UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTA' DI INGEGNERIA

Corso di Laurea in Ingegneria Meccanica
Dipartimento di Innovazione Meccanica e Gestionale

TESI SPERIMENTALE DI LAUREA

ANOMALIE IN STRATI OTTENUTI DA NITRURAZIONE

Relatore: Ch.mo Prof. Emilio Ramous

Correlatore: Dott.ssa Irene Calliari

Laureando: William Brini

ANNO ACCADEMICO 2001 - 2002

Ai miei genitori.

Indice

Capitolo I – NITRURAZIONE GASSOSA

I.1 GENERALITÀ 1
I.2 MOTIVI DI APPLICAZIONE..... 1
I.3 ACCIAI DA NITRURAZIONE 2
I.4 TRATTAMENTI TERMICI PRELIMINARI 4
I.5 IL TRATTAMENTO DI NITRURAZIONE 4
I.6 PROCESSI DI NITRURAZIONE SINGOLA E DOPPIA 7
I.7 PROCEDURE OPERATIVE 9
I.8 CONTROLLO DELLA PROFONDITÀ DELLO STRATO..... 12
I.9 CAMBIAMENTI DIMENSIONALI 16
I.10 ATTREZZATURA 18
I.11 PROBLEMI COMUNI NELLA NITRURAZIONE 22
I.12 ISPEZIONE E CONTROLLO DI QUALITÀ 25

Capitolo II – PARTE SPERIMENTALE

II.1 SCOPO DELLA TESI 31
II.2 MATERIALI E PROCESSI DI NITRURAZIONE 31
II.3 CARATTERIZZAZIONE METALLOGRAFICA..... 33

Capitolo III – PRESENTAZIONE ED ANALISI DEI RISULTATI OTTENUTI

III.1 DUREZZE SUPERFICIALI 39
III.2 PROFILI DI DUREZZA 42
III.3 OSSERVAZIONE AL MICROSCOPIO OTTICO ED AL S.E.M. 49
III.4 ANALISI SPETTROSCOPICA AD EMISSIONE OTTICA (GDOS)..... 58

Conclusioni 67

Bibliografia 69

Capitolo I

NITRURAZIONE GASSOSA

I.1 GENERALITÀ

La nitrurazione gassosa è un trattamento termochimico d'indurimento per mezzo del quale l'azoto viene introdotto superficialmente in una lega ferrosa solida, quando è mantenuta ad un'adeguata temperatura (sotto A_{c1}, per gli acciai ferritici) in contatto con un gas azotato, solitamente ammoniaca. La temperatura di nitrurazione per gli acciai è compresa tra 495 e 565 °C. A queste basse temperature, non avviene nessuna trasformazione di fase durante il raffreddamento, perciò dopo il processo, l'acciaio non viene sottoposto ad alcun trattamento termico. La tempra non è quindi richiesta per l'ottenimento dello strato indurito e la tenacità dell'acciaio deve essere ottenuta prima della nitrurazione, mediante un trattamento termico di bonifica, che conferisce inoltre grana cristallina fine.[1]

I.2 MOTIVI DI APPLICAZIONE

I principali motivi di applicazione della nitrurazione gassosa sono:

- Ottenimento di un'elevata durezza superficiale.
- Aumento della resistenza all'usura.
- Aumento della resistenza a fatica.
- Miglioramento della resistenza alla corrosione, se gli acciai non sono inossidabili.
- Ottenimento di una superficie con elevata stabilità al rinvenimento e dimensionale fino alla temperatura di nitrurazione.

Poiché non è richiesta la tempra e dato che, rispetto a quest'ultima, le temperature utilizzate sono ridotte, la nitrurazione produce minori distorsioni e deformazioni rispetto sia alla carburazione sia ai processi di indurimento convenzionali. Tuttavia è presente una leggera crescita dimensionale durante la nitrurazione, ma le variazioni volumetriche sono relativamente ridotte.[2]

I.3 ACCIAI DA NITRURAZIONE

Tra gli elementi comunemente contenuti negli acciai commerciali, l'alluminio, il cromo, il vanadio, il tungsteno e il molibdeno favoriscono la nitrurazione, poiché formano dei nitruri stabili alle temperature di nitrurazione. Il molibdeno, oltre al contributo come formatore di nitruri, riduce anche il rischio di fragilità alle temperature di nitrurazione. Altri elementi di lega, come nichel, rame, silicio e manganese, hanno solo un leggero effetto sulle caratteristiche della nitrurazione.

Sebbene a temperature adatte tutti gli acciai siano in grado di formare nitruri ferrosi in presenza di azoto, i migliori risultati della nitrurazione si ottengono in quegli acciai che contengono uno o più elementi di lega che maggiormente formano nitruri. Essendo l'alluminio l'elemento che, tra quelli comunemente usati, forma maggiormente nitruri, gli acciai contenenti tale elemento (0.85-1.50% di Al) forniscono i migliori risultati nella nitrurazione. Gli acciai al cromo si avvicinano come prestazioni ai precedenti purché il contenuto di cromo sia sufficientemente elevato. Gli acciai al carbonio non legati non sono indicati per la nitrurazione, perché formano uno strato estremamente fragile ed inoltre l'aumento di durezza è ridotto.

I seguenti acciai possono essere nitrurati per applicazioni specifiche:

- Acciai basso legati contenenti alluminio.
- Acciai bassolegati con tenore medio di carbonio contenenti cromo delle serie 4100, 4300, 5100, 6100, 8600, 8700, 9300.
- Acciai da stampi per lavorazioni a caldo con il 5% di cromo, come gli H11, H12, H13.
- Acciai inossidabili ferritici e martensitici della serie 400.
- Acciai inossidabili austenitici della serie 300.
- Acciai inossidabili indurenti per precipitazione, come il 17-4 PH, 17-7 PH, A-286.

Gli acciai contenenti alluminio formano uno strato nitrurato di notevole durezza ed eccellente resistenza ad usura. Lo strato nitrurato possiede, comunque, una ridotta duttilità e questa limitazione deve essere opportunamente presa in considerazione nella scelta tra gli acciai contenenti alluminio. Al contrario, gli acciai bassolegati contenenti cromo presentano uno strato nitrurato con duttilità molto maggiore, ma di durezza molto più ridotta. Tuttavia, questi acciai presentano una considerevole resistenza ad usura.

Gli acciai per utensili, come l'H11 e il D2, raggiungono durezze molto elevate ed eccezionale resistenza al cuore.[1]

In figura I.1 e figura I.2 sono riportate, rispettivamente, l'influenza degli elementi leganti sulla durezza dopo nitrurazione e l'influenza sulla profondità dello strato misurato a 400 HV per 8 h a 520 °C nel caso dell'acciaio C35.

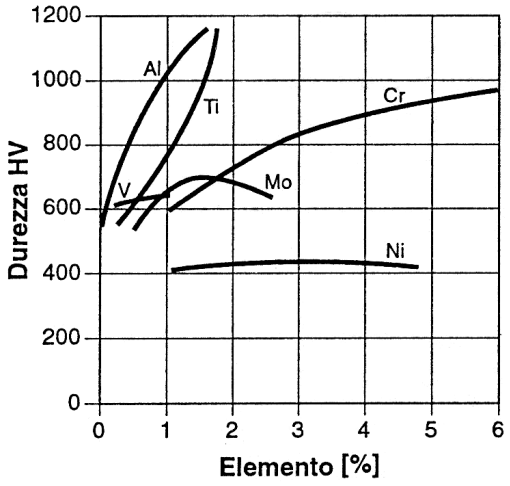


Figura I.1 - Influenza degli elementi leganti sulla durezza dopo nitrurazione dell'acciaio C35.[2]

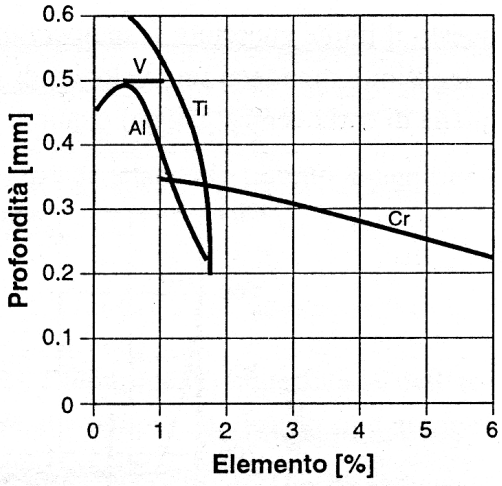


Figura I.2 - Influenza degli elementi leganti sulla profondità di strato misurato a 400 HV per 8 h a 520°C.[2]

I.4 TRATTAMENTI TERMICI PRELIMINARI

Tutti gli acciai da indurimento devono essere bonificati prima della nitrurazione. La temperatura di rinvenimento deve essere sufficiente per garantire la stabilità strutturale alla temperatura di nitrurazione; la minima temperatura di rinvenimento è, solitamente, almeno 30 °C più alta della temperatura massima utilizzata nella nitrurazione.

In alcune leghe, come gli acciai delle serie 4100 e 4300, la durezza dello strato nitrurato è notevolmente influenzata dalla durezza al cuore; infatti, una riduzione della durezza al cuore comporta una riduzione della durezza superficiale. Questi acciai, di conseguenza, sono solitamente utilizzati con la massima durezza al cuore, ottenuta con un rinvenimento alla minima temperatura consentita, al fine di raggiungere la massima durezza superficiale.[1]

I.5 IL TRATTAMENTO DI NITRURAZIONE

La nitrurazione in gas è un trattamento molto complesso, nel quale entrano in gioco numerose variabili, sia relative ai fenomeni specifici che avvengono all'interfaccia gas-componente, sia riguardanti le caratteristiche del componente stesso, quali la composizione chimica, la struttura metallografica, la rugosità e lo stato di passivazione.[3]

Prima di iniziare l'analisi del processo è utile osservare il diagramma di stato Fe-N, riportato in figura I.3, in cui sono riscontrabili le seguenti fasi:

- ferro α con struttura cubica a corpo centrato per tenori di azoto da 0.001 a 0.115%;
- il nitruro γ' (Fe_4N), con struttura cubica a facce centrate e tenore di azoto da 5.7 a 6.1%;
- il nitruro ε ($Fe_{2-3}N$), con struttura esagonale, che si forma per tenori di azoto nell'intervallo 8-11%,
- il nitruro ξ (Fe_2N), con struttura ortorombica, si forma a temperature inferiori a circa 500 °C e per tenori di azoto superiori all'11%;
- ferro γ per temperature superiori a circa 590 °C che contiene un massimo di 2.8 % di azoto a 650 °C;
- un composto eutettoide per tenore di azoto pari a 2.35%, formato da nitruri γ' e ferrite denominato braunite.

Poiché l'obiettivo del trattamento di nitrurazione è la formazione prevalente della fase γ' (ed eventualmente di quella ε), in quanto la fase ξ risulta fragile, dal diagramma si vede che la fase γ' è stabile con il ferro fino a 590 °C, che per gli acciai corrisponde ancora al campo ferritico: pertanto è questo il limite superiore di temperatura del processo. A tali bassi livelli termici è legittimo attendersi una velocità di diffusione altrettanto bassa e quindi tempi di trattamento molto più lunghi.[4]

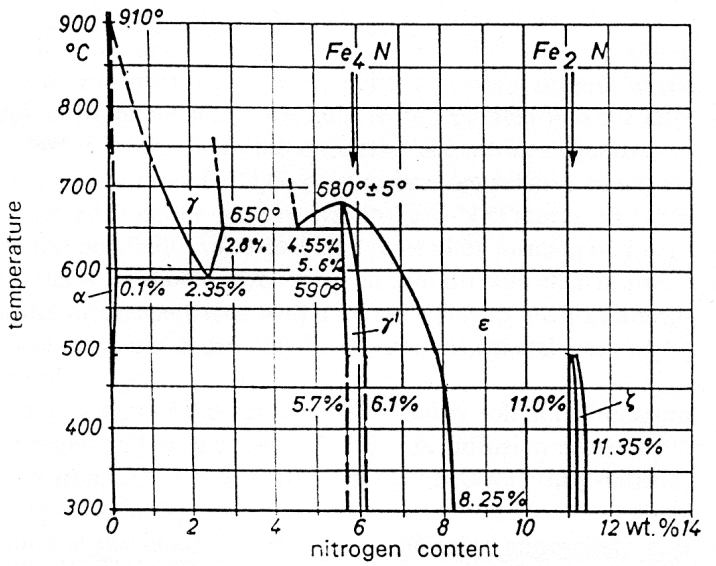


Figura I.3 – Diagramma di stato ferro-azoto.[4]

Nella nitrurazione gassosa, non essendo utilizzabile l'azoto proveniente dall'aria, in quanto la molecola biatomica N_2 ha dimensioni troppo grandi, occorre scegliere l'ammoniaca, la cui dissociazione termica (catalizzata dall'acciaio), produce azoto monoatomico secondo la reazione:

$2NH_3 \leftrightarrow 2N + 3H_2$

Sebbene una parte dell'azoto atomico si trasformi in molecolare, la restante parte diffonde nell'acciaio. L'entità di svolgimento di questa reazione, cioè il grado di dissociazione dell'ammoniaca, è tanto maggiore quanto più elevata è la temperatura; pertanto le variabili che governano il processo, e quindi la durezza nonché la profondità dello strato, sono in questo caso la composizione dell'acciaio, la temperatura di trattamento e il tempo di permanenza. In figura I.4 e figura I.5 viene evidenziata la correlazione fra durezza ottenibile alle diverse profondità e alcune delle variabili citate.[2]

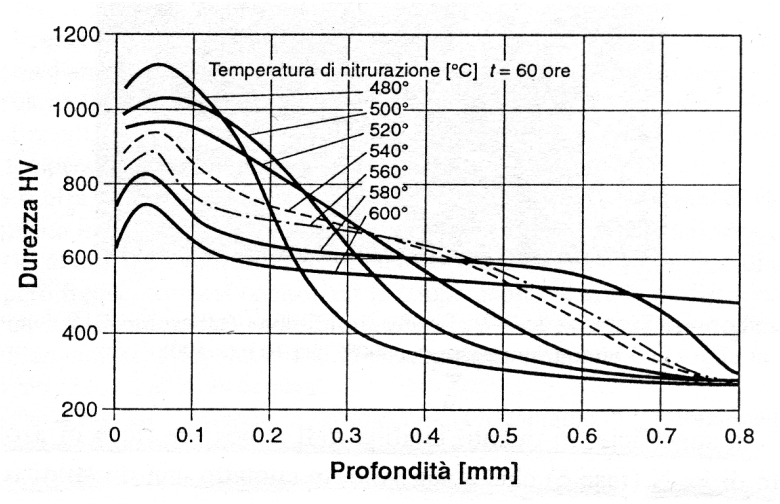


Figura I.4 – Influenza della T di nitrurazione (per 60 ore) sulla durezza e sulla profondità dello strato nitrurato dell'acciaio 34CrAlMo5.

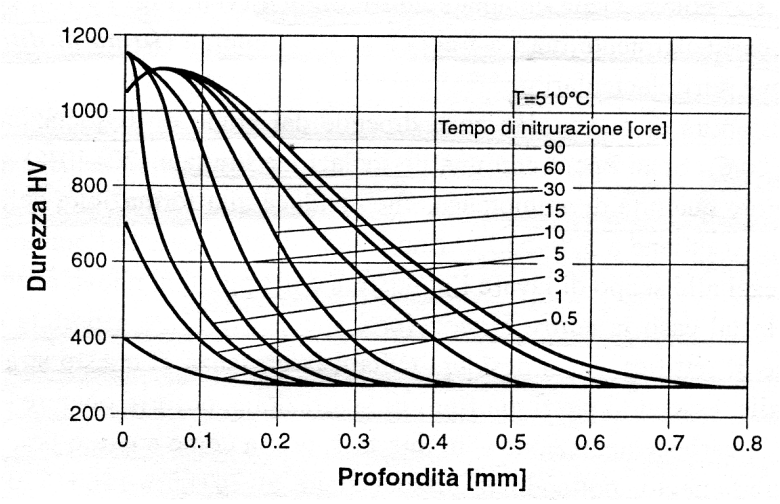
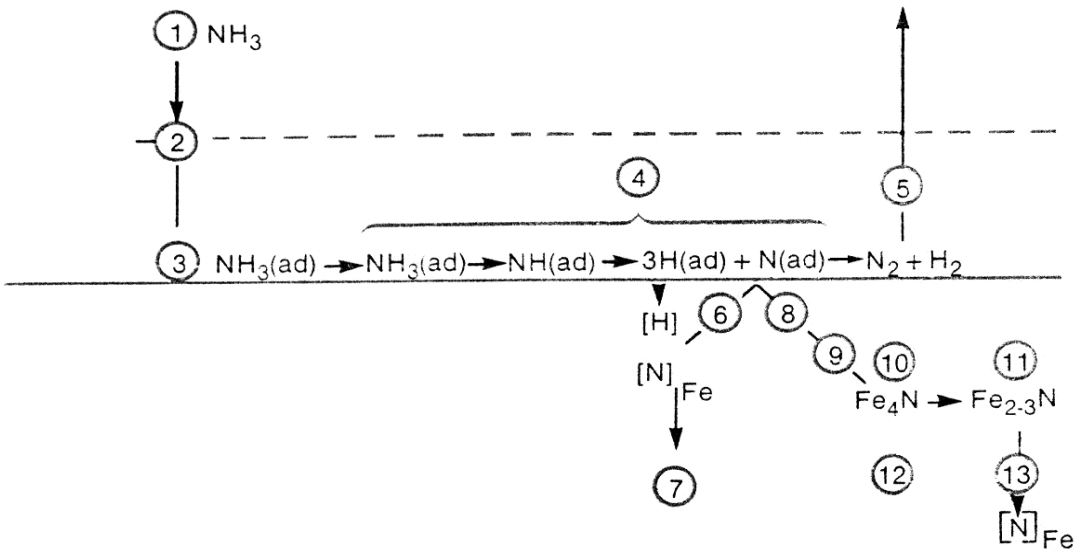


Figura I.5 – Influenza del tempo di nitrurazione (a 510 °C) sulla durezza e sulla profondità dello strato nitrurato dell'acciaio 34CrAlMo5.

In figura I.6 è schematizzato l'insieme dei fenomeni in gioco durante il trattamento di nitrurazione; di particolare complessità risulta la fase 4, che coinvolge la formazione di ioni negativi di azoto, con acquisizione di elettroni dalla matrice metallica e liberazione di energia.



1. Rappresentazione schematica dei processi che avvengono durante la nitrurazione. (1) Trasporto delle molecole di NH_3 allo strato limite immediatamente adiacente alla superficie del componente. (2) Diffusione delle molecole NH_3 attraverso lo strato limite. (3) Adsorbimento delle molecole di NH_3. (4) Decomposizione catalitica delle molecole di NH_3. (5) Allontanamento delle molecole ricombinate di N_2 ed H_2 attraverso lo strato limite. (6) Passaggio in soluzione solida nel ferro α dell'azoto nascente adsorbito. (7) Diffusione dell'azoto nel ferro in funzione dei profili locali di concentrazione. (8) Formazione di nuclei di nitruri γ ed ξ, superata la saturazione di azoto nel ferro α. (9) Crescita dei nuclei di nitruri parallelamente e perpendicolarmente alla superficie. (10) Formazione e crescita dello strato superficiale γ. (11) Formazione e crescita dello strato superficiale ξ. (12) Aumento dello spessore della coltre bianca di nitruri γ e/o ξ. (13) Diffusione dell'azoto dall'interfaccia tra coltre bianca e ferro α entro il ferro stesso.

Figura I.6 – Rappresentazione schematica dei processi che avvengono durante la nitrurazione (W. Lerche).

Lo strato nitrurato risulta formato da due zone visibilmente differenti: quella più esterna che per il suo colore viene chiamata *coltre bianca*, particolarmente dura e fragile, costituita prevalentemente da nitruri ε e γ' e quella interna (*strato di diffusione*) che contiene nitruri aciculari γ' e l'azoto in posizione interstiziale.[5]

I.6 PROCESSI DI NITRURAZIONE SINGOLA E DOPPIA

La nitrurazione può essere eseguita con processo singolo oppure doppio con l'utilizzo di ammoniaca anidra.

I due processi si distinguono per le temperature e il grado di dissociazione utilizzati. Si definisce grado di dissociazione il rapporto tra ammoniaca dissociata e ammoniaca aggiunta ed è molto importante ai fini della velocità di diffusione e soprattutto al contenimento dello spessore della coltre bianca.

Nel processo di nitrurazione singola si utilizzano temperature comprese tra circa 495 e 525 °C, con un grado di dissociazione tra il 15 e il 30%. Questo processo produce una zona superficiale ricca di azoto, dura e fragile, che costituisce, appunto, la coltre bianca.
Il processo di nitrurazione doppia ha il vantaggio di ridurre lo spessore della coltre bianca. Il primo stadio del processo di nitrurazione doppia è identico, tranne che per la durata, al processo di nitrurazione singola. Il secondo stadio può essere eseguito alla stessa temperatura utilizzata per il primo stadio, oppure la temperatura può essere innalzata ad un campo compreso tra i 550 e i 565 °C; qualunque sia la temperatura, il grado di dissociazione deve comunque raggiungere nel secondo stadio valori tra 65% e 85% (preferibilmente 80-85%). Di solito, per raggiungere gradi di dissociazione così elevati è necessario l'utilizzo di un dissociatore esterno di ammoniaca. Lo scopo principale della doppia nitrurazione è la riduzione della profondità della coltre bianca che si forma sullo strato superficiale. Tranne che una riduzione della quantità di ammoniaca consumata, non c'è alcun vantaggio nell'utilizzo del processo doppio, a meno che l'ammontare della coltre bianca prodotta nel processo di nitrurazione singola sia al di fuori della tolleranza consentita sul pezzo finito, oppure nel caso in cui la finitura superficiale necessaria dopo la nitrurazione sia considerevolmente ridotta.
In figura I.7 è rappresentato l'effetto della durata di nitrurazione sulla profondità dello strato che si sviluppa in un acciaio 4140 durante una doppia nitrurazione a 525 °C per entrambi gli stadi. L'utilizzo di temperature più elevate per il secondo stadio comporterebbe lo sviluppo di uno strato più profondo di durezza leggermente più bassa.

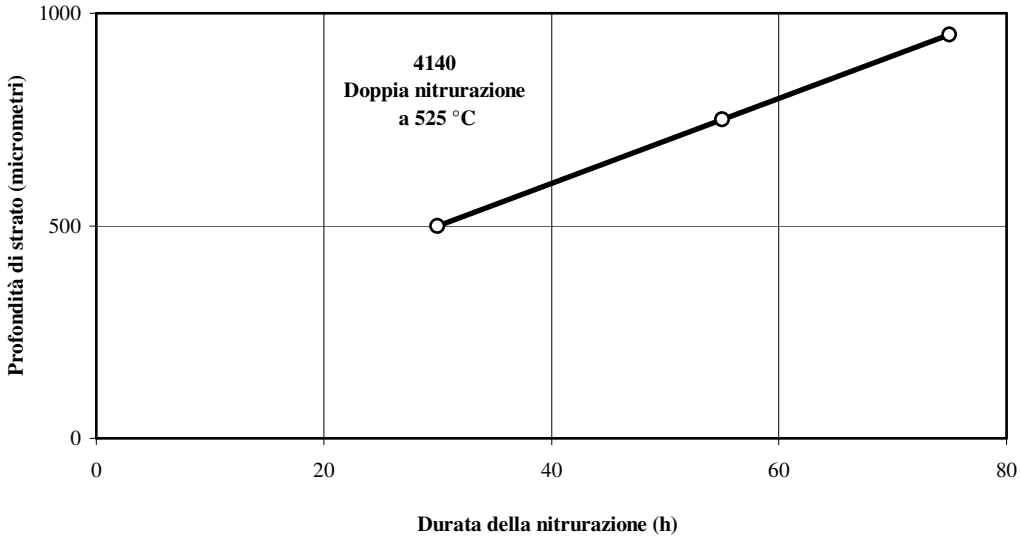


Figura I.7 – Profondità dello strato in funzione della durata per l'acciaio 4140 in un processo di doppia nitrurazione.[1]

I.7 PROCEDURE OPERATIVE

Dopo il trattamento di bonifica e prima della nitrurazione, i pezzi devono essere accuratamente puliti. Molti pezzi possono essere nitrurati con successo immediatamente dopo uno sgrassaggio a vapore. Tuttavia, alcuni processi di finitura come la lucidatura, la rettifica e la lappatura possono ritardare la nitrurazione e produrre superfici con profondità degli strati irregolari e distorsioni.

