

---

## TEZĂ DE DOCTORAT

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

#### CUPRINS

INTRODUCERE.....	vi
<b>Cap. I. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRIILOR PRIVIND NITRURAREA OȚELURILOR.....</b>	<b>1</b>
<i>1.1. INTRODUCERE.....</i>	<i>2</i>
<i>1.2 PRINCIPIUL NITRURĂRII .....</i>	<i>3</i>
<b>1.2.1 Nitruarea în băi de săruri.....</b>	<b>3</b>
<b>1.2.2 Nitruarea gazoasă.....</b>	<b>4</b>
<b>1.2.3 Nitruarea ionică.....</b>	<b>5</b>
<b>1.2.4 Nitruarea cu o sursă de plasmă de azot.....</b>	<b>7</b>
<i>1.3 MECANISMUL DE FORMARE A STRATURILOR NITRURATE.....</i>	<i>7</i>
<i>1.4 STRUCTURA ȘI MICROSTRUCTURA OȚELURILOR NITRURATE.....</i>	<i>10</i>
<b>1.4.1 Stratul de compuși.....</b>	<b>13</b>
1.4.1.1 Nitruarea $\gamma'-Fe4N.....$	13
1.4.1.2 Nitruarea $\epsilon$ - Fe <sub>2-3</sub> N.....	14
<b>1.4.2 Stratul de difuziune.....</b>	<b>15</b>
1.4.2.1 Difuzia în oțeluri.....	15
1.4.2.2 Formarea precipitatelor.....	16
<i>1.5 PROPRIETĂȚILE STRATURILOR NITRURATE.....</i>	<i>18</i>
<b>1.5.1 Duritatea.....</b>	<b>18</b>
<b>1.5.2 Tensiuni reziduale în stratul de nitruări.....</b>	<b>18</b>
<i>1.6 CONCLUZII.....</i>	<i>19</i>
<b>Cap. II. MONTAJE EXPERIMENTALE ȘI TEHNICILE DE ANALIZĂ UTILIZATE.....</b>	<b>20</b>
<i>2.1 INTRODUCERE. UTILIZAREA ULTRA-VIDULUI.....</i>	<i>21</i>
<i>2.2 INSTALAȚII EXPERIMENTALE DE NITRURARE.....</i>	<i>22</i>

---

<b>2.2.1 Instalația de nitrurare în laborator și analiză in-situ</b> .....	22
2.2.1.1 Port-epruveta.....	23
2.2.1.2 Incinta de introducere a epruvetelor.....	24
2.2.1.3 Incinta de tratament in-situ.....	24
2.2.1.3.1 Sursa de ioni de $Ar^+$ .....	24
2.2.1.3.2 Sursa de plasmă.....	25
2.2.1.4 Incinta de analiză.....	26
2.2.1.4.1 Sursa de raze X.....	27
2.2.1.4.2 Sursa de electroni.....	29
2.2.1.4.3 Analizorul semisferic.....	29
2.2.1.5 Obținerea și controlul vidului.....	31
<b>2.2.2 Instalația de nitrurare industrială NITRON 10</b> .....	32
<b>2.3 TEHNICI DE CARACTERIZARE FIZICO-CHIMICĂ ȘI MECANICĂ</b> .....	33
<b>2.3.1 Spectroscopia de fotoelectroni (XPS)</b> .....	33
2.3.1.1 Analiza calitativă.....	36
2.3.1.2 Analiza cantitativă.....	37
2.3.1.2.1 Drumul liber mediu inelastic.....	37
2.3.1.2.2 Secțiunea eficientă de fotoionizare.....	38
2.3.1.2.3 Determinarea profilurilor de concentrație.....	39
2.3.1.3 Interpretarea spectrelor.....	40
2.3.1.3.1 Extragerea nivelului de fond.....	40
2.3.1.3.2 Tratamentul spectrelor.....	40
<b>2.3.2 Spectroscopia pierderilor de energie (EELS)</b> .....	43
<b>2.3.3 Determinări electrice</b> .....	45
<b>2.3.4 Microscopia electronică de baleiaj (MEB)</b> .....	47
<b>2.3.5 Microscopia optică</b> .....	48
<b>2.2.6 Difrakția razelor X (XRD)</b> .....	49
<b>2.2.7 Microanaliza electronică (EPMA)</b> .....	50
<b>2.2.8 Microduritatea</b> .....	52
<b>2.2.9 Concluzii</b> .....	53
<b>2.4 MOTIVAȚIA IMPORTANȚEI STUDIULUI PRIVIND COMPORTAREA     OȚELURILOR DE ÎMBUNĂȚĂȚIRE</b> .....	54

