.A. KOBE, N.S. MCINTYRE**, *Studies of the oxidation of iron by water vapour using X-ray photoelectron spectroscopy and QUASES™*, *Surface*

- Science, 572 (2004) 217–227
104. **H.J. MATHIEU, M. DATTA, D. LANDOLT**, *Thickness of Natural Oxide Films Determined by AES and XPS with and without Sputtering*, Journal of Vacuum Science Technology, A3 (1985) 331-335
  105. **N. SHIBATA, H. KUNIMI**, *Estimation of Corrosive Environment of Automotive Body by Analysis of Rust Composition*, Transactions ISIJ, 28 (1988) 578-586
  106. **PH. DILLMANN, F. MAZAUDIER, S. HOERL**, *Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. I. Rust characterisation of ancient ferrous artefacts exposed to indoor atmospheric corrosion*, Corrosion Science, 46 (2004) 1401–1429
  107. **V. STAMBOULI, P. PALACIO, H.J. MATHIEU, D. LANDOLT**, *Comparison of in-situ low-pressure oxidation of pure iron at room temperature in O<sub>2</sub> and in O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O mixtures using XPS*, Applied Surface Science, 70/71 (1993) 240-244
  108. **A.P. GROSVENOR, B.A. KOBE, M.C. BIESINGER, N.S. MCINTYRE**, *Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds*, Surface and Interface Analysis, 36 (2004) 1564–1574
  109. **M. ARONNIEMI, J. SAINIO, J. LAHTINEN**, *Chemical state quantification of iron and chromium oxides using XPS: the effect of the background subtraction method*, Surface Science, 578 (2005) 108–123
  110. **L.E. SAMULELS**, *Light Microscopy of Carbon Steels*, Editura ASM International, 1999
  111. **T.J. CHUANG, C.R. BRUNDLE, K. WANDEL**, *An X-ray photoelectron spectroscopy study of the chemical changes in oxide and hydroxide surfaces induced by Ar<sup>+</sup> ion bombardment*, Thin Solid Films, 53 (1978) 19-27
  112. **T.C. LIN, G. SESHADRI, J.A. KELBER**, *A consistent method for quantitative XPS peak analysis of thin oxide films on clean polycrystalline iron surfaces*, Applied Surface Science, 119 (1997) 83-92
  113. **M. SAITO, S. SUZUKI, M. KIMURA, T. SUZUKI, H. KIHIRA, Y. WASEDA**, *Quantitative characterization of the atomic-scale structure of oxyhydroxides in rusts formed on steel surfaces*, Materials Characterization, 55 (2005) 288– 297
  114. **K. RUSNAK, J. VLCEK**, *Emission spectroscopic of the plasma in the cathode region of N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> abnormal glow discharge for steel surface nitriding*, Journal of Physics D: Applied Physics, 26 (1993) 585-589
  115. **A. LEYLAND, K.S. FANCEY, A.S. JAMES, A. MATTHEWS**, *Enhanced plasma nitriding at low pressures: a comparative study of d.c. and r.f. techniques*, Surface and Coatings Technology, 41 (1990) 295 – 304
  116. **J. MICHAISKI**, *Ion nitriding of Armco iron in various glow discharge regions*, Surface and Coatings Technology, 59 (1993) 321–324
  117. **J.C. INGRAM, K.W. NEBESNY, J.E. PEMBERTON**, *Optical properties of selected first-row transition metals determined by reflection electron energy loss spectroscopy*, Applied Surface Science, 45 (1990) 247-256
  118. **S. TOUGAARD**, *Universality Classes of Inelastic Electron Scattering Cross-sections*, Surface and Interface Analysis, 25 (1997) 137-154
  119. **S. TOUGAARD, J. KRAAER**, *Inelastic-electron-scattering cross sections for Si, Cu, Ag, Au, Ti, Fe and Pd*, Physical Review B, 43 (1991) 1651-1661
  120. **Y.C. LEE, M. ABU-JOUDEH, P.A. MONTANO**, *LEED and Electron Energy Loss measurements of iron deposited on Ni(100)*, Surface Science, 143 (1984)