Esistono due metodi per mezzo dei quali le superfici dei pezzi da finire superficialmente possono essere trattate con successo prima della nitrurazione.

Il primo consiste nello sgrassaggio delle parti con vapore e successiva pulitura abrasiva per mezzo di una polvere di ossido di alluminio immediatamente prima della nitrurazione. Prima che i pezzi siano inseriti nei forni per la nitrurazione, ogni residuo di tale polvere abrasiva deve essere eliminato.

Il secondo metodo è quello di applicare un sottile rivestimento di fosfato. Una procedura di applicazione di tale rivestimento è la seguente:

- Sgrassaggio.
- Risciacquo in acqua fredda per 30-60 secondi.
- Immersione in bagno di acido ossalico per 10-30 secondi.
- Risciacquo in acqua fredda per 30-60 secondi.
- Risciacquo in acqua calda per 30-60 secondi.
- Trattamento in soluzione di fosfato a 80 °C per 4 minuti.
- Risciacquo in acqua fredda per 1 minuto.
- Risciacquo in acqua calda per 1 minuto.
- Soffiaggio secco.
- Mantenimento in ambiente pulito fino al trasferimento nel forno per la nitrurazione.

Dopo aver caricato e chiuso il forno per l'inizio del ciclo di nitrurazione, è necessario espellere l'aria prima che il forno raggiunga temperature superiori a 150 °C. Questo accorgimento previene l'ossidazione dei pezzi e degli elementi del forno; inoltre, quando l'ammoniaca è utilizzata per espellere l'aria, si previene il rischio di formazione di miscele esplosive. L'uso di azoto è preferibile a quello dell'ammoniaca, ma occorre prendere le stesse precauzioni per impedire l'ossidazione dei pezzi.

Un tipico ciclo di espulsione dell'aria che utilizza ammoniaca è il seguente:

- Chiudere il forno e iniziare l'immissione di ammoniaca con la massima velocità consentita.
- Contemporaneamente impostare la temperatura del forno a 150 °C; raggiungere, senza mai superare, tale temperatura.
- Quando l'atmosfera all'interno del forno ha raggiunto livelli del 10% o meno di aria e 90% o più di ammoniaca, il forno può essere riscaldato alla temperatura di nitrurazione.

Il controllo dell'atmosfera all'interno del forno è utilizzato anche nelle fasi conclusive del ciclo di nitrurazione, quando si esegue il raffreddamento a partire dalla temperatura di nitrurazione. É pratica comune diluire l'ammoniaca rimasta con aria per ridurne la quantità che sarebbe rilasciata nell'area circostante alla rimozione del carico, consentendo, inoltre, migliori condizioni di lavoro nelle vicinanze del forno. L'apporto dell'aria si deve protrarre finché i pezzi nitrurati non abbiano raggiunto temperature inferiori a 150 °C.

É comune l'utilizzo di un sistema d'emergenza di controllo dell'atmosfera, per evitare grossi rischi di risucchio d'aria all'interno del forno a causa di contrazione dei gas. Per garantire una pressione positiva, viene pompato all'interno del forno dell'azoto secco oppure del gas privo di ossigeno.

L'utilizzo di azoto anziché di ammoniaca per il controllo dell'atmosfera ha come vantaggi la maggiore sicurezza, la facilità d'impiego e di controllo. Tuttavia, l'uso dell'azoto comporta l'installazione di attrezzature ausiliarie, non previste nel caso dell'ammoniaca, che è relativamente sicura se opportunamente maneggiata.

Il processo di nitrurazione è basato sull'affinità che si sviluppa tra l'azoto, il ferro ed alcuni altri elementi. L'azoto nascente è prodotto dalla dissociazione dell'ammoniaca gassosa quando viene in contatto con le parti calde di acciaio. Sebbene si possano usare vari gradi di dissociazione con successo per la nitrurazione, è importante che il ciclo di nitrurazione inizi con un grado di dissociazione intorno al 15-30 % e che questo valore sia mantenuto per 4-10 ore, in dipendenza della durata totale del ciclo; la temperatura dovrebbe essere mantenuta a circa 525 °C. Questo ciclo iniziale produce una coltre bianca superficiale dalla quale si ha la diffusione dell'azoto verso lo strato interno.

Nella maggior parte dei cicli di nitrurazione, i gradi di dissociazione sono piuttosto variabili, anche se i fattori di controllo, come il grado d'afflusso di ammoniaca, l'area

superficiale e la temperatura di nitrurazione, rimangono costanti. É tipico che il grado di dissociazione aumenti gradualmente man mano che il ciclo procede con un apporto costante di ammoniaca. Questo aumento, in ogni caso, non è sufficiente per influire significativamente sulle caratteristiche dello strato nitrurato.

Quando si esegue la nitrurazione con un grado di dissociazione del 15-30%, è normale controllare questo valore esclusivamente attraverso la quantità del flusso di ammoniaca. Per valori del grado di dissociazione dell'85%, tuttavia, è necessario fornire completamente l'ammoniaca dissociata attraverso un dissociatore esterno per assicurare un adeguato flusso positivo all'interno del forno.

Molti forni di nitrurazione sono provvisti di uno scambiatore di calore che accelera il raffreddamento del forno e del carico lavorato durante le fasi conclusive del ciclo di nitrurazione.

Quando è utilizzato uno scambiatore di calore con raffreddamento esterno ad acqua, gli elementi riscaldanti del forno vengono spenti una volta che il ciclo di nitrurazione è concluso e la temperatura del forno può scendere di circa 55 °C. A questo punto il flusso di ammoniaca viene all'incirca raddoppiato e l'acqua di raffreddamento viene fatta fluire all'interno dello scambiatore. Viene attivata anche la pompa di circolazione dello scambiatore di calore ed una valvola viene aperta per consentire il passaggio dell'atmosfera del forno attraverso lo scambiatore. Particolare attenzione deve essere tenuta per assicurare un flusso positivo del gas attraverso il forno, evidenziato da fuoriuscita di bolle di gas.

Quando il passaggio di gas attraverso il forno si è stabilizzato, il flusso dovrebbe essere ridotto al minimo richiesto per una pressione positiva. Quando il raffreddamento ha raggiunto temperature di 150 °C o inferiori, il forno può essere aperto.

I forni a campana possono essere raffreddati per mezzo di una campana di raffreddamento posta sopra il contenitore ermetico con i pezzi nitrurati, in seguito alla rimozione della campana utilizzata per il riscaldamento.

I.8 CONTROLLO DELLA PROFONDITÀ DELLO STRATO

La profondità e la durezza dello strato, che rappresentano i due parametri più comuni a cui ci si riferisce per il controllo delle proprietà dello strato, variano non solo con la

durata e le altre condizioni del processo di nitrurazione, ma anche secondo la composizione degli acciai, della loro struttura e della durezza al cuore.

- Acciai contenenti alluminio. Tra gli acciai da nitrurazione contenenti alluminio, il più largamente utilizzato è il SAE 7140. La figura I.8 rappresenta i gradienti di durezza e le profondità di strato ottenuti su questo acciaio, in funzione della durata del ciclo e delle condizioni di nitrurazione. I risultati sono ottenuti per il caso di nitrurazione singola per durate fino a 800 ore e per un intervallo di temperatura tra 510 e 540 °C; sono rappresentati alcuni differenti gradi di dissociazione. É evidente che il grado di nitrurazione decresce, in proporzione, per periodi prolungati di tempo; la profondità dello strato dopo 800 ore è solamente tre volte quella ottenuta dopo 100 ore.

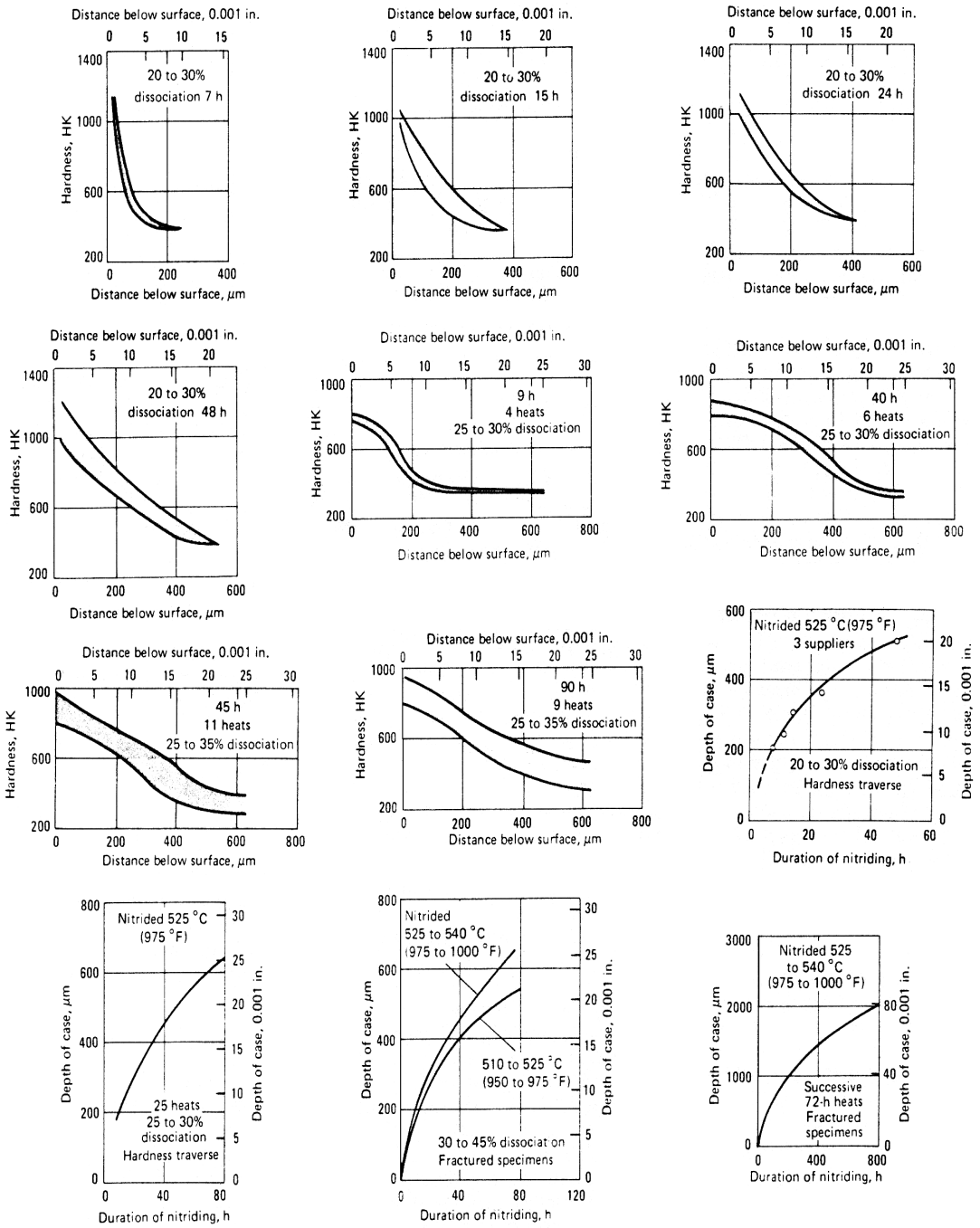


Figura I.8 – Relazioni tra gradienti di durezza e profondità di strato nella nitrurazione singola di un acciaio contenente alluminio SAE 7140.[1]

- Acciai bassolegati contenenti cromo. In figura I.9 sono riportate le relazioni tra profondità di strato, durata della nitrurazione e condizioni nel caso dell' acciaio bassolegato al cromo 4140, che rappresenta quello con le migliori caratteristiche per la nitrurazione, grazie all'alto contenuto di cromo e all'assenza di nichel nella composizione.

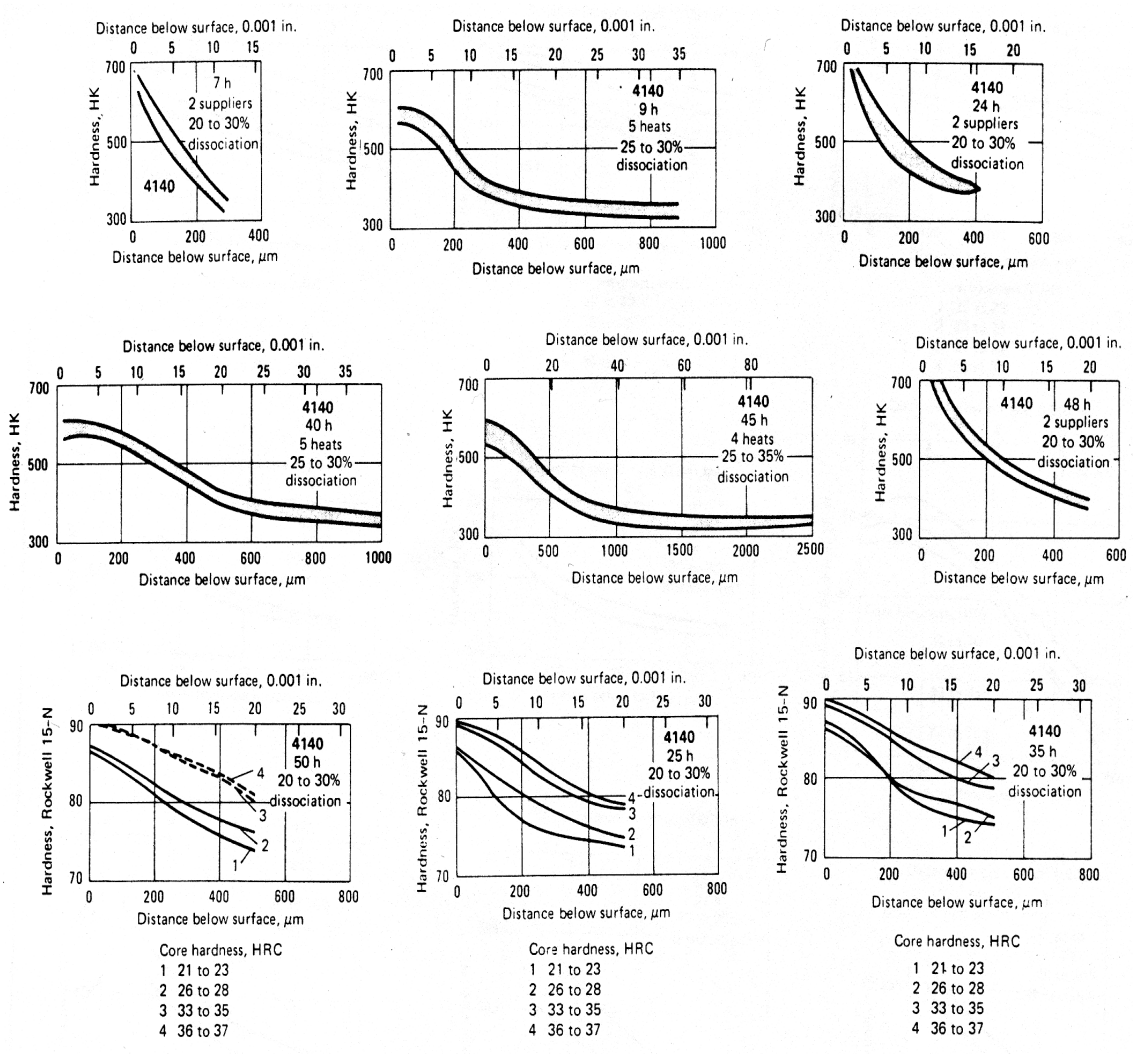


Figura I.9 – Gradienti di durezza per acciai nitrurati bassolegati contenenti cromo.[1]

In figura I.10 è evidenziata la profondità dello strato in funzione della durata del ciclo di nitrurazione per alcuni acciai di questa categoria. Si noti che, sebbene l'acciaio 4340 sviluppi uno strato più duro rispetto all'acciaio 8640 nelle prime 24 ore di nitrurazione, tale differenza tende a diminuire alla fine di un ciclo di 48 ore.

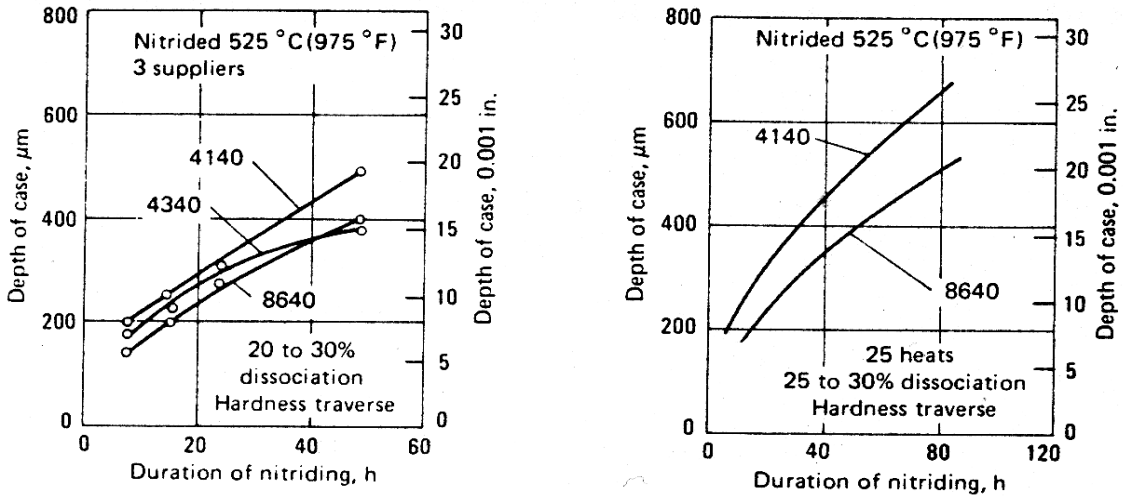


Figura I.10 – Profondità di strato in funzione della durata di nitrurazione per gli acciai bassolegati al cromo.[1]

- Acciai da utensili contenenti cromo. Tali acciai, come gli H11, H12, H13 e D2, forniscono elevata resistenza al cuore associata ad alta durezza dello strato, che rappresenta un'eccellente combinazione nel caso di applicazioni con carichi ed urti di elevata entità. L'utilizzo di questi acciai è principalmente condizionato da alti costi e dalle difficoltà di fabbricazione. I valori della profondità di strato per questi acciai ottenuti da nitrurazione singola a 525 °C e nell'intervallo 525–540 °C sono mostrati in figura I.11. Le profondità di strato relativamente ridotte ottenute, rispecchiano l'effetto ritardante dell'aumento di cromo sulla penetrazione dell'azoto.

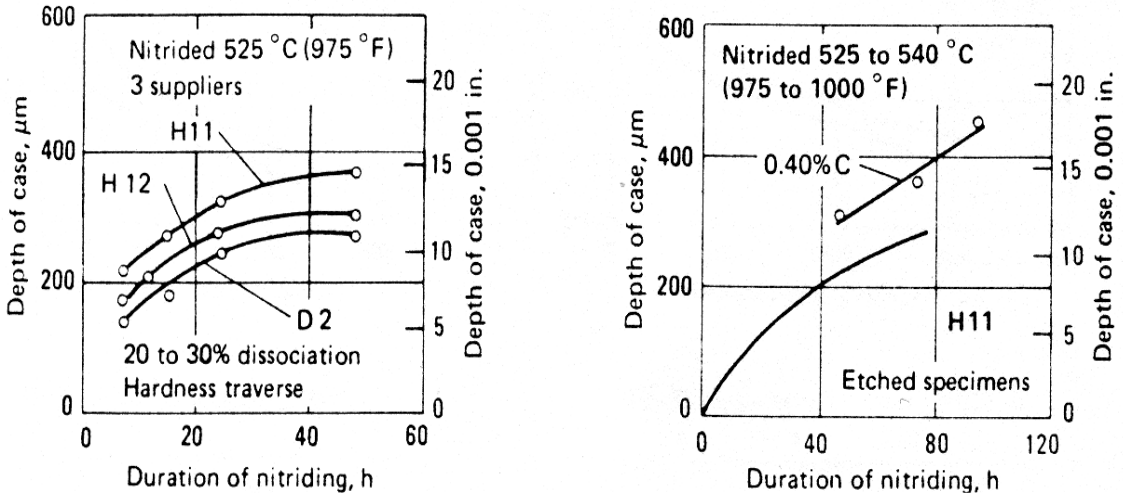


Figura I.11 – Profondità di strato in funzione della durata di nitrurazione per acciai da utensili.[1]

I.9 CAMBIAMENTI DIMENSIONALI

Durante la nitrurazione, i pezzi aumentano leggermente di dimensioni, a causa dell'incremento di volume che avviene nello strato. Questo cambiamento provoca una dilatazione a livello del cuore del provino, che si manifesta con presenza di tensioni di trazione, a loro volta bilanciate da tensioni di compressione dello strato superficiale, presenti dopo che i pezzi hanno raggiunto la temperatura ambiente. Le dimensioni permanenti degli strati superficiali e al cuore, sono influenzate dalla resistenza intrinseca del materiale, dalla profondità dello strato, dalla quantità e natura dei nitruri che si formano. Perciò, la crescita e la distorsione dei pezzi nitrurati sono fortemente governate dalla composizione, dalla temperatura di rinvenimento, dalla durata e dalla temperatura di nitrurazione, dagli spessori relativi superficiale e al cuore e dalla forma dei pezzi. La crescita è anche variabile, nel caso in cui alcune zone del pezzo siano protette per evitare la nitrurazione.

L'ammontare della crescita è solitamente lo stesso per pezzi identici appartenenti a gruppi differenti nitrurati per mezzo di un ciclo stabilito. Dopo che la quantità della crescita per un particolare pezzo è stata determinata sperimentalmente, la sua tolleranza può essere raggiunta durante la lavorazione precedente alla nitrurazione. Prima di eseguire prove sperimentali per determinare la crescita, i pezzi devono subire un trattamento di distensione completa.

Un esempio dell'influenza dello spessore sulla crescita del pezzo, nel caso di un cilindro cavo, è rappresentato in figura I.12.

Tali valori devono essere utilizzati con approssimazione per la determinazione della crescita nel caso di un processo di nitrurazione doppia. Essi, in ogni caso, dovrebbero essere usati come riferimento per determinare i cambiamenti dimensionali solo nel caso di pezzi di tale forma. In alcuni pezzi, i cambiamenti dimensionali durante la nitrurazione coinvolgono sia superfici interne che esterne. Spigoli o forme appuntite dovrebbero essere evitate su pezzi da nitrurare, perché le sporgenze che si formano sugli spigoli vivi in conseguenza alla crescita che avviene, sono ricche di azoto e suscettibili alla scheggiatura.