---

---

## Cap. III. STUDII ȘI CERCETĂRI DE LABORATOR PRIVIND

<b>COMPORTAREA OȚELULUI 42CrMo4 TRATAT TERMOCHIMIC     PRIN NITRURARE.....</b>	55
<b>3.1 OBIECTIVE. PLAN DE STUDII ȘI ÎNCERCĂRI EXPERIMENTALE ÎN     LABORATOR.....</b>	56
<b>3.2 OPERAȚII ȘI CERCETĂRI PRELIMINARE EFECTUATE ASUPRA     PROBELOR DIN OȚEL ÎN VEDEREA NITRURĂRII ÎN LABORATOR.....</b>	57
<b>3.2.1 Materialul cercetat.....</b>	57
<b>3.2.2 Tratamente termice prealabile nitrurării și confecționarea epruvetelor necesare         experimentărilor.....</b>	57
<b>3.2.3 Curățirea chimică a epruvetelor.....</b>	60
<b>3.2.4 Analiza epruvetelor în stare inițială în funcție de bombardamentul ionic.....</b>	60
3.2.4.1 Curățirea stratului de contaminare.....	61
3.2.4.2 Parametrii procesului de bombardament cu ioni de argon și analiza elementară XPS.....	61
3.2.4.3 Analiza cantitativă a picului O <sub>1s</sub> .....	64
3.2.4.4 Modelarea intensităților XPS ale carbonului și fierului .....	66
3.2.4.5 Determinarea grosimii stratului de contaminare.....	68
3.2.4.6 Investigații MEB ale suprafeței epruvetei.....	69
<b>3.2.5 Curățirea stratului de oxid natural.....</b>	70
3.2.5.1 Stadiul actual al cercetării privind oxidarea atmosferică a oțelurilor.....	70
3.2.5.1.1 Oxidarea atmosferică a oțelurilor.....	70
3.2.5.1.2 Sinteza studiilor și cercetărilor XPS despre oxidarea atmosferică a epruvetelor din fier.....	73
3.2.5.2 Determinarea compoziției stratului de oxid natural cu ajutorul spectroscopiei de fotoelectroni XPS.....	75
3.2.5.3 Analiza cantitativă a picului Fe <sub>2p<sub>3/2</sub></sub> .....	79
3.2.5.4 Modelarea intensităților XPS ale oxigenului și fierului.....	83
3.2.5.5 Determinarea grosimii stratului de oxid.....	85
3.2.5.6 Modelarea intensităților XPS ale O și Fe provenite din stratul de oxihidroxid.....	87
<b>3.2.6 Rezultate obținute cu ajutorul spectroscopiei EELS.....</b>	88
<b>3.3 NITRURAREA ÎN LABORATOR.....</b>	94