- 469-481
121. **I. LE R. STRYDOM, A. WELLS, N.P. FERREIRA**, *Surface Layers on Fe Formed During Plasma Nitriding Studied by XPS and Reflection EELS*, Surface and Interface Analysis, 12 (1988) 211-217
  122. **F. MELENGREANU, M. VERMEERSCH, R. SPORKEN, L. PHILIPPE, B.Y. HAN, R. CAUDANO**, *Initial Growth of AlN on clean and Oxidized Iron Studied by AES and EELS*, Surface and Interface Analysis, 22 (1994) 193-196
  123. **P. PRIETO, C. QUIROS, E. ELIZALDE, J.M. SANZ**, *Quantitative REELS of amorphous carbon and carbon nitride films*, Surface and Interface Analysis 36 (2004) 820-823
  124. **C. JARDIN, D. ROBERT**, *AES and ELS characterization of surface oxides on Al-Li alloys*, Applied Surface Science, 35 (1988-89) 495-506
  125. **M. FAHNLE, H. KRONMULLER, F. WALZ**, *Time-scales of electronic process in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - An attempt to resolve a recently accentuated controversy*, Physica B, 369 (2005) 177-180
  126. **H.T. JENG, G.Y. GUO, D.J. HUANG**, *Charge-Orbital Ordering and Verwey Transition in Magnetite*, Physical Review Letters 93 (2004) 156403
  127. **L. BIDEUX, D. BACA, B. GRUZZA, V. MATOLIN, C. ROBERT-GOUMET**, *Surface modification of GaAs during argon ionic cleaning and nitridation: EELS, EPES and XPS studies*, Surface Science 566-568 (2004) 1158-1162
  128. **W. DIEKMANN, G. PANZNER, H.J. GRABKE**, *The bonding state of nitrogen segregated on Fe(100) and on iron nitrides Fe<sub>4</sub>N and Fe<sub>2</sub>N*, Surface Science, 218 (1989) 507-518
  129. **M.A. TERRES, H. SIDHOM, A.C. LARBI, H.P. LIEURADE**, *Tenue en fatigue réflexion d'un acier nitruré*, Annales de Chimie-Science des Matériaux 28 (2003) 25-41
  130. **M.A. TERRES, H. SIDHOM**, *Comportement en fatigue oligocyclique d'une couche nitrurée en acier 42CrMo4*, Fatigue et traitement de surface, Journées des printemps de la SF2M, Paris, 30-31 mai 1995, pp. 138-150
  131. **K. GENEL, M. DEMIRKOL**, *A method to predict effective case depth in ion nitrided steels*, Surface and Coatings Technology, 195 (2005) 116-120
  132. **K. GENEL, M. DEMIRKOL, T. GULMEZ**, *Corrosion fatigue behaviour of ion nitrided AISI 4140 steel*, Materials Science and Engineering A, 288 (2000) 91-100
  133. **K. GENEL, M. DEMIRKOL, M. CAPA**, *Effect of ion nitriding on fatigue behaviour of AISI 4140 steel*, Materials Science and Engineering A, 279 (2000) 207-216
  134. **A. CELIK, S. KARADENIZ**, *Improvement of the fatigue strength of AISI 4140 steel by an ion nitriding process*, Surface and Coatings Technology, 72 (1995) 169-173
  135. **A. CELIK, S. KARADENIZ**, *Investigation of compound layer formed during ion nitriding of AISI 4140 steel*, Surface and Coatings Technology, 80 (1996) 283-286
  136. **A. ALSARAN, A. CELIK, M. KARAKAN**, *Structural, mechanical and tribological properties of duplex-treated AISI 5140 steel*, Materials Characterization, 54 (2005) 85-92
  137. **A. ALSARAN, F. YILDIZ, A. CELIK**, *Effects of post-aging on wear and corrosion properties of nitrided AISI 4140 steel*, Surface and Coatings Technology, 201 (2006) 3147-3154
  138. **A. ALSARAN, A. CELIK, C. CELIK**, *Determination of the optimum conditions*

- for ion nitriding of AISI 5140 steel, *Surface and Coatings Technology*, 160 (2002) 219–226