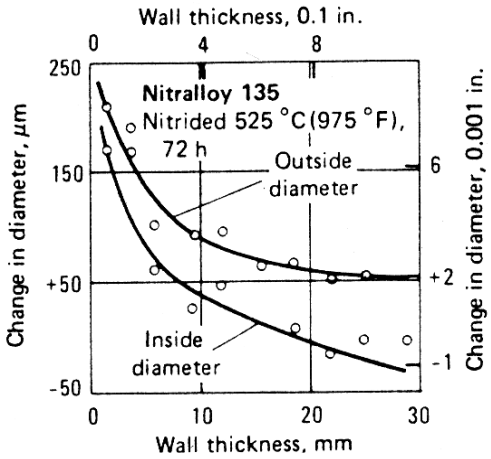


Figura I.12 – Crescita dimensionale in funzione dello spessore per un cilindro cavo doppiamente nitrurato per 72 h.[1]

Lo stesso avviene per pezzi affilati nitrurati su tutta la sezione, che presentano una ridotta resistenza al cuore. Quando gli spigoli sono inevitabili, la fragilità può essere ridotta nitrurando solamente un lato, se l'altro lato non è una superficie soggetta ad usura. Solitamente, i problemi di crescita dimensionale vengono eliminati nitrurando, appunto, solamente quelle superfici che, durante l'utilizzo, sono soggette ad usura.

Nei pezzi nitrurati, c'è equilibrio tra tensioni di compressione a livello superficiale e tensioni di trazione nel cuore. Se tale equilibrio venisse sbilanciato dalla rimozione di una parte dello strato, avverrebbero dei lenti cambiamenti dimensionali, non appena le tensioni si avvicinano all'equilibrio. In alcune circostanze, i lenti cambiamenti dimensionali dovuti ad una ridistribuzione delle tensioni durante la rimozione superficiale sono stati erroneamente attribuiti all'usura. Per evitare queste variazioni, i pezzi da nitrurare sono inizialmente dimensionati pressoché ai valori finali, successivamente riscaldati a 565 °C per 1 ora ed, infine, rettificati o lappati. I pezzi nitrurati e non rettificati dopo la nitrurazione possiedono eccellente stabilità dimensionale.

Molte procedure standard prevedono che i pezzi da lavorare siano sgrossati, sottoposti a distensione e finiti superficialmente prima di essere nitrurati. Per molti componenti questa lunga procedura può essere omessa. In generale, è stabilito che la distensione dopo sgrossatura è richiesta solo nel caso di pezzi esili o di ridotta sezione.

Quando la distorsione è causata dall'eliminazione delle tensioni dovute alla lavorazione durante la nitrurazione, una distensione a 620 °C per 4 ore prima della nitrurazione ridurrà o risolverà tale inconveniente.

Talvolta, alcuni componenti che hanno interamente subito il processo di distensione, presentano fenomeni di distorsione durante la nitrurazione. Ciò avviene solitamente a causa di elevate tensioni di compressione indotte da variazioni di volume provocate, a loro volta, dall'azione stessa della nitrurazione. É particolarmente indicato ricercare forme adeguate durante la fase di progettazione del processo di produzione per raggiungere l'equilibrio delle tensioni nei pezzi.

La distorsione che si presenta nel processo di nitrurazione, in ogni caso, è ridotta se paragonata a quelle dovute agli altri processi di indurimento superficiale, che prevedono il processo di tempra per ottenere martensite. Di conseguenza, i costi elevati del processo di nitrurazione e degli acciai utilizzabili per tale processo, sono spesso compensati dai benefici risultanti dalla finitura raggiunta prima della nitrurazione stessa.

I.10 ATTREZZATURA

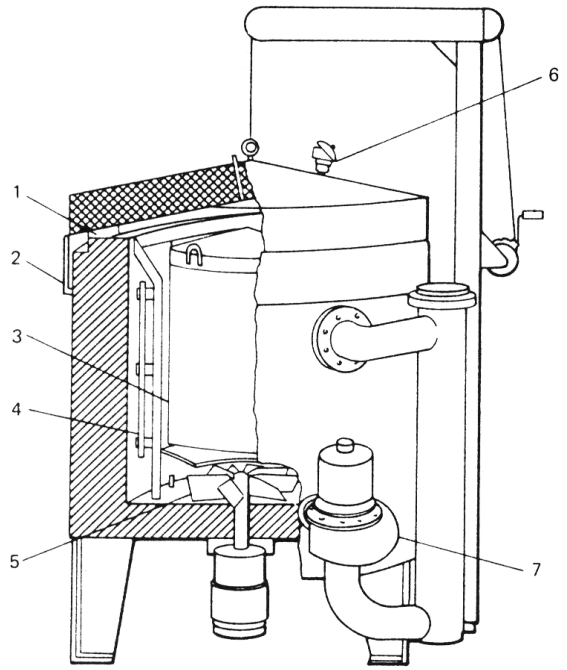
Nella nitrurazione gassosa si utilizzano vari tipi di forni. Molti di questi sono forni di cottura, con annesse alcune attrezzature essenziali:

- un contenitore a chiusura ermetica, per consentire il controllo dell'atmosfera attraverso l'esclusione di aria ed altri agenti contaminanti;
- una linea di ingresso per l'atmosfera in entrata e una di uscita per l'atmosfera di scarico;
- un sistema di riscaldo ed un opportuno sistema di controllo della temperatura;
- un'apparecchiatura, costituita ad esempio da un ventilatore, per la circolazione dell'atmosfera e per la distribuzione uniforme della temperatura sul pezzo in lavorazione.

Tra i forni comunemente utilizzati vanno menzionati il forno a storta verticale, il forno a campana rimovibile e il forno a camera mobile, ciascuno caratterizzato da specifiche modalità costruttive e d'impiego.

Il forno a storta verticale è un forno di tipo fisso, nel quale i pezzi da nitrurare sono posti in un apposito cesto posto nella camera di riscaldamento. Il coperchio poggia su di una guarnizione di amianto ed è immerso in una vasca a bagno d'olio, consentendo così la chiusura ermetica. L'ingresso dell'atmosfera è posizionato sulla sommità del forno, mentre l'uscita si trova nella parte inferiore. Il raffreddamento avviene attivando una ventola ed aprendo una valvola di un collettore raffreddato ad acqua. Forni simili, ma

privi di tale collettore, vengono utilizzati qualora non sia richiesta un'elevata capacità produttiva; la qualità raggiunta per la nitrurazione resta, infatti, inalterata. In figura I.13 è schematizzato un forno a storta verticale.



1, gasket; 2, oil seal; 3, work basket; 4, heating elements; 5, circulating fan; 6, thermocouple; and 7, cooling assembly. At end of cycle, a valve is opened and fan (not shown) incorporated in the external cooler circulates atmosphere through the water-jacketed cooling manifold.

Fig. I.13 – Forno a storta verticale.[1]

Il forno a campana rimovibile è un forno con base fissa, fornito di un ingresso e di un'uscita per l'atmosfera ed in cui sono presenti una termocoppia di controllo, una ventola per la circolazione dell'aria e sistemi per la fornitura e controllo della potenza elettrica. I pezzi da nitrurare sono posizionati in diversi cesti, collocati su un supporto alla base del forno. Una storta viene calata sopra la base ed immersa in una vasca ad olio, che consente la chiusura ermetica. Il calore è fornito da una campana calata esternamente alla storta, che poggia sul fondo in corrispondenza di una porzione piana della storta stessa. Il calore attraversa le pareti della storta ed è trasmesso al carico in lavorazione per irraggiamento e convezione grazie alla circolazione dell'atmosfera. Il raffreddamento è ottenuto sostituendo la campana per il riscaldamento con una campana per il raffreddamento, che consente all'aria di fluire dal basso verso l'alto. Questo flusso d'aria è favorito dall'azione di una ventola posta sul fondo della campana di

raffreddamento. L'utilizzo della campana di raffreddamento non è essenziale ai fini della qualità di nitrurazione, ma è giustificato solo nel caso di elevati volumi di produzione che richiedono tempi ridotti per il raffreddamento.

Per la nitrurazione viene utilizzato anche il forno a camera mobile, diviso in due porzioni per il collocamento dei cesti. Ciascuna porzione possiede un ingresso ed un'uscita per l'atmosfera, una termocoppia di controllo, una ventola di circolazione e controlli ausiliari.

I pezzi da nitrurare vengono caricati nei cesti, che sono appoggiati su piatti metallici resistenti, presenti in entrambe le porzioni del forno. Sopra il carico è posizionato un coperchio, il quale ermeticamente poggia sul piatto e viene opportunamente fissato.

Il forno, a questo punto, viene spostato per mezzo di rotaie sopra il carico e le porte scorrevoli poste alle estremità vengono chiuse. Il calore passa attraverso le pareti del coperchio e raggiunge il carico per irraggiamento e convezione. Quando il forno a camera è spostato in corrispondenza dell'altra porzione, viene favorito il raffreddamento del carico in lavorazione della prima porzione, grazie alla circolazione naturale o forzata dell'aria.

Esistono anche forni simili, in cui la camera resta fissa e si muovono le due porzioni contenenti il carico di lavorazione. Il coperchio utilizzato è simile a quello presente nei forni a campana.

Nella nitrurazione dei diametri interni di tubi, gli stessi tubi sono utilizzati come storta, dopo che entrambe le estremità sono state chiuse ermeticamente (di solito con tappi saldati). Un volume stabilito di ammoniaca viene inserito nel tubo che, dopo la rimozione dell'aria contenuta, è posto in un forno opportuno. Dopo il ciclo di riscaldamento, il tubo viene raffreddato in aria ferma o in circolazione ed infine vengono rimossi i tappi.

Un preciso controllo delle temperature di nitrurazione è essenziale per prevenire indesiderati riscaldamenti e distorsione dei pezzi, dei quali molti sono già stati finiti superficialmente prima della nitrurazione.

I forni di nitrurazione sono equipaggiati con due termocoppie: la prima per il controllo e l'indicazione di temperatura all'interno del carico, la seconda per impedire che la fonte di calore superi una temperatura stabilita, solitamente da 5 a 15 °C sopra la temperatura di nitrurazione.

Queste due termocoppie, assieme ad una ventola di circolazione, consentono il mantenimento delle temperature del carico nel forno con tolleranze dell'ordine di ±3 °C fino ad un massimo di ±6 °C. Un'opportuna regolazione delle termocoppie riduce, inoltre, la probabilità di surriscaldamenti nel caso di guasti indesiderati.

Nei processi di nitrurazione, l'ammoniaca e i prodotti di dissociazione possono reagire chimicamente con i materiali delle storte, delle ventole, dei cesti di lavorazione e delle varie apparecchiature. Questa reazione favorisce un'ulteriore dissociazione dell'ammoniaca, privando il carico di azoto atomico e producendo un eccesso di idrogeno.

Per minimizzare questi effetti, i componenti e le parti del forno sono solitamente realizzati con leghe contenenti elevate percentuali di nichel e di cromo. In condizioni particolari e per usi prolungati, anche queste leghe possono interferire sullo svolgimento normale del processo; tuttavia, il loro utilizzo senza effetti sul processo può essere ristabilito, riscaldando tali leghe in atmosfera d'aria, mantenendole per un periodo di tempo ad elevata temperatura ed infine eseguendo una sabbiatura per rimuovere il deposito.

Contenitori di acciaio al carbonio smaltato hanno un buon utilizzo finché il rivestimento si mantiene intatto. Alcune leghe utilizzate sono state rivestite con sostanze vetrose adatte alle alte temperature per migliorarne le prestazioni.

Acciai a basso contenuto di carbonio sono sconsigliati per questi utilizzi, poiché assorbono azoto e quindi i contenitori di questi materiali diverrebbero fragili. Inoltre le superfici nitrurate, oltre ad essere fragili, si comporterebbero da catalizzatori per la decomposizione dell'ammoniaca in contatto con esse, alterando le proprietà richieste dei pezzi da nitrurare.

Esistono una serie di indicazioni per le relazioni da rispettare tra i requisiti di produzione ed i requisiti di attrezzature, in funzione del peso dei pezzi da nitrurare, della durata, della temperatura e del tipo di processo utilizzato.

I.11 PROBLEMI COMUNI NELLA NITRURAZIONE

Alcuni dei problemi che, comunemente, si presentano nel processo di nitrurazione, sono:

- Bassa durezza o limitata profondità dello strato.

- Colorazione dei pezzi.
- Eccessivi cambiamenti dimensionali.
- Rotture e scagliamenti delle superfici nitrurate.
- Variazioni della percentuale di dissociazione dell'ammoniaca.
- Eccessivo spessore della coltre bianca.
- Ostruzioni nelle linee di immissione e scarico dei gas.

Un'opportuna conoscenza delle cause che portano a questi problemi dovrebbe consentire di evitarli, prevedendoli e correggendoli.

Di seguito sono riportate una serie di possibili cause che comportano gli inconvenienti sopra elencati.

- Bassa durezza o limitata profondità dello strato può essere causata da:
    1. Caratteristiche dell'acciaio:
        a. composizione inadeguata per la nitrurazione;
        b. microstruttura impropria;
        c. errori nei processi di tempra e di rinvenimento prima della nitrurazione;
        d. scarsa durezza al cuore;
        e. passivazione della superficie, dovuta alla lavorazione, alla pulitura o a cause sconosciute.
    2. Anomalie di processo:
        a. temperatura di nitrurazione troppo bassa o alta;
        b. insufficiente apporto di ammoniaca;
        c. mancanza di uniformità del ricircolo atmosferico o della temperatura all'interno del forno;
        d. esposizione prolungata dei componenti del forno e dei contenitori di lavorazione alle condizioni di nitrurazione;
        e. insufficiente mantenimento alla temperatura stabilita.

D'altro canto, la scarsa durezza o la limitata profondità di strato, potrebbero essere fittizie, in conseguenza di un'inadeguata procedura di misurazione, a causa di errori di taratura, oppure a causa di un'impropria preparazione e posizionamento del provino, o a causa della scelta di un carico di prova troppo elevato per la misurazione della profondità di strato.

- La colorazione dei pezzi può essere causata da:

1. Improprio o inadeguato trattamento precedente della superficie, come attacco, lavaggio, sgrassaggio e rivestimento di fosfato.
2. Presenza di olio nella storta, causata da:
    a. inadeguata pulitura dei pezzi, specialmente quelli con fori profondi e rientranze;
    b. perdita di pressione o surriscaldamento delle tenute;
    c. dispersione alla base o in altre zone del forno.
3. Umidità nella storta, dovuta a:
    a. dispersione della camera di raffreddamento;
    b. assorbimento di acqua dovuto ad un rapido raffreddamento con flusso di gas inadeguato.
4. Aria nella storta, dovuta a:
    a. tenute inadeguate;
    b. dispersione causata da isolamento inadeguato intorno alle condotte e alla termocoppia;
    c. ingresso d'aria per l'eliminazione dell'ammoniaca quando il carico è a temperature maggiori o uguali a 175 °C.

- Eccessivi cambiamenti dimensionali possono essere dovuti a:
    1. Inadeguata riduzione degli sforzi prima della nitrurazione.
    2. Inadeguato appoggio dei pezzi durante la nitrurazione.
    3. Inappropriata progettazione dei pezzi, come asimmetria del disegno, ampie variazioni dello spessore delle sezioni.
    4. Diversità degli strati sulle varie superfici dei pezzi, causati da:
        a. condizioni non uniformi, dovute alla forma del forno oppure al sistema di posizionamento dei pezzi in lavorazione;
        b. variazione del potere di assorbimento delle superfici, derivante da soste nelle procedure o da variazioni della superficie di metallo rimosso, dalla tecnica usata per la finitura superficiale, o dal grado di pulizia.
- Rotture e scagliamenti delle superfici nitrurate possono essere dovute a dissociazioni superiori all'85% ed inoltre, soprattutto per gli acciai contenenti alluminio, derivano da:
    1. Errori di progettazione, in particolare la presenza di spigoli vivi.

2. Eccessivo spessore della coltre bianca.
3. Decarburazione della superficie dovuta al precedente trattamento termico.
4. Improprio trattamento termico preliminare.

- Le variazioni della percentuale di dissociazione dell'ammoniaca possono essere causate da:
    1. Carico eccessivamente ridotto per la capacità del forno.
    2. Sovradimensionamento delle superfici dei componenti e delle attrezzature del forno.
    3. Dispersione o perdita del campione dal recipiente.
    4. Variazione della portata di gas, dovuto ad una variazione della pressione nel forno.
    5. Variazione della temperatura del forno.
- Eccessivo spessore della coltre bianca può derivare da:
    1. Temperatura di nitrurazione troppo bassa.
    2. Percentuale della dissociazione sotto il minimo consentito (15%).
    3. Soffiaggio veloce con ammoniaca grezza, anziché con ammoniaca scissa, sopra 480 °C durante il raffreddamento lento.
- Le ostruzioni nelle linee di immissione e scarico dei gas derivano da precipitati che si formano durante la reazione dell'ammoniaca con i vari composti comunemente presenti nell'acqua domestica. Questi precipitati possono ostruire le linee e causare aumenti di pressione all'interno del forno o impedire l'apertura delle valvole. Si superano tali inconvenienti utilizzando linee più grandi o sottoponendole a periodica manutenzione con soluzioni acide.

I.12 ISPEZIONE E CONTROLLO DI QUALITÀ

Le prove di durezza ad impronta di provini nitrurati dovrebbero essere eseguite utilizzando dei carichi relativamente ridotti, indipendentemente dalla profondità di strato. Questi metodi ad impronta includono i test di microdurezza HR15-N (per un campo limitato il test HRN-30), Knoop e Vickers. La prova Rockwell superficiale è utilizzata solo nel caso in cui le superfici sono state rettificate prima e lucidate dopo la nitrurazione, mentre i test di microdurezza Knoop e Vickers sono generalmente eseguiti sulle sezioni laterali di provini lucidati metallograficamente. Le prove di microdurezza si eseguono generalmente con carichi da 100 fino a 500 g.

Utilizzando carichi minori rispetto alla prova Rockwell superficiale, ma maggiori di quelli usati comunemente nelle prove di microdurezza, la prova Vickers è largamente utilizzata in Europa per il controllo di qualità. Misure superficiali con carichi fino a 5-10 kg si applicano direttamente sulle superfici nitrurate. Con carichi di questa entità, sono accuratamente forniti i valori di durezza superficiale ed è richiesta solo una minima preparazione della superficie. La buona accuratezza deriva da misurazioni ottiche, necessarie a causa delle impronte ridotte formatesi.

In alcune circostanze, sia la prova HR15-N che la HR30-N si utilizzano per misure di durezza di provini leggeri; comunque, se lo strato è troppo superficiale, il carico maggiore usato nella prova HR30-N può provocare la penetrazione nello strato più tenero, fornendo un valore composto più basso di quello ottenibile con la prova HR15-N. A causa delle variazioni del metallo e delle spaccature, è difficile determinare accuratamente, attraverso i metodi di microdurezza, i valori di durezza e profondità di strato inferiori a 0.025 mm, ottenuti sulle sezioni laterali dei provini, anche utilizzando carichi ridotti. Per questi motivi, la durezza superficiale è spesso misurata attraverso la prova HR15-N; i valori ottenuti possono essere convertiti nei rispettivi valori delle scale Knoop e Vickers, secondo le opportune tabelle di conversione.

Quando si confrontano i risultati ottenuti dalle prove HR15-N e Knoop, la durezza Knoop è generalmente più bassa di quella fornita dalla prova HR15-N per la porzione ad alta durezza dello strato, mentre questa tendenza si inverte per la zona dello strato a più bassa durezza, come rappresentato in figura I.14.

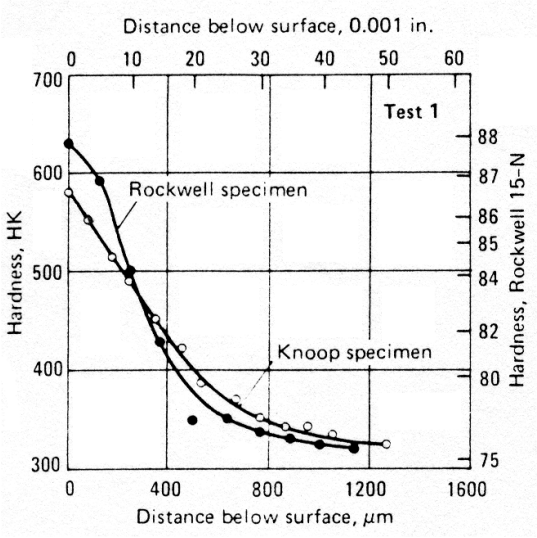


Figura I.14 – Confronto tra durezze Knoop e HR15-N.[1]

La valutazione della profondità di strato può essere realizzata preparando la sezione laterale di un provino, attaccandola con un opportuno agente e misurando al microscopio la profondità partendo dalla superficie esterna fino ad un punto di variazione tra superficie e cuore. Gli agenti attaccanti più opportuni sono i seguenti:

a) acqua distillata (250 cm^3), persolfato di ammonio (109 g), alchil aril solfonato di sodio e soluzione satura di tiocianato di sodio (10 gocce);

b) nital al 4%;

c) picral al 3% più benzalconio cloruro 1%.

La profondità di strato può essere anche determinata senza utilizzare attacchi chimici sulla sezione del provino, per mezzo di misure di microdurezza di tipo sia Vickers che Knoop. Si tratta di effettuare un profilo di durezza, partendo dalla zona superficiale nitrurata fino al metallo base (strato totale), oppure fino ad una profondità con un valore di durezza prestabilito, come ad esempio 400 HV (profondità efficace).

In generale, le misure della profondità di strato, determinate attraverso le prove di microdurezza, sono molto più accurate e riproducibili rispetto a quelle effettuate con esame visivo di provini attaccati chimicamente. Di solito, la profondità di strato misurata attraverso l'esame di un provino attaccato, è inferiore a quella risultante da un profilo di microdurezza, com'è evidenziato in figura I.15.

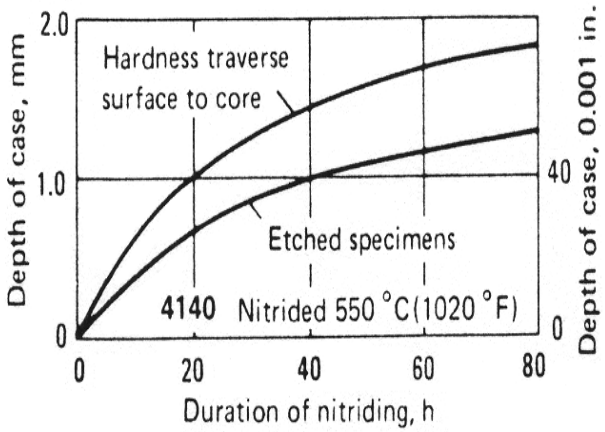


Figura I.15 – Confronto tra le profondità di strato di provini nitrurati, determinate da profili di durezza e da attacco chimico con nital 2%.[1]

Anche il tipo di attacco ha influenza diversa in dipendenza del tipo di acciaio in questione. Per esempio, una soluzione al 3% di picral e 1% di benzalconio cloruro scurisce lo strato di alluminio negli acciai da cuscinetti, mentre non provoca lo stesso effetto sugli acciai della serie 4100.

Un migliore controllo della qualità dei pezzi nitrurati, è normalmente raggiunto sottoponendo a trattamento i campioni di riferimento assieme ai rispettivi carichi nel forno.

Tali campioni devono possedere condizioni di trattamento termico e di durezza dello strato identiche a quelle dei pezzi ed inoltre essere collocati in posizioni rappresentative delle condizioni di nitrurazione del forno. In questo modo, quando le caratteristiche del materiale e del trattamento termico si mantengono costanti, ogni eventuale variazione nel processo di nitrurazione può essere facilmente individuata.