<b>3.3.1 Sinteza principalelor rezultate din literatură asupra nitrurării oțelurilor în plasmă de azot.....</b>	<b>94</b>
<b>3.3.2 Parametrii tehnologici ai tratamentului de nitrurare în laborator.....</b>	<b>96</b>
<b>3.3.3 Rezultate obținute cu ajutorul spectroscopiei XPS.....</b>	<b>96</b>
3.3.3.1 Analiza cantitativă a picului N <sub>1s</sub> .....	96
3.3.3.2 Modelarea intensităților XPS provenite de la un strat infinit de nitruri.....	99
3.3.3.3 Determinarea grosimii stratului nitrurat în laborator.....	102
<b>3.3.4 Determinări electrice.....</b>	<b>105</b>
<b>3.4 CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII CU PROVIRE LA STUDIILE ȘI CERCETĂRILE EXPERIMENTALE EFECTUATE ASUPRA STRATURILOR NITRURATE ÎN LABORATOR.....</b>	<b>107</b>
<b>Cap. IV. INVESTIGAȚII ȘI CERCETĂRI INDUSTRIALE PRIVIND COMPORTAREA OȚELULUI 42CrMo4 TRATAT TERMOCHIMIC PRIN NITRURARE.....</b>	<b>109</b>
<b>4.1 OBIECTIVE. PLAN DE STUDII ȘI ÎNCERCĂRI EXPERIMENTAL INDUSTRIALE.....</b>	<b>110</b>
<b>4.2 SINTEZA PRINCIPALELOR REZULTATE DIN LITERATURĂ ASUPRA NITRURĂRII ÎN PLASMĂ DE AMONIAC.....</b>	<b>111</b>
<b>4.3 OPERAȚII PRELIMINARE EFECTUATE ASUPRA PROBELOR DIN OȚEL ÎN VEDEREA NITRURĂRII INDUSTRIALE.....</b>	<b>113</b>
<b>4.3.1 Materialul cercetat.....</b>	<b>113</b>
<b>4.3.2 Tratamente termice prelabile nitrurării industriale și confecționarea epruvetelor.....</b>	<b>114</b>
<b>4.4 PARAMETRII TEHNOLOGICI AI TRATAMENTULUI DE NITRURARE INDUSTRIALĂ.....</b>	<b>117</b>
<b>4.5 STUDII ȘI CERCETĂRI EXPERIMENTALE ASUPRA STRUCTURII ȘI PROPRIETĂȚILOR STRATURILOR NITRURATE.....</b>	<b>118</b>
<b>4.5.1 Investigații microstructurale asupra oțelurilor nitrurate industrial.....</b>	<b>118</b>
4.5.1.1 Pregătirea probelor metalografice în vederea investigațiilor microstructurale... 118	
4.5.1.2 Atacul cu reactivi metalografici și caracterizarea microscopică a structurii nitrurate.....	120
4.5.1.3 Analiza de suprafață XPS.....	128

---

4.5.1.4 Microanaliza electronică a structurii nitrurate.....	139
4.5.1.4.1 Microanaliza electronică a stratului extern.....	139
4.5.1.4.2 Microanaliza electronică a stratului de nitruri.....	140
4.5.1.4.3 Microanaliza electronică a stratului de difuziune.....	142
<b>4.5.2 Investigații MEB ale structurii nitrurate.....</b>	<b>146</b>
<b>4.5.3 Analiza XRD a stratului nitrurat.....</b>	<b>147</b>
<b>4.5.2 Duritatea stratului nitrurat.....</b>	<b>148</b>
4.5.2.1 Distribuția microdurității pe adâncimea stratului nitrurat.....	148
4.5.2.2 Distribuția microdurității în stratul nitrurat.....	151
4.5.2.3 Distribuția microdurității în zonele cu segregatii.....	152
<b>4.6 CONCLUZII.....</b>	<b>154</b>
<b>Cap. V. CONCLUZII FINALE ȘI DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE.....</b>	<b>156</b>
<b>BIBLIOGRAFIE.....</b>	<b>159</b>
<b>ANEXE.....</b>	<b>171</b>
<b>Anexa 1 Valorile deplasărilor chimice și spectrele XPS standard ale carbonului.....</b>	<b>172</b>
<b>Anexa 2 Valorile deplasărilor chimice și spectrele XPS standard ale oxigenului.....</b>	<b>174</b>
<b>Anexa 3 Valorile deplasărilor chimice și spectrele XPS standard ale azotului.....</b>	<b>176</b>
<b>Anexa 4 Valorile deplasărilor chimice și spectrele XPS standard ale fierului.....</b>	<b>178</b>
<b>Anexa 5 Valorile deplasărilor chimice și spectrele XPS standard ale molibdenului.....</b>	<b>180</b>
<b>Anexa 6 Rezultatele obținute în cadrul analizei difracției razelor X (XRD).....</b>	<b>182</b>
<b>Anexa 7 Valorile microdurităților HV<sub>0,3</sub> determinate în secțiunea stratului nitrurat.....</b>	<b>184</b>
<b>Anexa 8 Valorile microdurităților HV<sub>0,3</sub> determinate pe direcție paralelă cu suprafața     epruvetei nitrurate la 560°C/14h.....</b>	<b>185</b>