139. **B. PODGORNIK, J. VIZINTIN, O. WANSTRAND, M. LARSSON, S. HOGMARK**, *Wear and friction behaviour of duplex-treated AISI 4140 steel*, *Surface and Coatings Technology*, 120–121 (1999) 502–508
140. **B. PODGORNIK, J. VIZINTIN, O. WÄNSTRAND, M. LARSSON, S. HOGMARK, H. RONKAINEN, K. HOLMBERG**, *Tribological properties of plasma nitrided and hard coated AISI 4140 steel*, *Wear*, 249 (2001) 254–259
141. **B. PODGORNIK, J. VIZINTIN, V. LESKOVSEK**, *Wear properties of induction hardened, conventional plasma nitrided and pulse plasma nitrided AISI 4140 steel in dry sliding conditions*, *Wear*, 232 (1999) 231–242
142. **B. PODGORNIK, J. VIZINTIN**, *Wear resistance of pulse plasma nitrided AISI 4140 and A355 steels*, *Materials Science and Engineering A*, 315 (2001) 28–34
143. **B. PODGORNIK, J. VIZINTIN, V. LESKOVSEK**, *Tribological properties of plasma and pulse plasma nitrided AISI 4140 Steel*, *Surface and Coatings Technology*, 108–109 (1998) 454–460
144. **E. ROLINSKI, J. ARNER, G. SHARP**, *Negative Effects of Reactive Sputtering in an Industrial Plasma Nitriding*, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 14 (2005) 343–350
145. **I. TRIPȘA, M. SĂLCUDEAN, M. COSTESCU**, *Optimizarea proceselor de turnare, solidificare și încălzire a lingourilor de oțel*, Ed. Tehnică, București, 1975
146. **P. PASCAL**, *Nouveau Traité de chimie minérale. Fer*, Tom XVII, Editura Masson et Cie, Paris, 1967
147. **B.J. KOOI, M.A. SOMERS, E. J. MITTEMEIJER**, *Growth kinetics of thin oxide layers; oxidation of Fe and Fe-N phases at room temperature*, *Thin Solid Films*, 281–282 (1996) 488–491
148. **R.H. JUTTE, B.J. KOOI, M.A.J. SOMERS, E.J. MITTEMEIJER**, *On the Oxidation of  $\alpha$ -Fe and  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N<sub>1-x</sub>: I. Oxidation Kinetics and Microstructural Evolution of the Oxide and Nitride Layers*, *Oxidation of Metals*, 48 (1997) 87–109
149. **W. LIANG, X. XIAOLEI**, *XTEM and XPS studies of plasma nitrocarburising layers on 0.45% C steel*, *Surface and Coatings Technology*, 126 (2000) 288–293
150. **E. MENTHE, K.T. RIE, J.W. SCHULTZE, S. SIMSON**, *Structure and properties of plasma-nitrided stainless steel*, *Surface and Coatings Technology*, 74/75 (1995) 412–416
151. **C.M. ABREU, M.J. CRISTOBAL, P. MERINO, X.R. NOVOA, G. PENA, M.C. PEREZ**, *Electrochemical behaviour of an AISI 304L stainless steel implanted with nitrogen*, *Electrochimica Acta*, doi:10.1016/j.electacta.2008.03.064
152. **I. OLEFJORD, A. WEGRELIUS**, *The influence of nitrogen on the passivation of stainless steels*, *Corrosion Science*, 38 (1996) 1203–1220
153. **F. ESAKA, H. SHIMADA, M. IMAMURA, N. MATSUBAYASHI, T. KIKUCHI, K. FURUYA**, *High-resolution XPS spectrum of interstitial nitrogen molecules in the surface oxide matrix of TiAlN film*, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 88–91 (1998) 817–820
154. **H. MA, Y. BERTHIER, P. MARCUS**, *AES, XPS, and TDS study of the adsorption and desorption of NH on ultra-thin chromium oxide films formed*

- on chromium single crystal surfaces*, Applied Surface Science, 153 (1999) 40-46
155. **O. NISHIMURA, K. YABE, M. IWAKI**, *X-ray photoelectron spectroscopy studies of highdose nitrogen ion implanted-chromium: a possibility of a standard material for chemical state analysis*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 49 (1989) 335-342
156. **M.P. SEAH, W.A. DENCH**, *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*, Surface and Interface Analysis 1/1 (1979) 2-11