Dopo la nitrurazione, i campioni di prova vengono sezionati per determinarne la profondità di strato attraverso osservazione ottica o profili di durezza. Questi campioni, sono anche utilizzati per la determinazione dello spessore della coltre bianca, della durezza al cuore di pezzi completamente nitrurati e della durezza dello strato di zone non accessibili per le prove di durezza superficiale e al cuore. I risultati ottenuti da questi campioni di prova, dovrebbero essere collocati nei registri relativi ai forni. I registri di temperatura dei forni dovrebbero contenere le letture dei valori di dissociazione rilevate durante il processo di nitrurazione di ciascun carico.

Normalmente, la superficie dei pezzi nitrurati contiene uno strato di nitruro di ferro, che rappresenta la coltre bianca. Lo spessore di tale strato varia in un intervallo compreso tra 0.005 e 0.05 mm, secondo la durata del ciclo e dell'utilizzo di processo singolo oppure doppio. Lo spessore della coltre bianca viene tipicamente misurato attraverso metodi metallografici. Una sezione della superficie nitrurata viene attaccata con un agente che scurisce lo strato ma non lo spessore di nitruro di ferro, il quale, perciò, appare bianco ed è microscopicamente rilevabile.

La coltre bianca risultante da un processo a singolo stadio si presenta dura e fragile e dovrebbe essere accuratamente rimossa. Il processo a doppio stadio produce una coltre bianca meno profonda, più tenera e duttile. Per alcune applicazioni questo tipo di coltre bianca è ideale; in certi sistemi di ingranaggi, ad esempio, si ottiene una buona resistenza superficiale ad usura. La quantità normale di strato da rimuovere per eliminare la coltre bianca dovrebbe essere determinata analizzando le parti specifiche; la tabella I.1, comunque, può fornire una indicazione di riferimento.

Tabella I.1 – Guida generale dello strato da rimuovere per l'eliminazione della coltre bianca di pezzi nitrurati.

Durata del ciclo di nitrurazione (h)	**Massima quantità di strato da rimuovere**	
	Nitrurazione singola (mm)	**Nitrurazione doppia (mm)**
12	0.01	0.01
24	0.03	0.03
36	0.04	0.03
48	0.05	0.03
60	0.06	0.04
72	0.08	0.05

La rimozione della coltre bianca attraverso le costose lavorazioni di rettifica o lappatura è, in termini di quantità di materiale da asportare, significativamente minore nei pezzi nitrurati con processo a doppio stadio rispetto a quelli ottenuti da processo singolo. La coltre bianca che si forma dopo una doppia nitrurazione, si può mantenere a valori massimi di spessore dell'ordine di 0.019 mm, sebbene questi valori potrebbero risultare eccessivi per applicazioni particolari. Un metodo brevettato per la totale rimozione della coltre bianca utilizza una semplice soluzione alcalina, che decompone il nitruro di ferro, rendendolo particolarmente friabile e facilmente rimovibile attraverso una leggera pulitura ad aria. É raccomandabile l'utilizzo di una polvere a granelli di ossido di

alluminio di dimensione opportunamente scelta in base alla finitura superfiale desiderata. Questa procedura non danneggia la superficie ed ha l'ulteriore vantaggio di rimuovere lo strato di rame (durante l'immersione nella soluzione salina) dalle parti da nitrurare. Prove sperimentali hanno dimostrato l'assenza di riduzioni di durezza, di resistenza a fatica e di resilienza; infine, non è necessario alcun tipo di attacco o corrosione ed il processo non richiede particolari prescrizioni.

Capitolo II

PARTE SPERIMENTALE

II.1 SCOPO DELLA TESI

La tesi è stata sviluppata in collaborazione con la ditta Ferioli & Gianotti s.p.a., che ha sede a Rivoli (TO).

I campioni studiati sono stati prelevati da un particolare pezzo meccanico, sottoposto al trattamento di nitrurazione gassosa. Ciascuno dei frammenti è stato sottoposto ad un preciso ciclo di nitrurazione, al fine di analizzare l'influenza sulle caratteristiche finali dei pezzi. I dettagli sulle modalità di applicazione dei cicli per ciascun frammento saranno riportate più avanti.

Il pezzo meccanico sopra citato deve soddisfare i seguenti requisiti fondamentali:

- Profondità efficace dello strato nitrurato superiore a 0.4 mm;
- Durezza superficiale, misurata con metodo Vickers, superiore ai 700 HV.

II.2 MATERIALI E PROCESSI DI NITRURAZIONE

Tutti i campioni forniti sono di acciaio 40CrMo4 bonificato. La composizione caratteristica dell'acciaio 40CrMo4 è riportata nella seguente Tabella II.1.

Tabella II.1 – Composizione dell'acciaio 40CrMo4.

ACCIAIO	**COMPOSIZIONE, %**							
40CrMo4	**C**	**Mn**	**P**	**S**	**Si**	**Ni**	**Cr**	**Mo**
	0.38-0.43	0.75-1.00	0.035 max	0.040 max	0.20-0.35	...	0.80-1.10	0.15-0.25

In questo acciaio il valore di durezza al cuore è di 320-330 HV.

I campioni sono stati denominati, semplicemente, *Provino 1, Provino 2, Provino 3, Provino 4, Provino 5*. È inoltre presente un altro campione, denominato *Provino 0*, utilizzato solamente a titolo di confronto con i precedenti e che ha la particolarità di essere stato sottoposto a trattamento di carbonitrurazione. In seguito verrà nominato un

ulteriore campione , denominato *Provino P*, per le ragioni e con le caratteristiche ivi riportate.

I processi di nitrurazione sono stati effettuati dalla ditta Ferioli & Gianotti, mentre la caratterizzazione metallografica nei laboratori del DIMEG dell'Università di Padova.

Il ciclo di nitrurazione utilizzato è caratterizzato dalle seguenti fasi operative:

- Riscaldo in aria fino a 350 °C.
- Apporto di N_2, con portata di 2500 l/h.
- Salita di temperatura fino a 510 °C, interruzione del flusso di N_2, fornitura di NH_3 con portata di 2500 l/h.
- Permanenza a 510 °C per 60 ore, con apporto di NH_3 di 2500 l/h e valori di dissociazione pari al 30-40 %.
- Raffreddamento fino a 100 °C con apporto di N_2 pari a 6000 l/h.

Le procedure di applicazione di tale ciclo di nitrurazione hanno interessato i vari campioni come segue:

1ª PROVA: nitrurazione eseguita su *Provino 1*, *Provino 3*, *Provino 4*, *Provino 5*.

2ª PROVA: nitrurazione eseguita nuovamente su *Provino 3* e *Provino 5*. Inoltre è stata eseguita su *Provino 2* non ancora nitrurato.

3ª PROVA: sottoraffreddamento in N_2 liquido della durata di 1 ora eseguito su *Provino 2*, *Provino 3*, *Provino 5*.

Il processo di carbonitrurazione è stato applicato al campione denominato *Provino 0*, con le seguenti fasi operative:

- Riscaldo fino a 520 °C per 37 h con sola NH_3 (portata pari a 9 m^3/h), dissociazione pari a 34%.
- Salita a 560 °C e mantenimento per 12 h con portata di NH_3 pari a 9 m^3/h e utilizzo di endogas con portata pari a 5 m^3/h.
- Mantenimento a 560 °C per 5 h con solo apporto di endogas, con portata pari a 5 m^3/h.

II.3 CARATTERIZZAZIONE METALLOGRAFICA

L'analisi metallografica prevede inizialmente la preparazione dei campioni attraverso le procedure di inglobamento in resina, pulitura e lucidatura.

La prima fase della caratterizzazione metallografica si è avvalsa dell'utilizzo del microdurometro Durimet Leitz per ottenere sia i valori di durezza superficiale che i profili di durezza caratteristici di ciascun campione.

Nel test di microdurezza Vickers, il valore della durezza è determinato tramite la misurazione delle dimensioni dell'impronta lasciata dal penetratore attraverso un opportuno microscopio ed usando formule prestabilite di conversione. Il test è realizzato con una punta di diamante a forma di piramide quadrata. La misurazione avviene registrando la lunghezza delle diagonali dell'impronta e dividendone la somma per 2 in modo da valutarne il diametro medio; opportune tabelle danno poi direttamente il valore di durezza Vickers corrispondente al valore in micrometri ottenuto. Quando l'impronta è troppo piccola per ottenere una lettura sicura, il carico deve essere aumentato; al contrario se l'impronta è eccessivamente ed ingiustificatamente larga, il carico deve essere diminuito. I carichi usati nel test di microdurezza Vickers vanno solitamente da 25 a 500 g, mentre la distanza tra il centro di un'impronta ed il bordo del pezzo o di un'altra impronta non deve essere inferiore alla diagonale maggiore dell'impronta stessa, per evitare che la deformazione plastica dell'impronta vicina ed il conseguente incrudimento del materiale, influiscano sull'impronta successiva. Per l'esecuzione della misura è spesso richiesta una finitura a specchio della superficie da testare per permettere un'accurata misurazione della lunghezza delle diagonali dell'impronta.

Per la misurazione della durezza superficiale, tutti i provini sono stati inglobati, inizialmente, in modo tale da eseguire il test di microdurezza Vickers direttamente sulle superfici nitrurate. Questo accorgimento ha consentito di applicare carichi elevati, pari a 500 g, senza il rischio di sfondamento del materiale e con l'ulteriore vantaggio di ottenere impronte del penetratore più estese e quindi facilmente misurabili. In questo modo, tutti i provini sono stati sottoposti a numerose prove di microdurezza superficiale, sistemando il penetratore in posizioni casuali, per ricavare un valore medio rappresentativo dello stato dei campioni.

Tutti i dati raccolti della durezza superficiale sono quindi stati catalogati e confrontati con quelli forniti dalla ditta.

L'analisi sperimentale è proseguita con l'ottenimento dei profili di durezza, particolarmente utile sia per ricavare l'andamento della durezza stessa in funzione della profondità, sia per il calcolo della profondità efficace o di quella totale dello strato nitrurato. Per effettuare questa prova, è necessario che la faccia utilizzata per le misurazioni di durezza sia quella disposta sulla sezione trasversale dei campioni, cioè quella in cui è evidente il passaggio dallo strato nitrurato alla zona non raggiunta dall'azoto, come schematizzato in figura II.1.

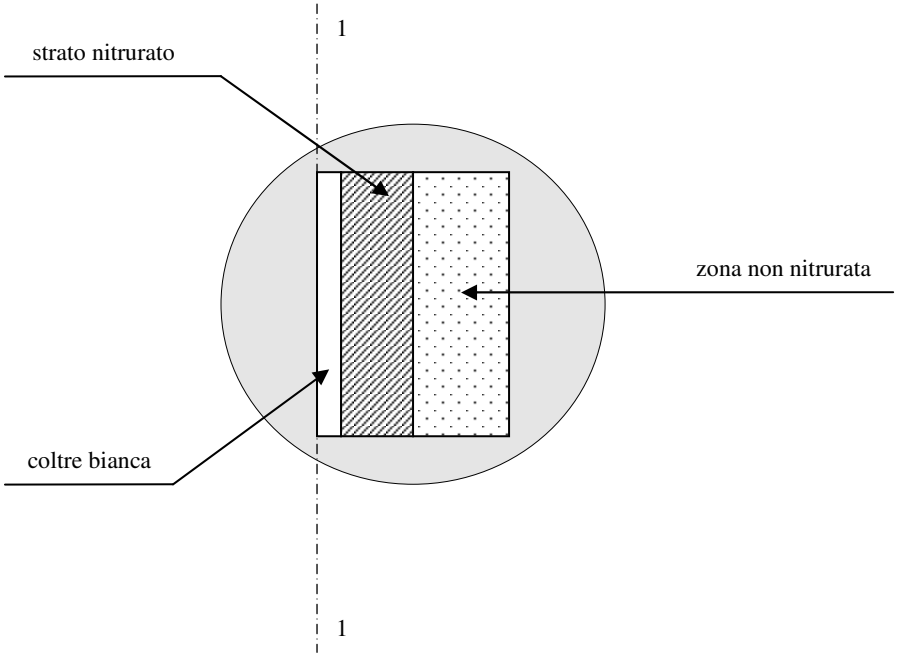


Figura II.1 – Rappresentazione schematica della sezione laterale del provino inglobato, utilizzata per ricavare i profili di durezza.

Posizionando man mano il penetratore del durometro a distanze regolari, partendo il più vicino possibile alla sezione 1-1 di figura ma rispettando quanto prescritto dalla normativa per il carico da utilizzare e le distanze di misurazione, si è ricavato l'andamento della durezza in funzione della profondità, cioè il profilo di durezza.

Anche in questo caso, come per le durezze superficiali, si sono eseguite diverse volte le prove per ciascun campione, in modo da ottenere un andamento medio attendibile.

Tutti i dati raccolti hanno consentito di rappresentare graficamente i profili di durezza dei vari campioni studiati e di fare le opportune considerazioni.

Il valore del carico applicato sul microdurometro è stato scelto pari a 300 g, mentre la distanza tra le varie impronte è dell'ordine di 100 μm, ad eccezione della prima, che differisce, per distanza dalla superficie, da campione a campione. Per il calcolo della profondità efficace, infine, si è preso come valore di riferimento 400 HV.

Va sottolineata la speciale cura adottata nella pulitura e lucidatura dei campioni, che è stata effettuata più volte, in quanto, i campioni di acciaio in questione, si sono dimostrati particolarmente soggetti ad ossidazione superficiale.

La fase successiva della caratterizzazione metallografica è stata l'osservazione diretta dei provini, prima mediante microscopia ottica, poi elettronica, per evidenziare eventuali particolarità della struttura.

La microscopia ottica è una tecnica di indagine sui materiali metallici che ne consente l'osservazione, evidenziandone la struttura e consentendo di valutare, in particolare, la presenza, la distribuzione ed i rapporti delle varie fasi, nonché la dimensione dei grani. Tale indagine è particolarmente utile per valutare l'effetto sulla struttura del materiale di trattamenti termici e termochimici, come la nitrurazione. La microscopia ottica consente inoltre di valutare l'eventuale presenza nel materiale di difetti quali porosità, inclusioni non metalliche, o cricche che possono causare un drastico decadimento delle proprietà del materiale. L'esame di un metallo o di una lega al microscopio ottico può essere effettuato soltanto dopo aver opportunamente preparato e trattato la superficie del campione in modo tale da mettere in evidenza i costituenti che si desiderano osservare. Infatti è necessario ottenere una superficie pulita, piana e priva di rigature. Le procedure di pulitura e lucidatura sono state perciò effettuate nuovamente in questa fase della caratterizzazione metallografica. È altresì importante l'utilizzo di un efficace attacco chimico necessario per distinguere, in questo caso, lo strato nitrurato, la coltre bianca e le particolarità dei grani e della struttura del materiale studiato. Per l'osservazione di tutti i campioni è stato utilizzato come agente attaccante il Nital 4%, che ha consentito una buona evidenziazione della microstruttura.

La microscopia elettronica è una tecnica di indagine che consente sia uno studio dei materiali ad ingrandimenti superiori a quelli ottenibili con la microscopia ottica, sia, grazie all'elevata profondità di campo ottenibile, in particolare con i microscopi elettronici a scansione (S.E.M.), di studiare la morfologia delle superfici dei materiali. Il principale segnale utilizzato nel S.E.M. per la formazione dell'immagine, è basato

sull'emissione di elettroni secondari da parte del campione metallico o metallizzato (se non metallico) colpito da un fascio di elettroni ad alta energia. Oltre agli elettroni secondari possono essere generati anche elettroni retrodiffusi (backscattered). L'energia degli elettroni retrodiffusi può essere correlata con il numero atomico degli elementi presenti nel volume di campione che ha interagito con gli elettroni primari e quindi possono essere fornite alcune indicazioni qualitative di composizione elementare.

L'osservazione mediante microscopia elettronica S.E.M. ha fornito i migliori esiti per l'individuazione di particolarità nella struttura. Le immagini più rappresentative, ottenute sia da emissione di elettroni secondari che retrodiffusi, saranno riportate nel capitolo seguente, con le relative considerazioni.

L'ultima fase della caratterizzazione metallografica è stata l'analisi mediante spettroscopia ad emissione ottica ottenuta per scarica luminescente, denominata GDOS, che rappresenta una tecnica rapida per le analisi di superfici e spessori di materiali solidi.

Questa tecnica è costituita da un sistema combinato tra la Glow Discharge con uno spettrometro ad emissione ottica. L'apparecchiatura per la tecnica GD è costituita da un tubo di vetro contenente due elettrodi di metallo alimentato con una bassa pressione di argon. Applicando tra i due elettrodi una certa corrente viene creato lo stato di plasma all'interno del tubo, evidenziabile da un bagliore. Il flusso di elettroni attraversa il plasma dall'elettrodo negativo a quello positivo con una certa energia potenziale. Attraverso questo passaggio, gli elettroni collidono in modo casuale con gli atomi di argon dell'alimentazione, formando ioni argon positivi. Questi ultimi vengono quindi attratti dall'elettrodo negativo con un'energia d'impatto sufficiente a colpire gli atomi della superficie del catodo. Questi atomi "sputterati" o "scavati" dal materiale entrano nel plasma dove vengono eccitati per collisione con elettroni o con atomi di argon "metastabili". Questi atomi eccitati tornano allo stato fondamentale e si ha l'emissione di fotoni con lunghezze d'onda caratteristiche. Attraverso la misura dei segnali emessi alle varie lunghezze d'onda, si possono quindi determinare i numeri atomici di ciascun tipo di atomo che proviene dal catodo. Semplificando, questo processo piuttosto complesso, si potrebbe dire che ad ogni scavatura (o "sputtering") del catodo, corrisponde, per identificarne la composizione, una misura del segnale ottico da questo generato.

Nella tecnica GDOS, il catodo è rappresentato direttamente dal campione da analizzare. L'elettrodo positivo (anodo) è un tubo di metallo cavo oppure un disco metallico forato in centro, in posizione opposta al campione. Il tubo od il foro sono posizionati molto vicino alla superficie del campione, circa 0,1-0,2 mm: questo assicura che lo sputtering del campione avvenga unicamente nell'area delimitata dal tubo opposto.

L'energia potenziale, applicata sul retro del campione, può essere di tipo continuo (dc) o variabile ad alta frequenza (hf). Utilizzando invece una radiofrequenza (rf) di 13.46 MHz verrà ad innescarsi un'energia di auto-impulso direttamente sulla superficie del campione ed indipendentemente dal fatto che sia o no conduttivo si può procedere all'analisi.

La radiazione emessa in seguito allo sputtering atomico lascia la sorgente passando attraverso una finestra e viene focalizzato su una fenditura all'ingresso di uno o più spettrometri, uno per ciascuna lunghezza d'onda caratteristica degli elementi d'interesse.

Le velocità di sputtering sono generalmente pari a 1-10 µm/min, equivalenti all'asportazione di circa uno strato atomico ogni 6 ms. Su questa base, è possibile quindi, potendo registrare segnali dal primo strato atomico della superficie sino a profondità di alcune decine di micrometri, ottenere l'"analisi di profili".[6]

L'analisi GDOS è stata eseguita con il sistema LECO® GDS-750 QDP presso i laboratori del DIMEG dell'Università di Padova.

Attraverso questo esame applicato a ciascuno dei campioni analizzati, è stato possibile caratterizzare l'andamento degli elementi chimici di interesse, in particolare azoto e carbonio, in funzione della profondità di strato.

Tutte le fasi della caratterizzazione metallografica appena descritta sono state applicate ad un ulteriore campione, denominato *Provino P*, fornito successivamente dalla ditta, caratterizzato dalla durezza superficiale prevista (≥ 700 HV), in modo da effettuare un raffronto tra i risultati ottenuti. Il *Provino P* è costituito dello stesso materiale di tutti gli altri campioni (40CrMo4) ed ha subito il seguente ciclo di nitrurazione:

- Riscaldo fino a 350 °C con atmosfera di aria nel crogiolo.
- Apporto di N_2 per il lavaggio del crogiolo.
- Salita di temperatura fino a 510 °C, interruzione del flusso di N_2, introduzione di NH_3 per 60 ore, con dissociazione pari a circa 30%.

- Raffreddamento fino a temperatura ambiente con introduzione di azoto.

Dal confronto tra i dati dell'analisi metallografica ed in particolare quelli relativi all'analisi con sistema GDOS sono emersi aspetti fondamentali per lo scopo primario della presente tesi.

Capitolo III

PRESENTAZIONE ED ANALISI DEI RISULTATI OTTENUTI

III.1 DUREZZE SUPERFICIALI

Come precedentemente accennato, per risalire ai valori di durezza superficiale dei vari provini, sono state eseguite diverse prove di durezza Vickers direttamente sulla superficie nitrurata, in quanto è risultato impossibile procedere alla misurazione dell'impronta lasciata dal penetratore sui provini inglobati nel modo utilizzato per ricavare i profili di durezza, a causa della necessità di utilizzare un carico ridotto, pari a 50 g, che forniva una traccia eccessivamente piccola e quindi priva di attendibilità.

Tutte le misurazioni di durezza superficiale sono state perciò effettuate utilizzando un carico di prova pari a 500 g.

I valori di durezza misurati in ditta sono riportati nella seguente tabella.

Tabella III.1 – Valori di durezza superficiale (espressa in HV) misurati in ditta in funzione delle prove a cui sono stati sottoposti i vari campioni.

Prove	*Provino 1*	*Provino 2*	*Provino 3*	*Provino 4*	*Provino 5*
1ª PROVA	613	-	636	636	613
	624	-	648	602	624
	591	-	648	602	636
	581	-	613	613	624
2ª PROVA	-	636	580	-	550
	-	660	570	-	540
	-	660	560	-	570
	-	649	570	-	550
3ª PROVA	-	660	551	-	524
	-	686	571	-	542
	-	710	561	-	542
	-	699	551	-	533

Di seguito, invece, sono riportati per ciascun campione i risultati delle misurazioni superficiali eseguite presso i laboratori del DIMEG sui campioni lavati e lucidati

accuratamente. Si è deciso di eseguire 10 prove su ciascun campione in posizioni casuali e di ricavare il valore medio di durezza superficiale.

Tabella III.2 – Valori di durezza superficiale dei provini nitrurati.

Provino 1										
Prova n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Durezza HV	610	660	590	579	590	580	628	597	564	642
Durezza media	604 ± 48 HV									

Provino 2										
Prova n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Durezza HV	690	685	685	648	662	662	685	662	662	675
Durezza media	672 ± 21 HV									

Provino 3										
Prova n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Durezza HV	590	579	598	610	543	598	564	579	662	598
Durezza media	592 ± 60 HV									

Provino 4										
Prova n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Durezza HV	593	666	593	644	639	593	628	593	593	598
Durezza media	614 ± 36 HV									

Provino 5										
Prova n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Durezza HV	598	594	554	539	561	539	539	585	562	554
Durezza media	562 ± 30 HV									

Si ricorda che il requisito da soddisfare, dal punto di vista della durezza superficiale, è un valore di almeno 700 HV. I valori medi sopra indicati sono in accordo con i valori misurati in ditta, come rappresentato nella tabella III.3.

Tabella III.3 – Confronto tra i valori medi forniti e misurati delle durezze superficiali.

	Provino 1	**Provino 2**	**Provino 3**	**Provino 4**	**Provino 5**
Durezze medie fornite (HV)	602 ± 21	689 ± 25	559 ± 10	613 ± 17	535 ± 9
Durezze medie misurate (HV)	604 ± 48	672 ± 21	592 ± 60	614 ± 36	562 ± 30

A titolo di raffronto, sono stati misurati i valori di durezza superficiale del campione carbonitrurato, cioè del *Provino 0*. I valori sono conformi a quelli misurati in ditta come evidenziato nella tabella III.4.

Tabella III.4 – Durezze superficiali misurate e fornite per il *Provino 0.*

Provino 0					
Prova n°	1	2	3	4	5
Durezza HV	723	700	693	710	680
Valore medio	701 ± 21 HV				
Valore medio fornito	≈ 700 HV				

Infine, sono stati rilevati i valori di durezza superficiale del *Provino P*, che risponde ai requisiti richiesti, come confermato dai dati stessi riportati in tabella III.5.

Tabella III.5 – Valori di durezza superficiale del *provino P.*

Provino P										
Prova n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Durezza HV	741	736	712	736	741	700	724	718	724	736
Durezza media	727 ± 20 HV									

L'esame con microdurometro Vickers eseguito sulle superfici nitrurate dei campioni, oltre ad indicare una buona concordanza tra i dati forniti dalla ditta e quelli misurati, evidenzia le anomalie di scarsa durezza superficiale per i campioni denominati *Provino 1*, *Provino 2*, *Provino 3*, *Provino 4* e *Provino 5*, in quanto i valori medi si attestano al di sotto del valore richiesto di 700 HV. Diversamente avviene per il *Provino P*, che soddisfa le esigenze richieste. In particolare, si nota come l'entità delle anomalie sembri dipendere dal tipo di processo subito. Infatti, i valori di durezza superficiale inferiori appartengono ai campioni *Provino* 3 e *Provino 5*, che sono gli unici ad avere subito la

doppia nitrurazione e il sottoraffreddamento (1ª PROVA, 2ª PROVA, 3ª PROVA). L'effetto negativo sulla durezza superficiale sembra essere dovuto alla seconda nitrurazione (2ª PROVA), in quanto il sottoraffreddamento (3ª PROVA) provoca un leggero miglioramento se eseguito dopo la nitrurazione singola, come testimoniato dai dati relativi al *Provino 2*, mentre non influisce significativamente se applicato dopo la seconda nitrurazione, come nel caso del *Provino 3* e del *Provino* 5. Comunque, anche per i campioni *Provino 1* e *Provino 4*, sottoposti a singola nitrurazione, la durezza superficiale non raggiunge i valori desiderati.

III.2 PROFILI DI DUREZZA

Per ottenere l'andamento della durezza in funzione della profondità di strato dei vari campioni, è stato utilizzato un carico pari a 300 g applicato al microdurometro Vickers, in quanto tale valore si è dimostrato come la migliore scelta per facilità di misurazione, per adeguatezza ed attendibilità dell'impronta del penetratore. Per tutti i campioni è stata scelta una sola serie di valori, rappresentativa di ciascun profilo di durezza, poiché non vi è stata alcuna variabilità evidente tra le varie serie.

Va precisato che il numero di misurazioni varia da provino a provino, in quanto dipende dal raggiungimento di un valore pressoché uniforme della durezza, tipico dell'acciaio non interessato dalla penetrazione di azoto, che si presenta a profondità variabili in funzione del ciclo subito dai campioni stessi, non quantificabili a priori.

Per l'acciaio 40CrMo4 un valore di riferimento per la durezza al cuore, dove non vi è alcun effetto della nitrurazione, è pari a 320-330 HV.

Nella tabella III.6 sono elencati i dati relativi a ciascuno dei campioni studiati.

Tabella III.6 – Valori di durezza in funzione della profondità di misurazione per i provini studiati.

Provino 1										
Profondità (μm)	53	115	185	255	325	395	465	535	630	693
Durezza HV	598	529	513	491	454	402	385	377	360	360

Provino 2										
Profondità (μm)	48	148	248	348	448	548	648	748		
Durezza HV	655	564	480	408	373	347	330	330		

Provino 3										
Profondità (μm)	36	136	236	336	436	536	636	736		
Durezza HV	590	490	441	414	360	330	330	330		

Provino 4										
Profondità (μm)	45	145	245	345	445	545	645	745		
Durezza HV	604	553	510	428	390	365	347	350		

Provino 5										
Profondità (μm)	40	140	240	340	440	540	640	740		
Durezza HV	548	512	464	413	372	361	336	336		

Provino P										
Profondità (μm)	28	128	228	328	428	478	578	678	778	978
Durezza HV	736	660	592	513	432	408	387	373	364	364

Provino 0										
Profondità (μm)	13	42	100	158	258	375	460	560	700	750
Durezza HV	700	590	540	484	440	413	405	377	374	374

Come in precedenza menzionato, utilizzando i profili di durezza, si può risalire al valore della profondità di strato efficace, definita come quella profondità caratterizzata da un valore prefissato di durezza, che solitamente, nel caso di questo tipo di acciai da nitrurazione, è fissato pari a 400 HV.

Rappresentando graficamente i valori della precedente tabella sul piano cartesiano e attraverso interpolazione lineare dei punti rappresentativi, è possibile ricavare l'andamento della durezza in funzione della profondità, come si vede nelle seguenti figure, in cui viene anche indicato, per ciascun campione, il valore della profondità efficace.

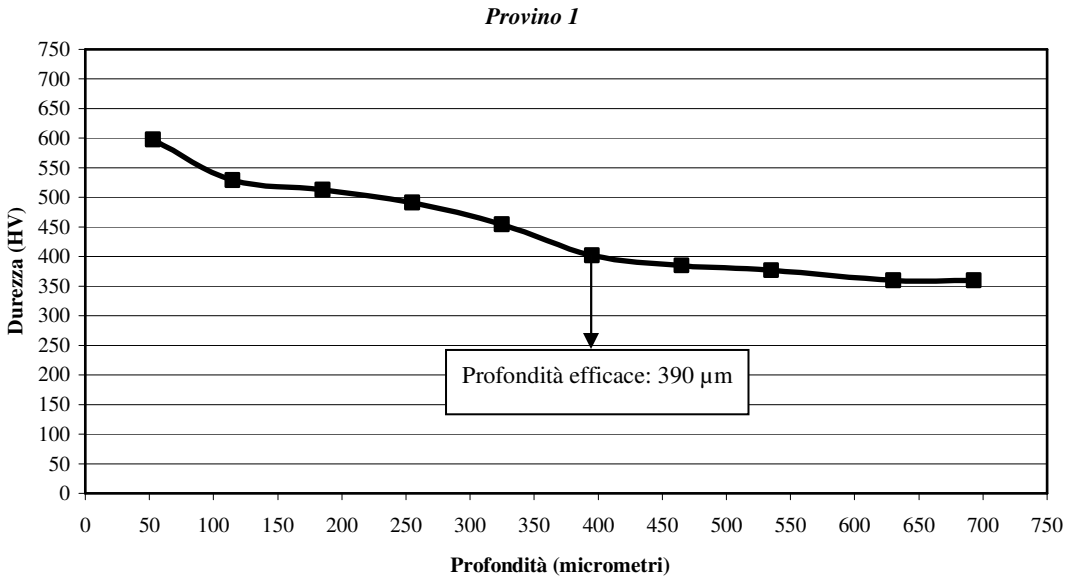


Figura III.1 – Profilo di durezza per il *Provino 1*.

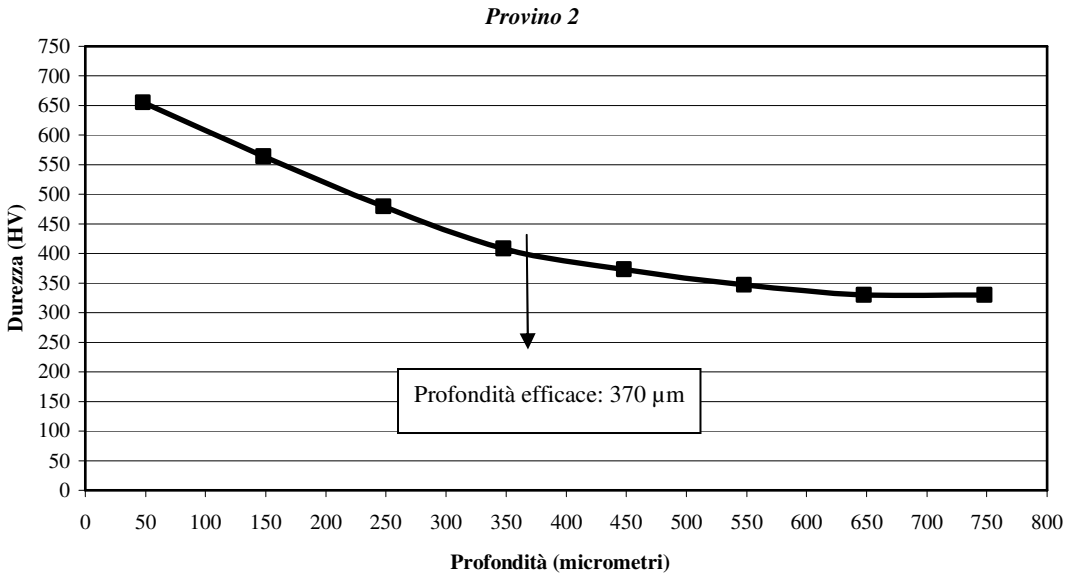


Figura III.2 – Profilo di durezza per il *Provino 2*.

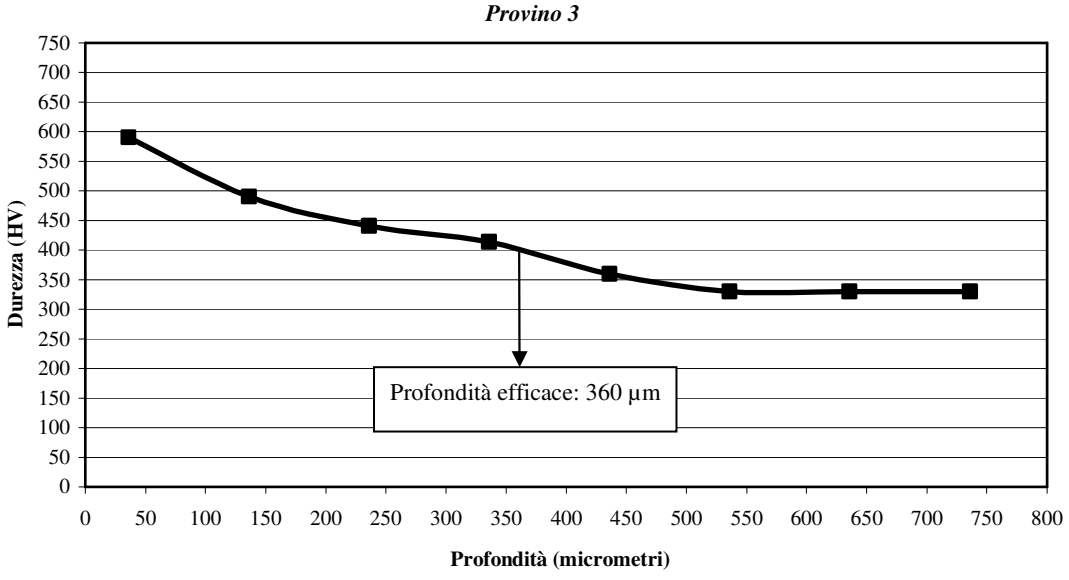


Figura III.3 – Profilo di durezza per il *Provino 3*.

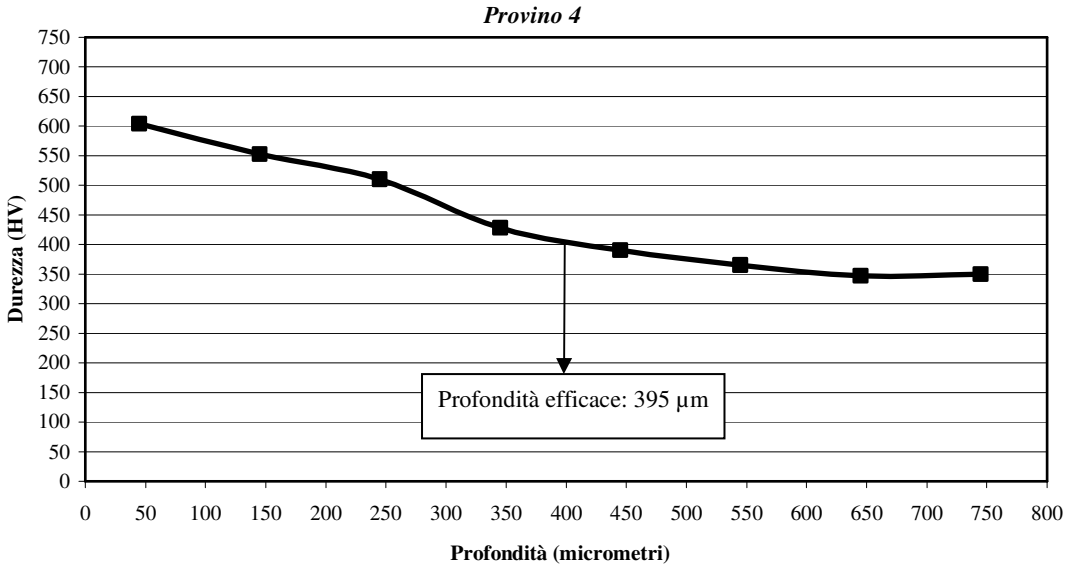


Figura III.4 – Profilo di durezza per il *Provino 4*.

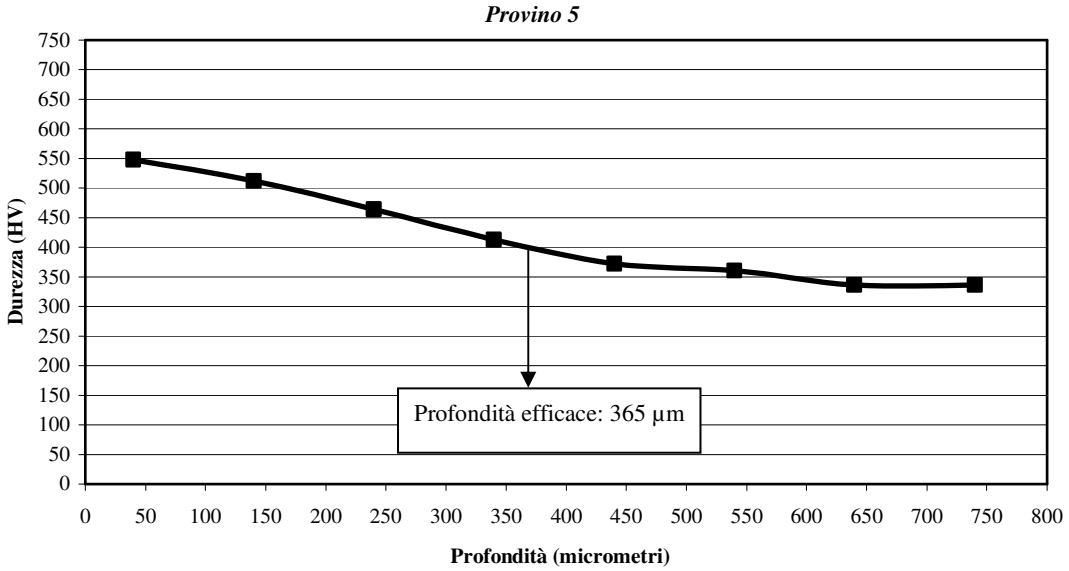


Figura III.5- Profilo di durezza per il *Provino 5*.

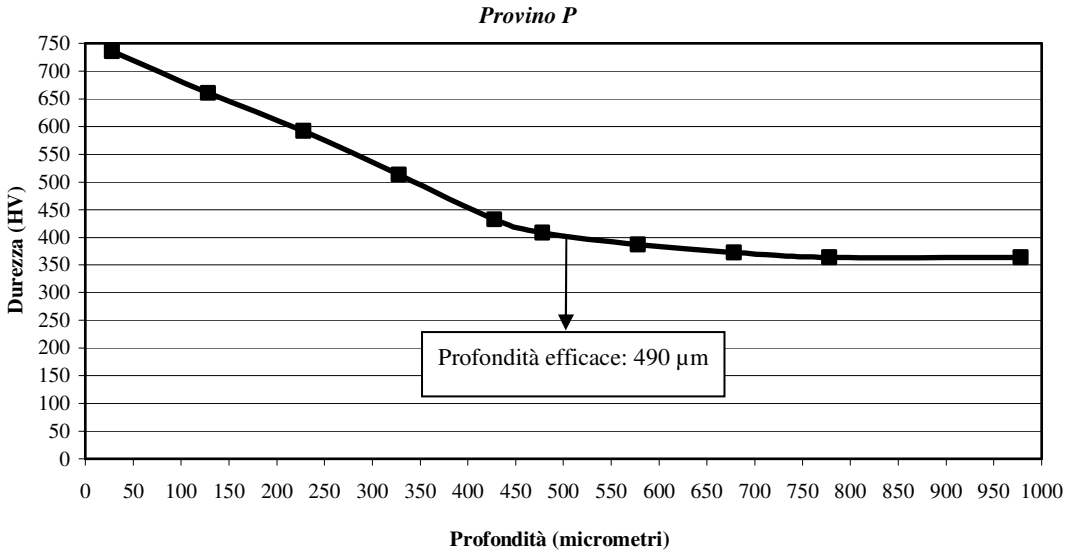


Figura III.6 – Profilo di durezza per il *Provino P*.

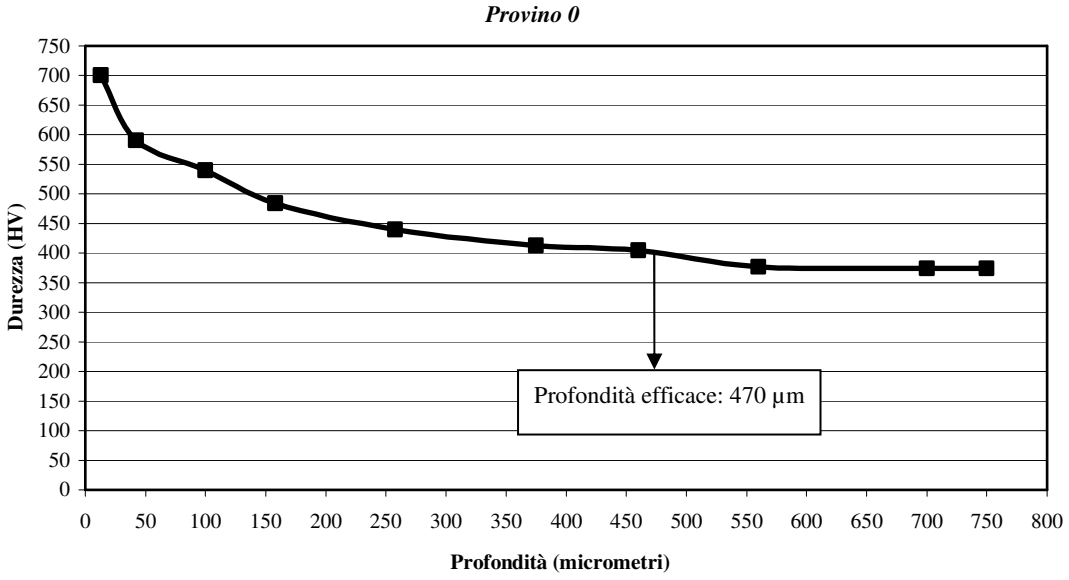


Figura III.7 – Profilo di durezza per il *Provino 0*.

Per chiarezza, i valori delle profondità efficaci caratteristici di tutti i campioni, sono nuovamente riportati nella seguente tabella.

Tabella III.7 – Valori delle profondità efficaci per i campioni studiati.

	Provino 1	***Provino 2***	***Provino 3***	***Provino 4***	***Provino 5***	***Provino P***	***Provino 0***
Profondità efficace (μm)	390	370	360	395	365	490	470

L'analisi dei profili di durezza consente di affermare che tutti i campioni analizzati presentano un andamento della durezza tipico degli acciai nitrurati, con graduale diminuzione all'aumentare della profondità di strato. Paragonando i valori di durezza superficiale, calcolati precedentemente, ed i valori di durezza per profondità minime di strato, è possibile accertare una buona concordanza e gradualità, e confermare, perciò, la presenza di scarsa durezza superficiale per i campioni denominati *Provino 1*, *Provino 2*, *Provino 3*, *Provino 4* e *Provino 5*.

Osservando i valori delle profondità efficaci, inoltre, è possibile notare la presenza di ulteriori anomalie per i campioni denominati *Provino 1*, *Provino 2*, *Provino 3*, *Provino 4* e *Provino 5*, dovute al mancato raggiungimento del valore richiesto di 0.4 mm.

È importante notare come i più bassi valori di profondità efficace si manifestino per i campioni *Provino 3* e *Provino 5*. Come per le durezze superficiali, anche la profondità efficace risulta dipendente dai processi di nitrurazione utilizzati. In questo caso, gli effetti del raffreddamento (3ª PROVA), influiscono negativamente sulla profondità efficace, come deducibile dal caso del *Provino* 2, che presenta un altrettanto scarso valore di profondità efficace. L'effetto peggiore appare, comunque, quello della seconda nitrurazione, sia sulla durezza superficiale che sulla profondità efficace. Resta in ogni caso il fatto che, anche la singola nitrurazione, produce profondità efficaci insoddisfacenti, come testimoniato dai campioni *Provino 1* e *Provino 4*.

Diversamente il *Provino P* soddisfa ampiamente le richieste anche per il valore di profondità efficace.

III.3 OSSERVAZIONE AL MICROSCOPIO OTTICO ED AL S.E.M.

La caratterizzazione metallografica mediante microscopia ottica ed elettronica S.E.M. ha permesso di evidenziare le modalità di penetrazione dell'azoto nella struttura dell'acciaio 40CrMo4, le caratteristiche della coltre bianca, le dimensioni e l'aspetto dei grani, nonché la presenza di particolarità nella microstruttura.

In figura III.8 è visibile un dettaglio della coltre bianca e della zona immediatamente sottostante, ottenuto al microscopio ottico a 500 ingrandimenti ed appartenente al *Provino 3*.

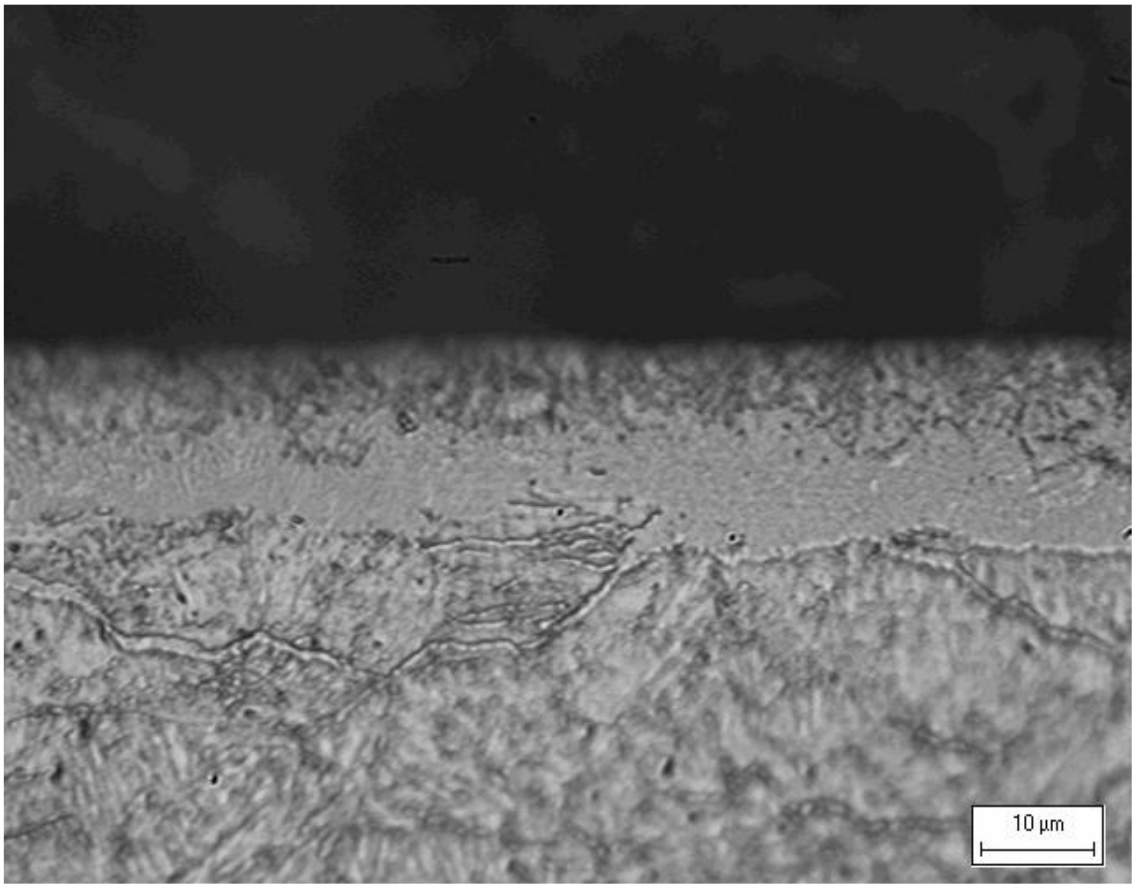


Figura III.8 – Coltre bianca del *Provino 3* osservato al microscopio ottico (x 500).

La coltre bianca superficiale ha uno spessore di circa 20 µm, rispettando i valori consigliati nel caso di doppia nitrurazione (20 µm). Nella zona di separazione tra la coltre bianca e lo strato sottostante è visibile la modalità di penetrazione dell'azoto sotto

forma di ramificazioni che corrispondono a nitruri precipitati a bordo grano, come si vede in figura III.9, sempre relativa al *Provino 3* a 500 ingrandimenti.

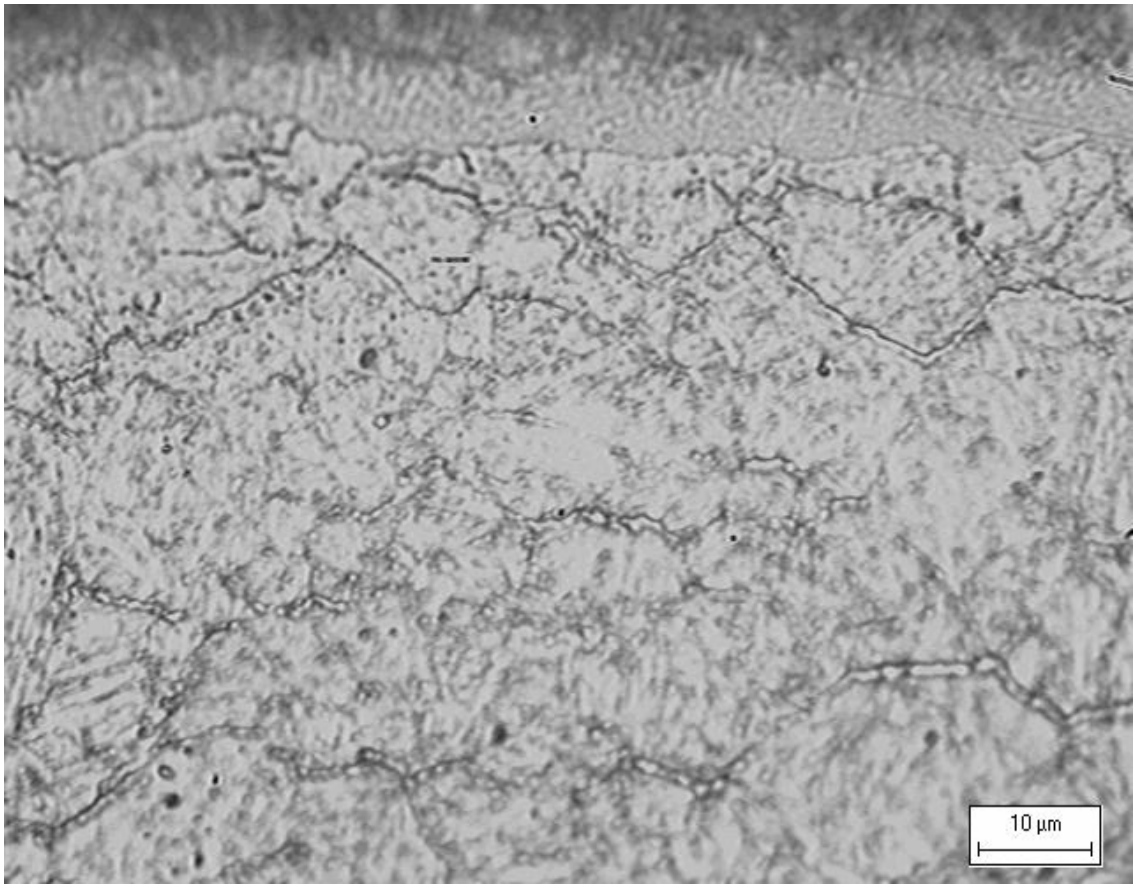


Figura III.9 – Precipitazione a bordo grano dell'azoto per il *Provino 3* (x 500).

Tutte le osservazioni ottenute mediante microscopia ottica, relative ai campioni denominati *Provino 1*, *Provino 2*, *Provino 3*, *Provino 4* e *Provino 5*, hanno dimostrato una spiccata presenza di precipitazione a bordo grano dei nitruri di ferro. Diversamente, nel caso del *Provino P*, tale tendenza è di minore entità, in quanto i bordi di grano appaiono meno evidenti, dimostrando che i nitruri sono distribuiti più finemente, come si nota nell'immagine di figura III.10, ottenuta a 500 ingrandimenti.

Lo spessore della coltre bianca del *Provino P* è paragonabile a quello degli altri campioni, pari a circa 20 µm.

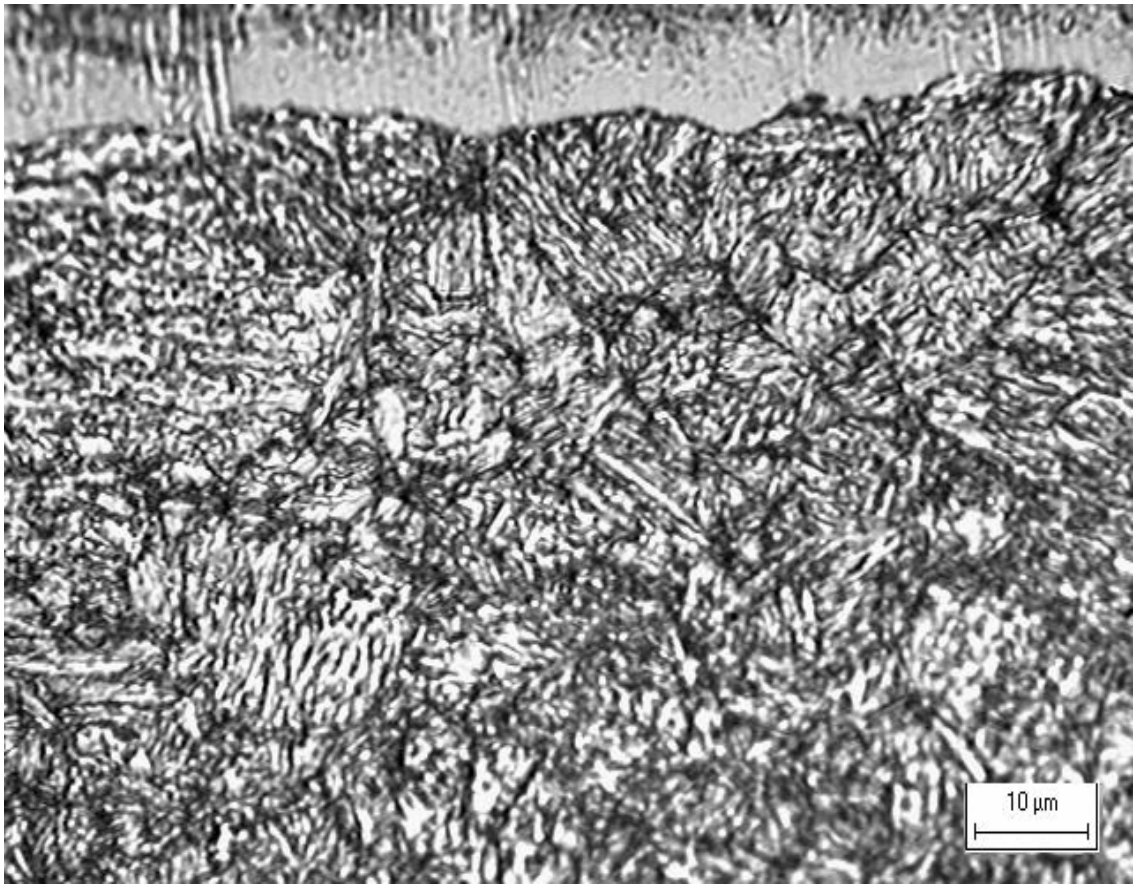


Figura III.10 – Strato nitrurato del *Provino P* osservato al microscopio ottico (x 500).

La precipitazione preferenziale ai bordi di grano dei nitruri di ferro genera una eccessiva fragilità dello strato superficiale, in quanto viene diminuita l'energia di legame fra grano e grano e di conseguenza il materiale diminuisce la sua energia di deformazione plastica e tende ad infragilirsi. La precipitazione dei nitruri ai bordi di grano non è quindi un fattore desiderabile nello strato nitrurato.[7]

Le immagini ottenute per microscopia elettronica si distinguono a seconda del tipo di elettroni emessi durante l'osservazione. Con osservazione mediante emissione di elettroni secondari, si è in grado di ottenere una migliore risoluzione spaziale delle immagini e le zone in rilievo, corrispondenti ai bordi di grano, appaiono con colorazione più chiara, in quanto corrispondono alle aree meno interessate dall'attacco chimico, come si vede in figura III.11.

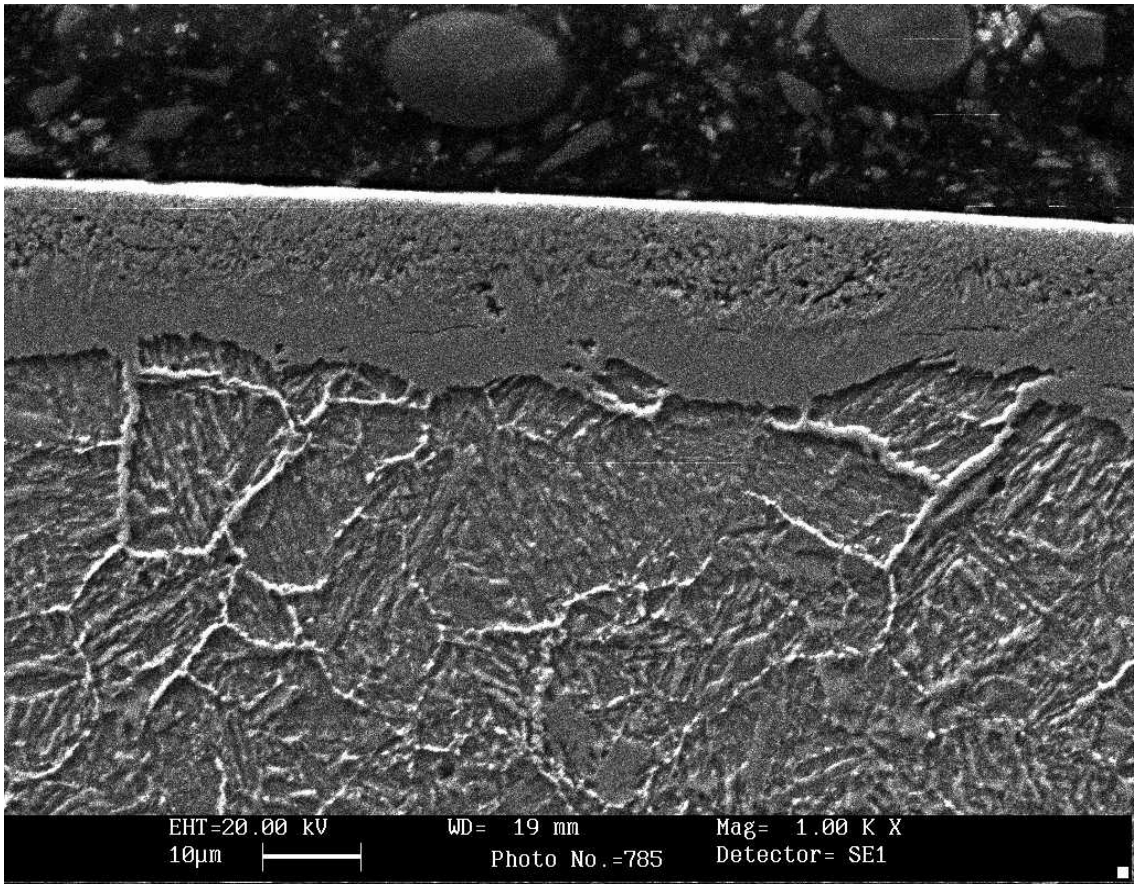


Figura III.11 – Osservazione al S.E.M. del *Provino 1* (x 1000).

In questa immagine, relativa al *Provino* 1, si distinguono nettamente le ramificazioni a partire dalla coltre bianca, che ha uno spessore di circa 20 µm, mettendo in evidenza le modalità di penetrazione dell'azoto nello strato di diffusione.

Diversamente, con l'emissione di elettroni retrodiffusi (backscattered), gli elementi più leggeri, come in questo caso l'azoto, appaiono con colorazioni più scure. Nelle immagini ottenute con questo sistema, la risoluzione spaziale è ridotta, mentre è più agevole la distinzione di zone a diversa composizione.

In figura III.12 è presente un'immagine al S.E.M. con emissione di elettroni retrodiffusi relativa al *Provino 2* con 1000 ingrandimenti, ottenuta in una zona non attaccata, che fornisce informazioni sulla reale composizione chimica alle diverse profondità. Nella zona superficiale, infatti, si nota una concentrazione omogenea di nitruri che gradualmente diminuisce all'interno della coltre bianca; nello strato di diffusione, invece, la penetrazione dell'azoto appare sotto forma di sottili ramificazioni, che coincidono con i bordi di grano.

In figura è inoltre visibile la presenza di numerose microporosità nella zona superficiale della coltre bianca.

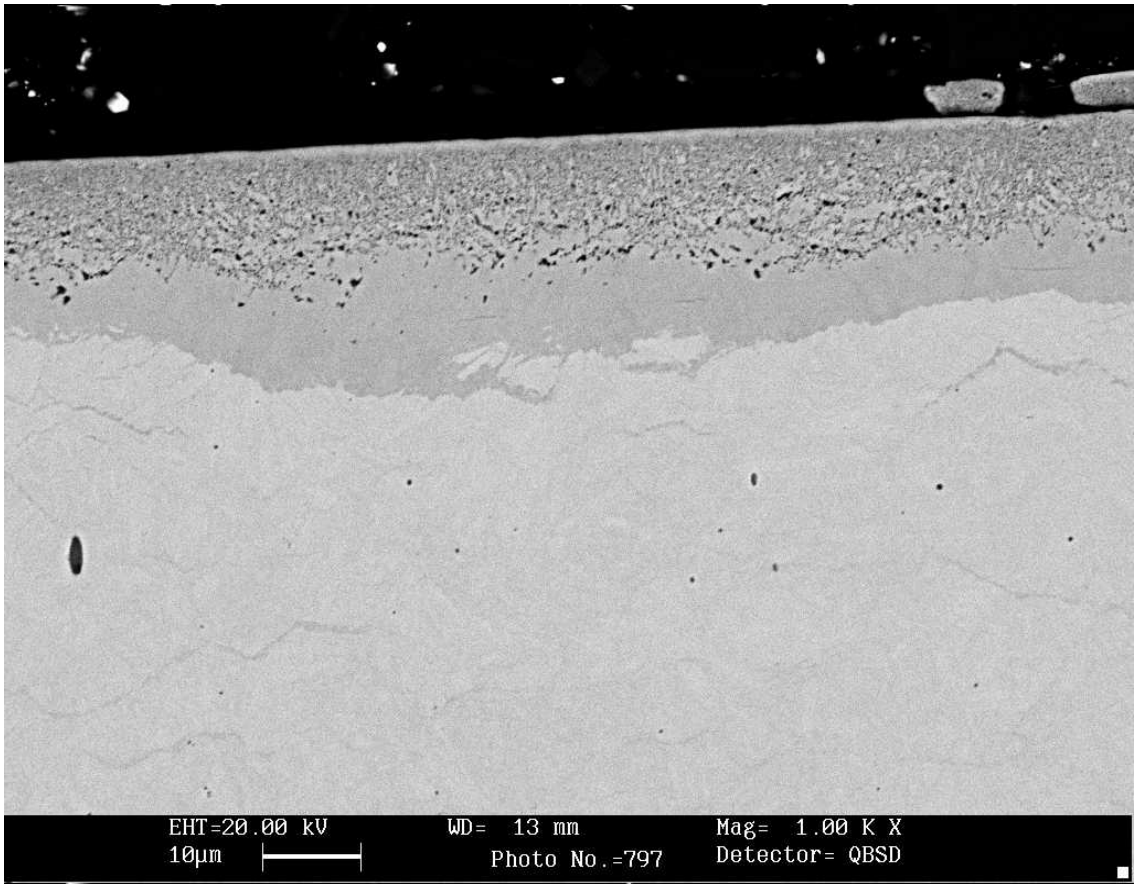


Figura III.12 – Particolare del *Provino 2* ottenuto con emissione di elettroni retrodiffusi (x 1000).

Queste porosità si formano quando gli atomi di azoto presenti nello strato costituito da nitruri di fase ε si ricombinano per formare azoto molecolare. Questa ricombinazione crea delle reti di porosità che si propagano attraverso i canali presenti ai bordi di grano di fase ε, fino a raggiungere la superficie esterna. Dove l'attività dell'azoto nello strato è molto elevata, le porosità si sviluppano anche all'interno dei cristalli di fase ε. Lo sviluppo di queste porosità superficiali porta ad assorbimento di carbonio, che può accumularsi nei grani adiacenti ai canali di porosità e formare cementite.[8]

Un dettaglio di questo aspetto, ottenuto con elettroni secondari, è visibile in figura III.13, relativa al *Provino* 3; in figura III.14, invece, si può notare come questo fenomeno appaia utilizzando gli elettroni retrodiffusi, nel caso del *Provino 4*.

Le osservazioni di tutti i provini mediante microscopia elettronica hanno segnalato la presenza di queste microporosità superficiali, che potrebbero influire sulle caratteristiche di durezza superficiale, tenacità e resistenza alla corrosione.

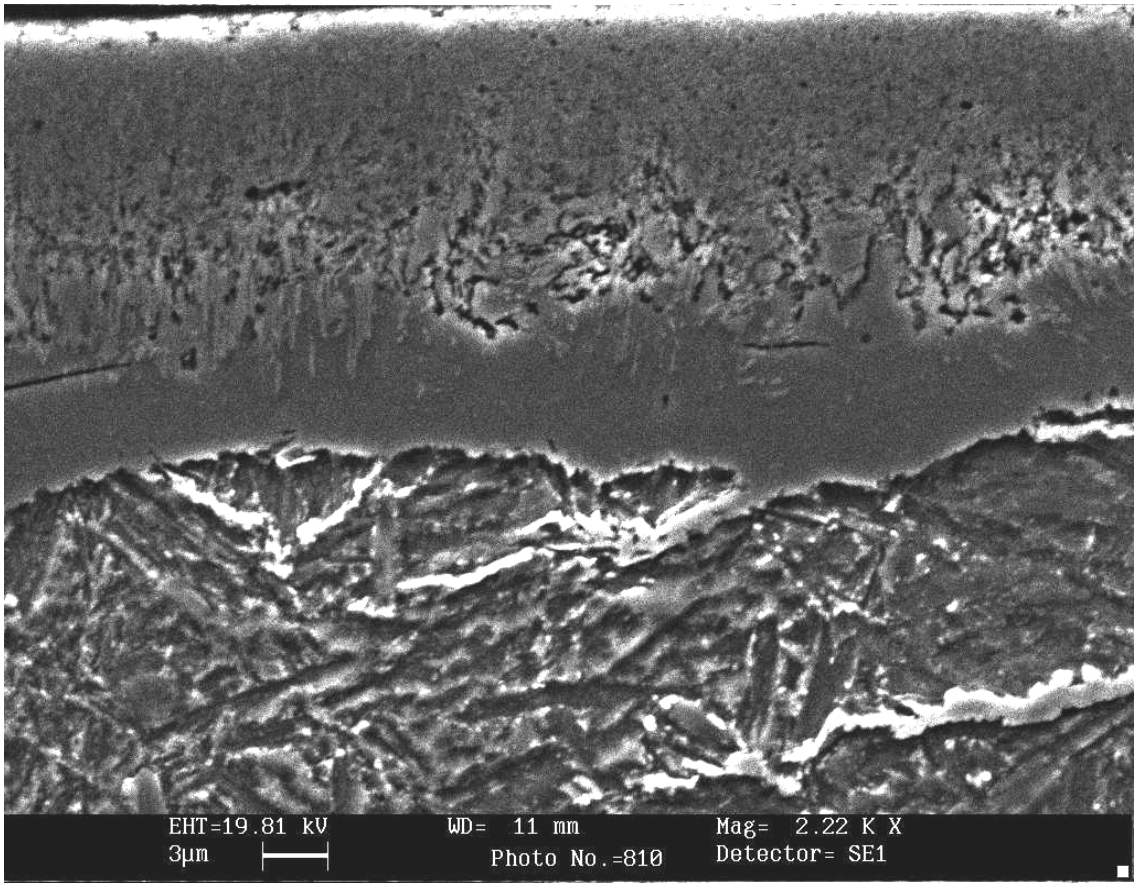


Figura III.13 – Porosità nella coltre bianca del *Provino 3* osservato al S.E.M. (x 2220).

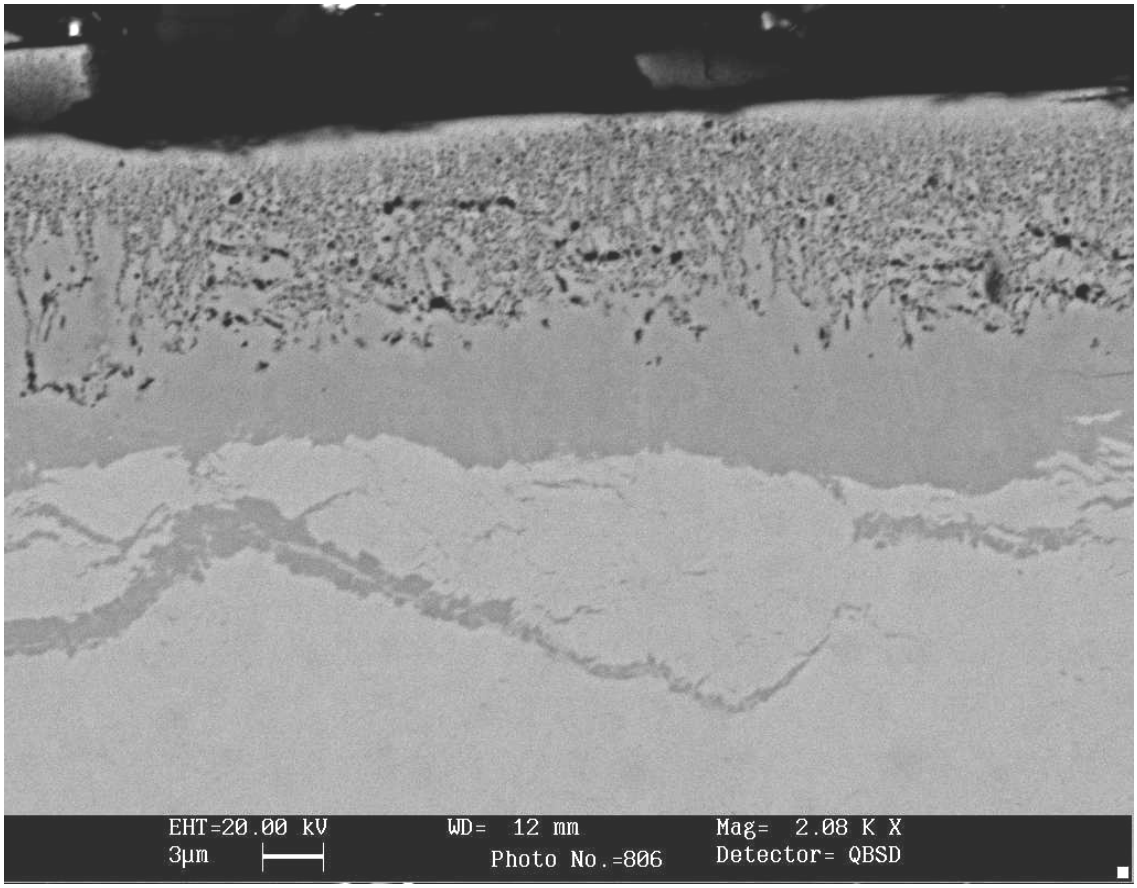


Figura III.14 – Porosità nella coltre bianca del *Provino 4* osservato con elettroni retrodiffusi (x 2000).

Nelle figure III.15 e III.16 sono presenti le immagini ottenute con lo stesso fattore di ingrandimento (x 1000) ed entrambe con emissione di elettroni secondari, rispettivamente appartenenti al *Provino* 4 ed al *Provino* 5.

Dal confronto delle due immagini, si può notare come nel caso del *Provino 4* (Fig. III.14), che ha subito una singola nitrurazione, lo spessore della coltre bianca sia leggermente più ridotto di quello del *Provino 5* (Fig. III.15), anche se, comunque, in entrambi i casi rientrano nei valori consigliati; questo comportamento è anomalo se si considera che il *Provino 5* ha subito la doppia nitrurazione seguita da sottoraffreddamento; si ricorda, infatti, che la doppia nitrurazione, ha proprio lo scopo di ridurre lo spessore della coltre bianca. Questo aspetto può dipendere da numerosi fattori, in particolare dalle caratteristiche del ciclo di nitrurazione, come durata, temperatura e grado di dissociazione.

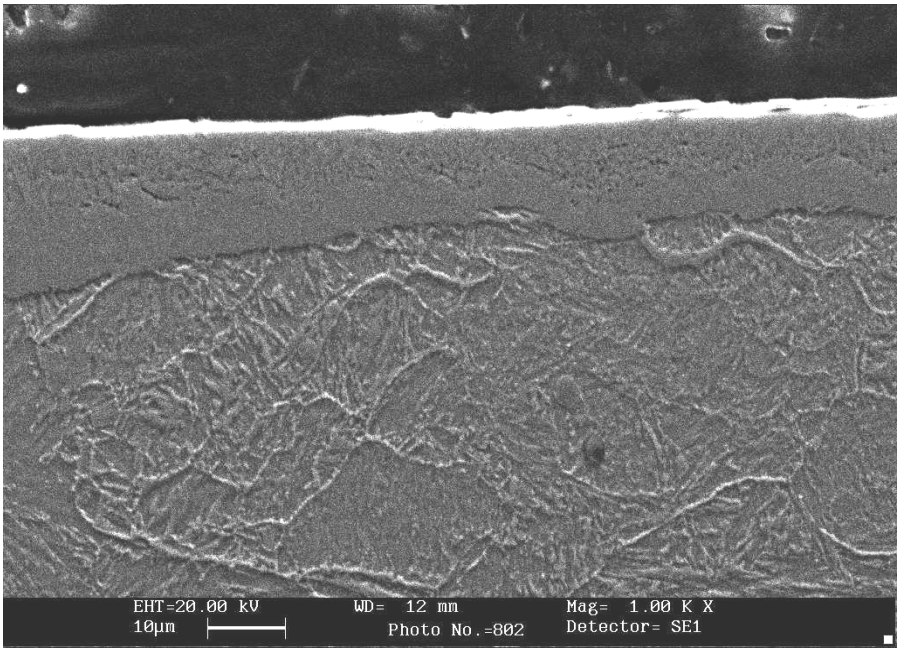


Figura III.15 – Strato nitrurato del *Provino 4* osservato al S.E.M. (x 1000).

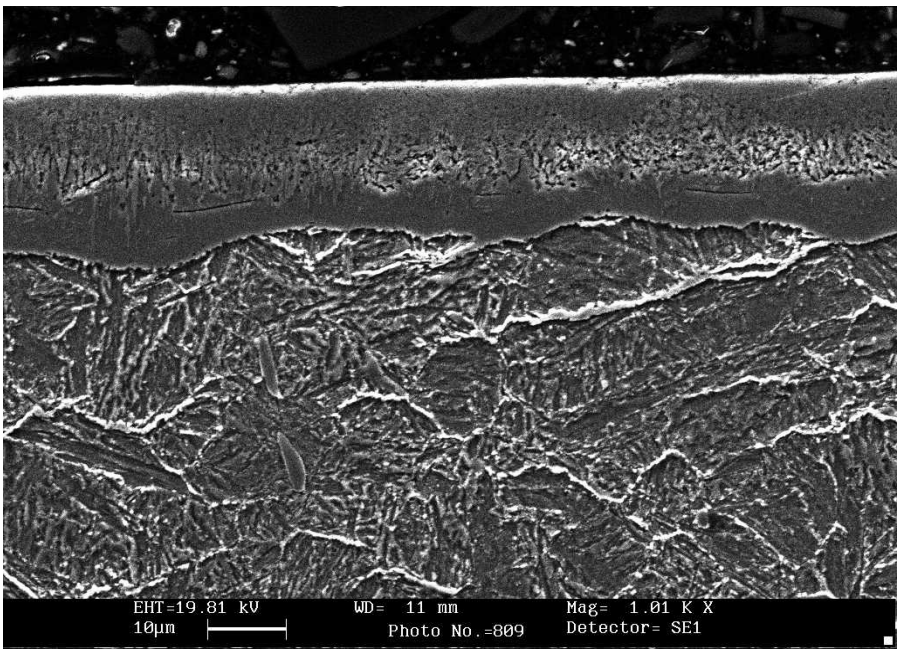


Figura III.16 – Strato nitrurato del *Provino 5* (x 1000).

Infine in figura III.17 è visibile un'immagine dello strato di diffusione caratteristico del *Provino 2* ottenuta a bassi ingrandimenti (x 217), che dimostra come all'aumentare della profondità di strato la penetrazione dell'azoto con distribuzione a bordo grano si affievolisce e la struttura assume l'aspetto tipico dell'acciaio utilizzato.

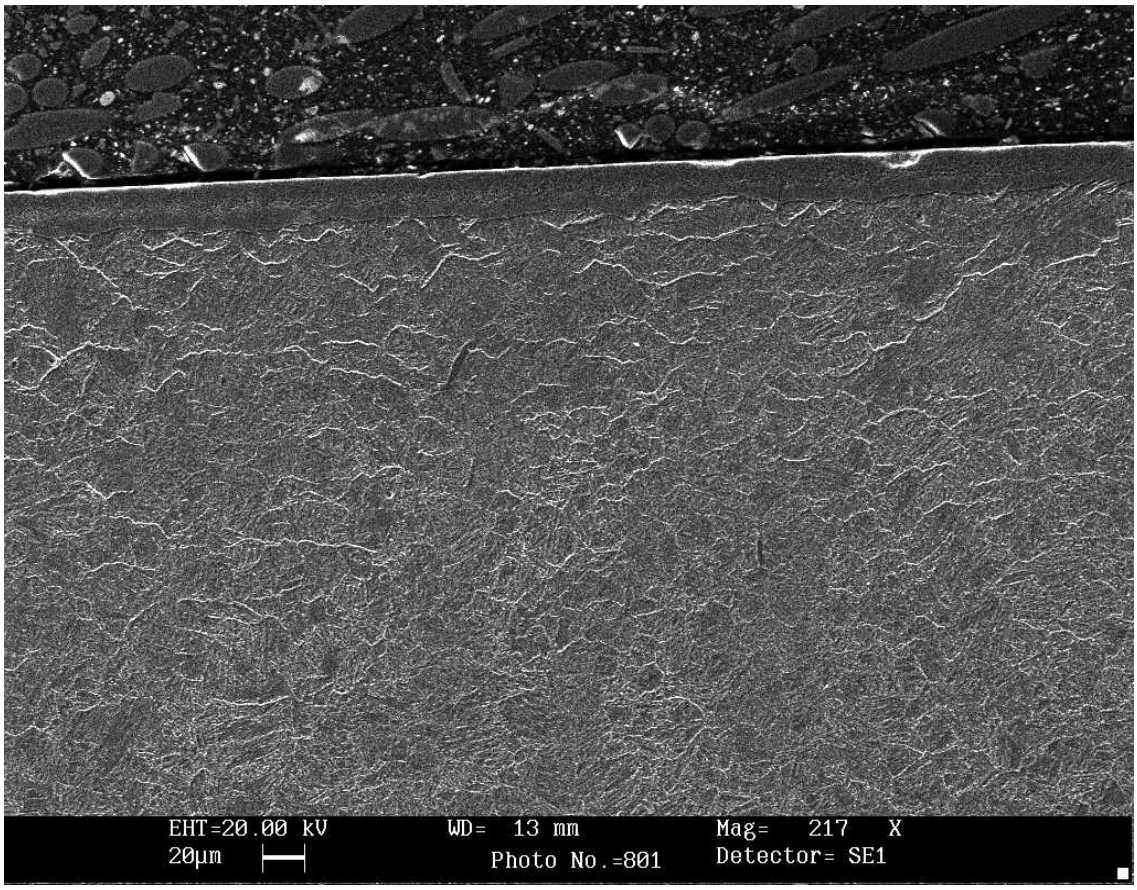


Figura III.17 – Strato di diffusione del *Provino 2* osservato al S.E.M. (x 217).

III.4 ANALISI SPETTROSCOPICA AD EMISSIONE OTTICA (GDOS)

L'analisi spettroscopica ad emissione ottica, come precedentemente descritto, rappresenta una tecnica molto efficace e veloce per risalire alla composizione chimica sia della superficie che di una certa porzione di spessore dei campioni analizzati.

Il sistema GDOS è stato utilizzato, in particolare, per ricavare le distribuzioni percentuali di azoto e carbonio in funzione della profondità di strato per tutti i campioni studiati. La quantità e le modalità di distribuzione di azoto e carbonio, infatti, nel caso degli acciai da nitrurazione, influenzano sensibilmente le caratteristiche principali del materiale, come la durezza superficiale e la profondità di strato.

In figura III.18 è rappresentato l'andamento dell'azoto relativo al *Provino 1*, ricavato dai dati forniti dal sistema GDOS ed espresso come percentuali di peso in funzione della profondità di strato.

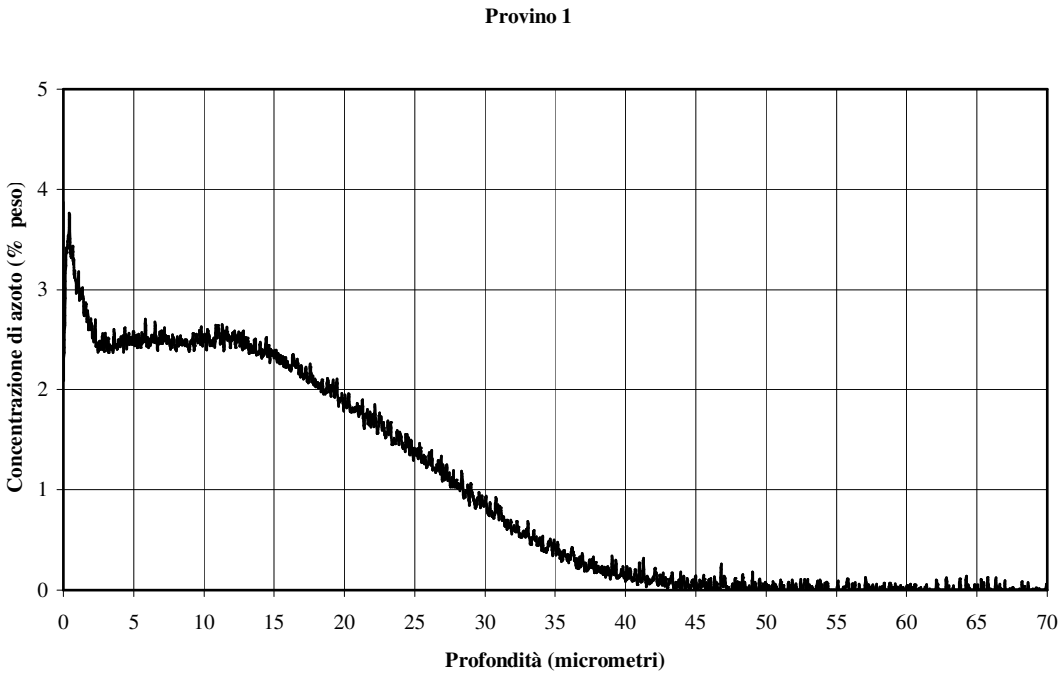


Figura III.18 – Concentrazione di azoto in funzione della profondità di strato per il *Provino 1*.

Analogamente, nelle figure seguenti è rappresentato l'andamento della percentuale di azoto per ciascuno dei campioni studiati.

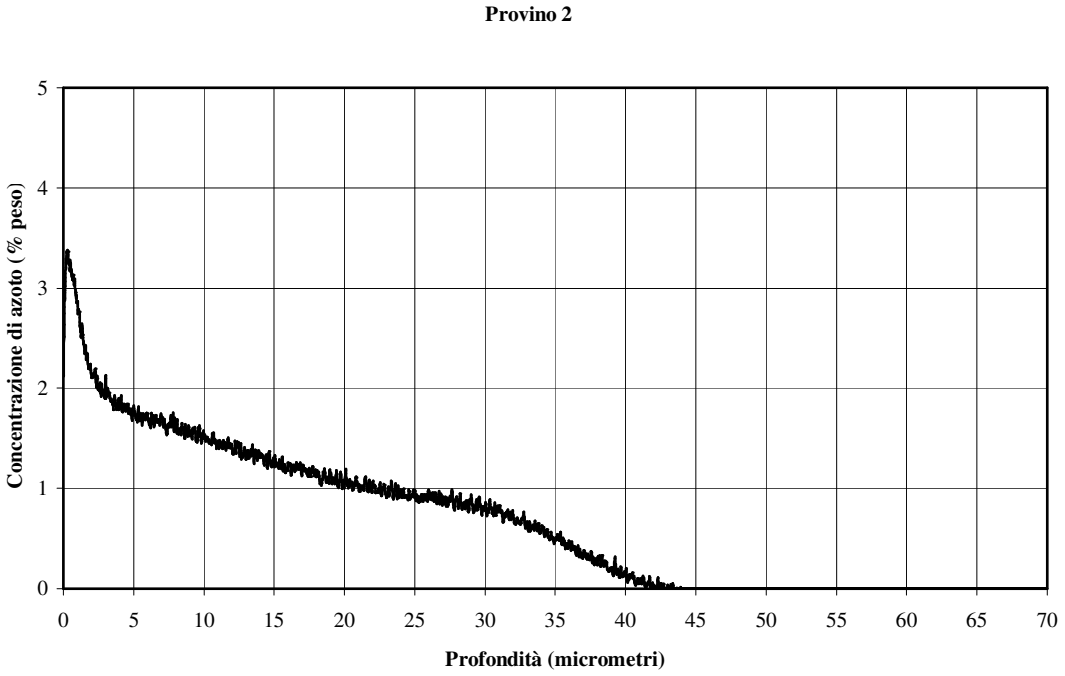


Figura III.19 – Concentrazione di azoto in funzione della profondità di strato per il *Provino 2*.

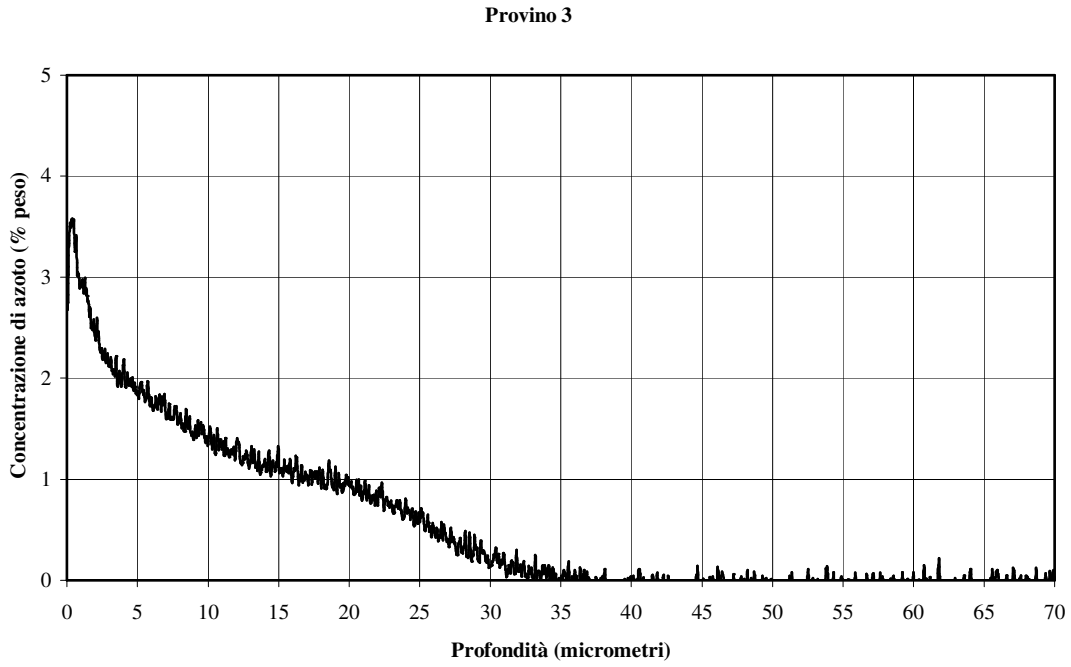


Figura III.20 – Concentrazione di azoto in funzione della profondità di strato per il *Provino 3*.

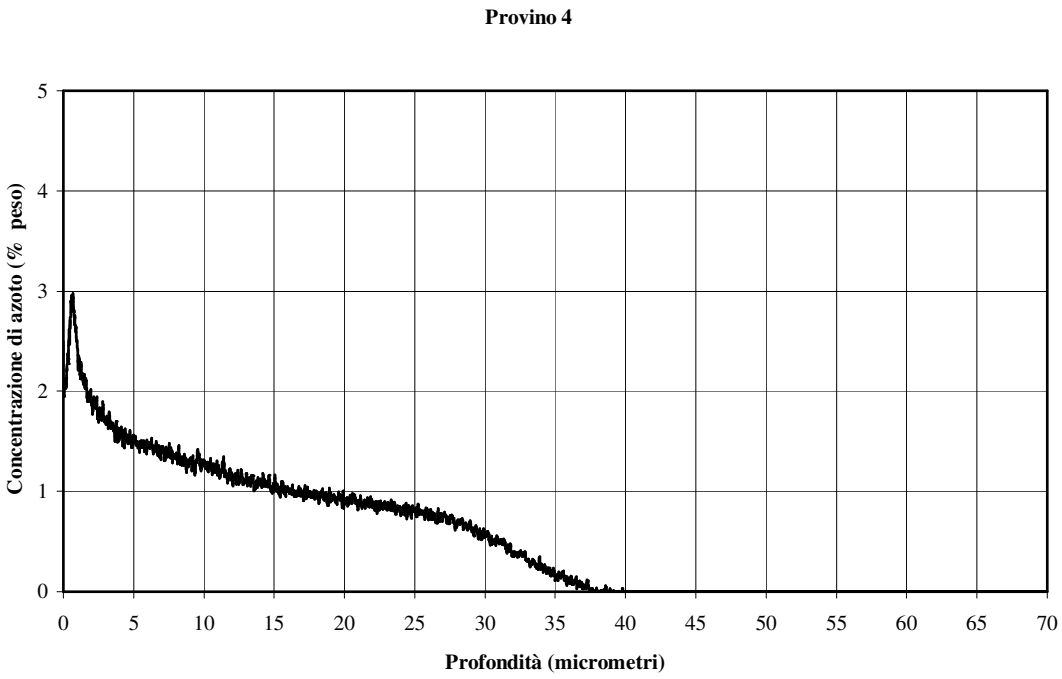


Figura III.21 – Concentrazione di azoto in funzione della profondità di strato per il *Provino 4*.

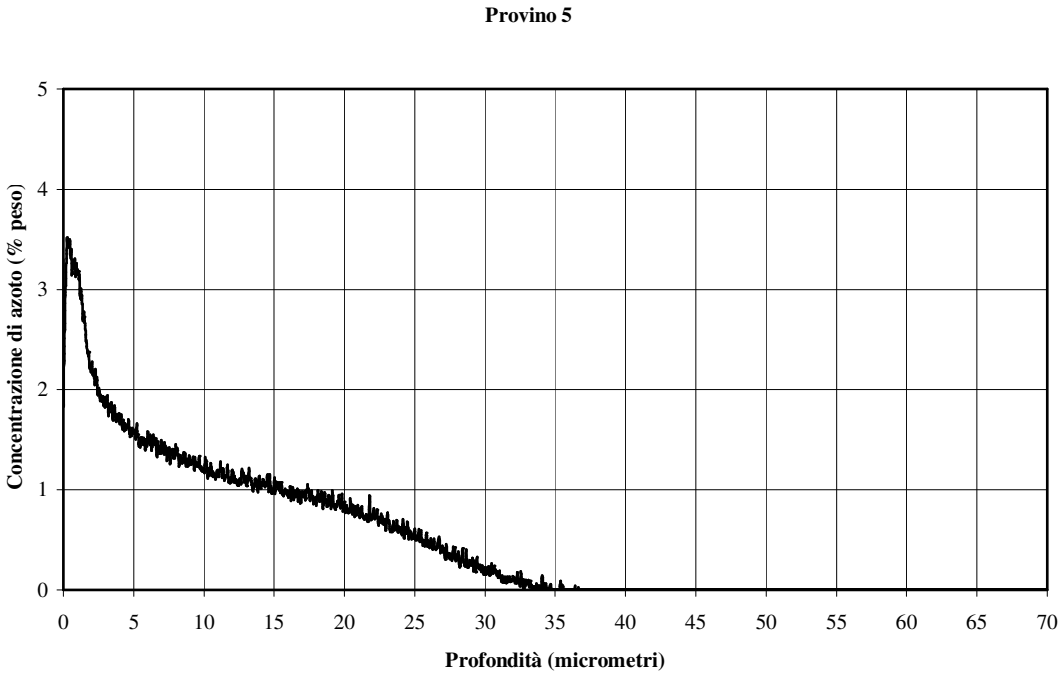


Figura III.22 – Concentrazione di azoto in funzione della profondità di strato per il *Provino 5*.

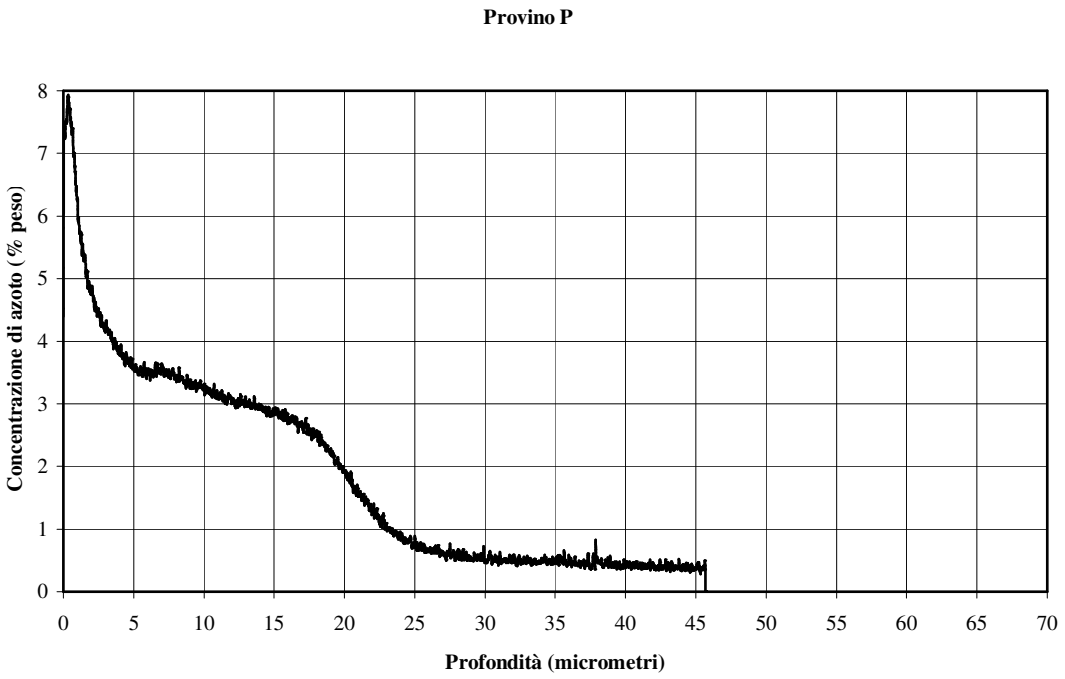


Figura III.23 – Concentrazione di azoto in funzione della profondità di strato per il *Provino P*.

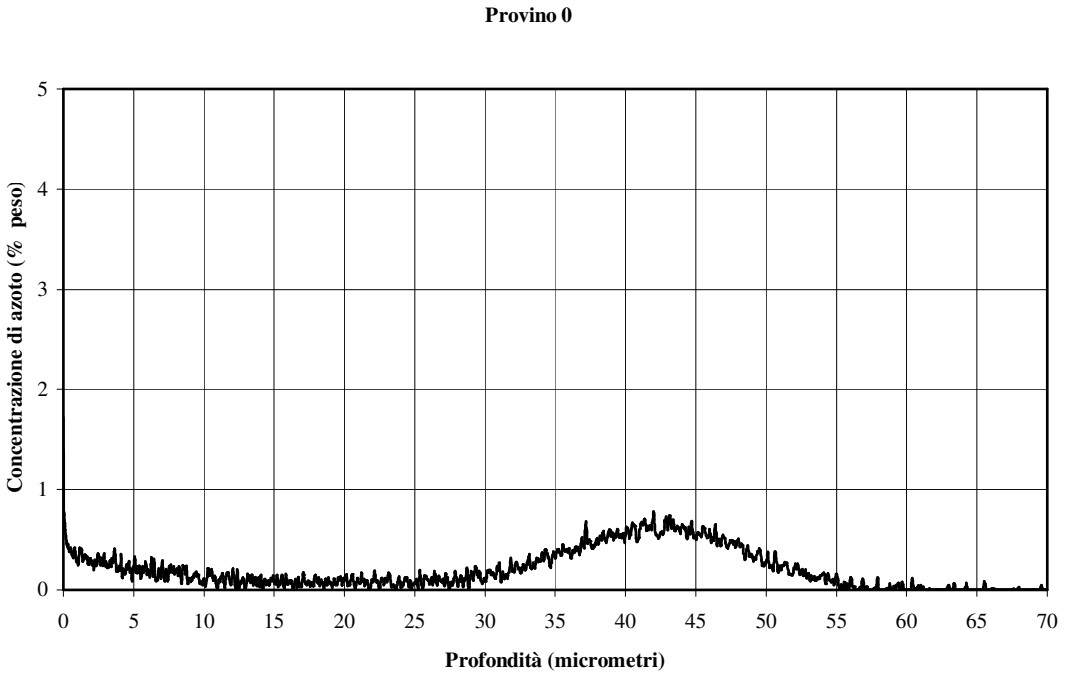


Figura III.24 – Concentrazione di azoto in funzione della profondità di strato per il *Provino 0*.

Gli andamenti caratteristici dei campioni nitrurati *Provino 1*, *Provino 2*, *Provino 3*, *Provino 4* e *Provino 5* risultano pressoché identici. Dall'analisi delle figure relative a

questi campioni, si nota come il sistema GDOS evidenzia quantità apprezzabili di azoto solamente fino a profondità di circa 40 µm. In particolare, per i campioni *Provino 3* e *Provino* 5, sottoposti a doppia nitrurazione, la quantità di azoto rilevata si limita a profondità di circa 35 µm. Questo fatto è dovuto evidentemente alla risoluzione del sistema stesso e consente di affermare che le concentrazioni di azoto nei campioni *Provino 1*, *Provino 2*, *Provino 3*, *Provino 4* e *Provino 5* per profondità maggiori di circa 40 µm sono talmente ridotte da non essere rilevate. A causa di questa limitazione, inoltre, non è possibile ricavare da tale analisi i valori delle profondità efficaci.

Tuttavia, lo studio degli andamenti caratteristici e dei valori percentuali massimi di azoto per i vari campioni consente di aggiungere delle considerazioni importanti.

Se si esclude il *Provino 0* carbonitrurato, tutti gli altri campioni presentano un picco a livello quasi superficiale di percentuale d'azoto. Il fatto che il livello di azoto superficiale sia inferiore a quello presente nella zona immediatamente sottostante, potrebbe essere giustificato dalla presenza di porosità superficiali, come visto nell'analisi al S.E.M.. Infatti, a causa della modalità di formazione delle porosità (combinazione degli atomi di azoto dissolti nelle molecole di azoto gassoso presente nelle eterogeneità strutturali), può derivare una denitrurazione a livello della coltre bianca che provoca un andamento oscillatorio della concentrazione di azoto.[9]

Un'altra spiegazione potrebbe essere la presenza di un sottile strato di corrosione superficiale che altera quindi le misurazioni. Il livello massimo di azoto, infatti, si presenta a profondità estremamente ridotte, comprese nell'intervallo 0.3-0.6 µm.

Per agevolare il confronto delle distribuzioni di azoto per i vari campioni, si faccia riferimento alla figura III.25.

Si può notare come gli andamenti relativi ai campioni *Provino 2*, *Provino 3*, *Provino 4* e *Provino 5* siano equivalenti; inoltre, rispetto a questi ultimi campioni, le percentuali di azoto per il *Provino 1*, nell'intervallo di profondità compreso tra 2.5 µm e 25 µm, sono leggermente superiori e hanno andamento più lineare. Per tutti questi campioni, i valori massimi di azoto sono compresi nell'intervallo 3-3.7% in corrispondenza di profondità pari a 0.3-0.6 µm.

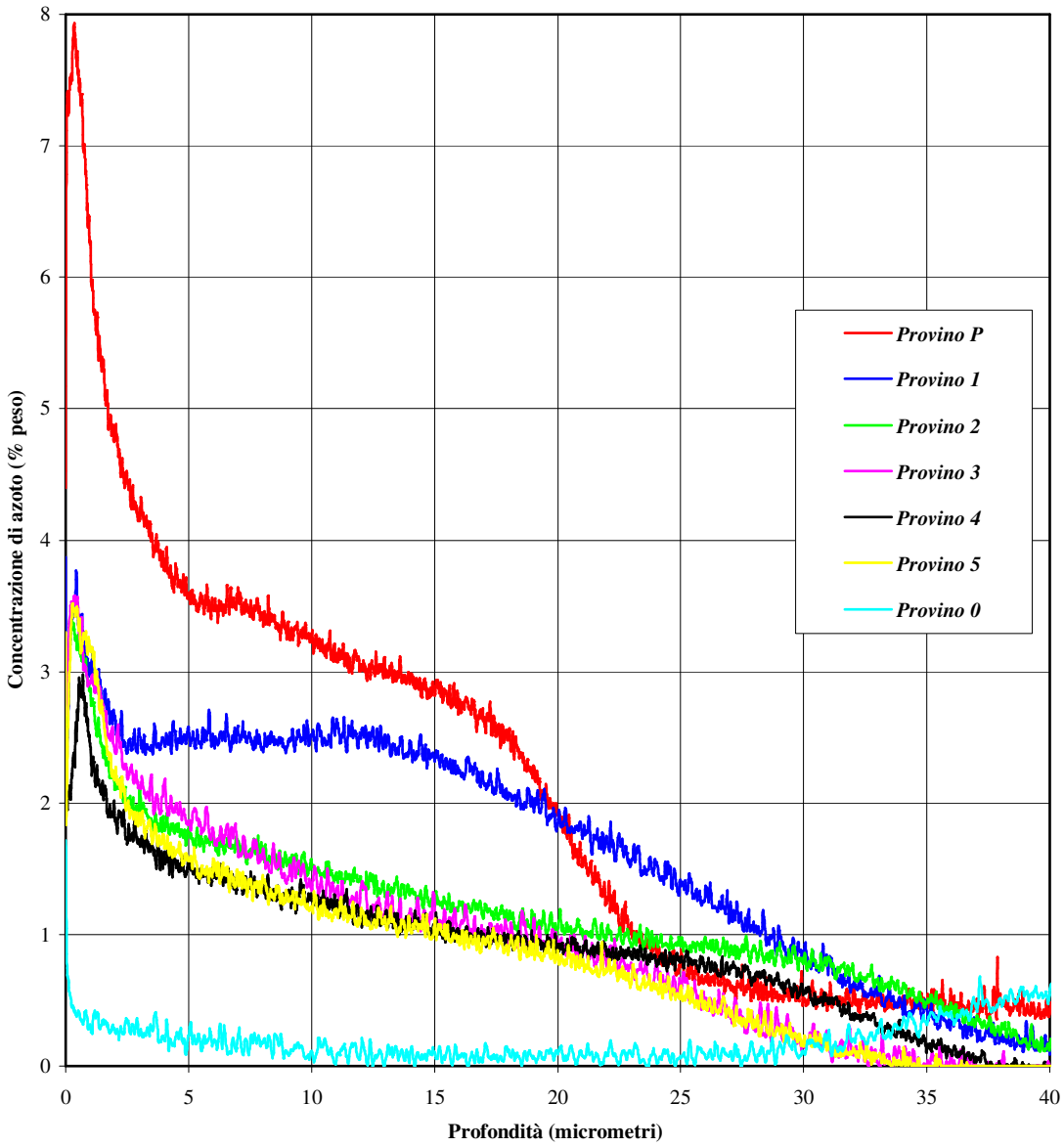


Figura III.25 – Concentrazione di azoto in funzione della profondità di strato per tutti i campioni studiati.

Nel caso del *Provino P*, l'azoto raggiunge valori massimi molto più elevati rispetto agli altri campioni, pari a circa l'8%. In tutto l'intervallo di profondità fino a 20 µm, la percentuale di azoto si mantiene al di sopra di quella caratteristica degli altri campioni, come si nota in figura III.25. A partire da profondità superiori a 25 µm, l'azoto si attesta a livello di circa 0.5% fino a profondità oltre i 40 µm.

È opportuno precisare che il sistema GDOS fornisce informazioni sulla quantità totale di atomi di azoto, senza distinguere se si tratti di nitruri o azoto interstiziale.

Per i campioni *Provino 1*, *Provino 2*, *Provino 3*, *Provino 4* e *Provino 5*, le basse quantità di azoto rilevate in superficie, costituite da nitruri, giustificano sia le durezze

superficiali inferiori a quanto richiesto, sia gli scarsi valori di profondità efficace ricavati in precedenza. Infatti l'azoto che resta disponibile sotto la coltre bianca, si concentra ai bordi di grano ed è insufficiente per penetrare alle profondità richieste.

Al contrario, il *Provino P* presenta quantità molto più elevate di atomi di azoto in superficie che, oltre a formare nitruri finemente dispersi in quantità tali da soddisfare le durezze richieste, consentono all'azoto stesso di penetrare più profondamente e di distribuirsi in modo uniforme nella matrice.

Per il *Provino 0* carbonitrurato, infine, sia l'andamento che il livello massimo raggiunto dell'azoto, differiscono notevolmente dagli altri, come è lecito aspettarsi per la diversità del trattamento subito.

Lo stesso tipo di analisi eseguita per lo studio degli andamenti dell'azoto è stata effettuata per analizzare il comportamento del carbonio, al variare della profondità di strato. In figura III.26 sono rappresentati contemporaneamente, per facilità di interpretazione, gli andamenti di carbonio per tutti i campioni studiati.

Il *Provino 0* carbonitrurato è caratterizzato da valori maggiori sia di percentuale in peso che di profondità di penetrazione di carbonio.

Trascurando la zona superficiale, che presenta valori molto elevati di carbonio, nella zona immediatamente sottostante gli andamenti del carbonio per i campioni *Provino 1*, *Provino 2*, *Provino 3*, *Provino 4* e *Provino 5* appaiono pressoché identici; tra questi, il Provino 4 è quello con maggiore quantità di carbonio nell'intervallo di profondità 0-1 µm.

L'elevata concentrazione di carbonio in superficie può essere dovuta alle porosità della coltre bianca, che invalidano l'analisi spettrografica, sia per la presenza stessa dei vuoti, ma in particolare per la presenza di carbonio contenuto nella pasta di diamante rimasta all'interno dei vuoti dopo il trattamento di lucidatura dei campioni.[10-11]

L'andamento relativo al *Provino P* si distingue per diversi aspetti. Innanzitutto la curva di distribuzione del carbonio per questo campione si mantiene ovunque sopra quelle relative agli altri campioni nitrurati. L'aspetto più interessante, come si può notare, è l'andamento nell'intervallo di profondità comprese tra 0,5 e 1 µm, in cui la percentuale di carbonio prima tende a crescere fino a raggiungere un massimo a circa metà intervallo, per poi via via decrescere per profondità di strato maggiori.

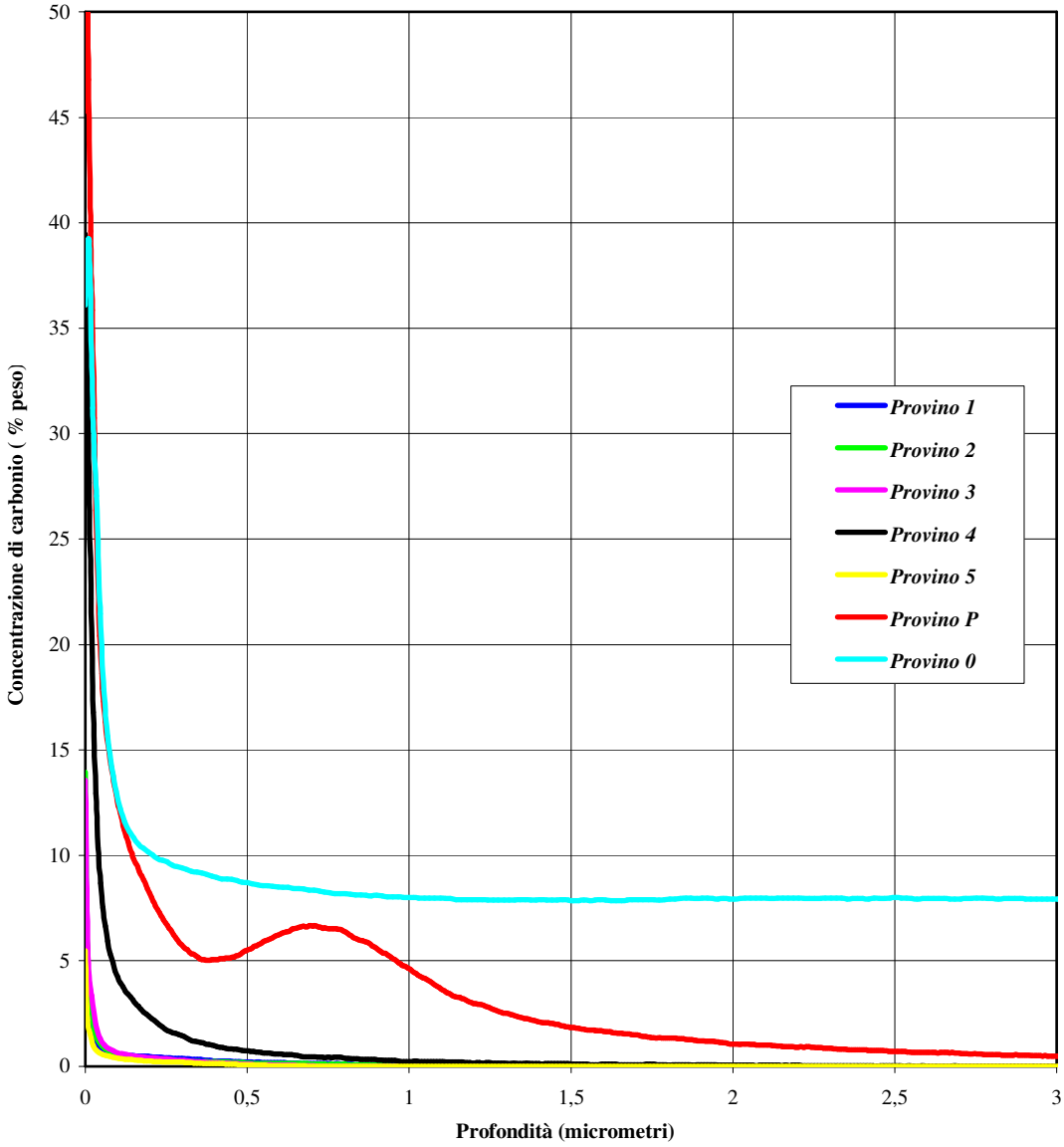


Figura III.26 – Concentrazione di carbonio in funzione della profondità di strato per tutti i campioni studiati.

Da questa analisi è stato ipotizzato che i campioni *Provino 1*, *Provino 2*, *Provino 3*, *Provino 4* e *Provino 5* sono interessati dal fenomeno della decarburazione , che può causare le anomalie individuate in precedenza. Il fatto che il *Provino P* soddisfi le caratteristiche richieste ed abbia un andamento del carbonio singolare, rappresenta la prova più evidente di questa ipotesi.

Una conseguenza della decarburazione è la diminuzione della precipitazione di carburi e carbonitruri, che contribuiscono ad evitare l'ingrossamento del grano austenitico. Nelle zone dell'interfaccia dei grani si verifica, quindi, una rapida saturazione in azoto, con formazione di grossi nitruri del tipo ε ($Fe_{2-3}N$) e γ' (Fe_4N). Per questo motivo la

diffusione dell'azoto è ostacolata, provocando scarsi valori di profondità efficace, come dimostrato dalle concentrazioni di azoto precedentemente studiate.

La decarburazione può essere provocata dalla diffusione degli atomi di carbonio verso la superficie libera dei campioni, quando la coltre bianca è assente, oppure è interessata da canali di porosità, come osservato nei campioni studiati al S.E.M., che consentono la dissoluzione del carbonio in fase gassosa. Una parte degli atomi di carbonio, invece, può posizionarsi davanti al fronte di avanzamento dell'azoto, causando ivi un aumento della concentrazione di carbonio, come si vede in figura III.26 nella zona superficiale.

L'ingrossamento dei grani ed un ridotto contenuto di carbonio possono causare scarsi valori di durezza superficiale.

Un'elevata durata della nitrurazione può contribuire, come la decarburazione, alla riduzione di precipitazione di cementite ai bordi di grano di austenite.[12]

Questo aspetto trova conferma nel fatto che i peggiori valori di durezza superficiale e profondità efficace appartengono ai campioni *Provino 3* e *Provino 5* che hanno subito cicli di maggiore durata.

L'analisi GDOS relativa al carbonio ha consentito l'individuazione della decarburazione come fattore motivante per le anomalie presenti nei campioni *Provino 1*, *Provino 2*, *Provino 3*, *Provino 4* e *Provino 5*. Come visto, l'andamento delle concentrazioni di azoto ha invece spiegato le ragioni per cui il *Provino P* soddisfa le esigenze richieste.

La decarburazione superficiale riscontrata nei campioni con anomalie può anche derivare dal trattamento termico di bonifica subito dall'acciaio prima del ciclo di nitrurazione, oppure dalle caratteristiche intrinseche dell'acciaio stesso. Ferma restando l'ipotesi della decarburazione come causa primaria delle anomalie riscontrate, non è stato possibile rilevare, con i dati a disposizione, se queste si siano presentate in seguito al ciclo di nitrurazione oppure fossero precedentemente presenti nell'acciaio.

Conclusioni

Il presente lavoro di tesi si è avvalso dell'analisi sperimentale metallografica per individuare alcune anomalie e motivarne la presenza nei campioni studiati.

La fase di controllo qualitativo, attraverso le prove di microdurezza Vickers, ha rilevato valori di durezza superficiale e di profondità efficace inferiori ai valori richiesti nei campioni denominati *Provino 1*, *Provino 2*, *Provino 3*, *Provino 4* e *Provino 5*. Il *Provino P*, diversamente, si è dimostrato conforme alle esigenze. Partendo da questi rilevamenti, è stato dimostrato come le anomalie fossero direttamente correlate con le fasi del ciclo di nitrurazione adottato per ciascun campione; in particolare, i campioni sottoposti alla doppia nitrurazione (*Provino 3* e *Provino 5*) hanno manifestato i peggiori valori sia di durezza superficiale che di profondità efficace.

Durante la fase di osservazione microscopica ottica ed elettronica S.E.M. è stata individuata nei campioni denominati *Provino 1*, *Provino 2*, *Provino 3*, *Provino 4* e *Provino 5* una forte presenza di precipitazione di nitruri a bordo grano nella zona sottostante la coltre bianca. Questo fenomeno non è desiderato nella nitrurazione, in quanto può infragilire superficialmente il materiale. L'analisi al S.E.M. ha messo in evidenza le modalità di formazione e distribuzione dei nitruri nello strato interessato dalla penetrazione, segnalando una ridotta quantità di azoto disponibile nella zona di diffusione per i campioni *Provino 1*, *Provino 2*, *Provino 3*, *Provino 4* e *Provino 5*. Inoltre in tutti i campioni è stata osservata la presenza di microporosità superficiali, che influiscono sulle caratteristiche di durezza, tenacità e resistenza alla corrosione. Dall'osservazione microscopica si è notato, infine, che lo spessore della coltre bianca nei campioni sottoposti a doppia nitrurazione è leggermente superiore a quello degli altri campioni, pur restando nei limiti consentiti; questo aspetto è anomalo e può derivare dalle caratteristiche del ciclo di nitrurazione adottato, come temperatura e grado di dissociazione. Il *Provino P* si è distinto dagli altri campioni, in quanto presenta un minor grado di precipitazione a bordo grano dei nitruri e di conseguenza una quantità più elevata di azoto interstiziale nella zona di diffusione.

L'ultima fase della caratterizzazione metallografica, costituita dall'analisi spettroscopica ad emissione ottica, ha messo in luce aspetti fondamentali sulla composizione e in

particolare sull'andamento degli elementi azoto e carbonio caratteristici dei campioni studiati. Questa analisi ha confermato la presenza di quantità insufficienti di azoto in superficie, costituito da nitruri, per i campioni *Provino 1*, *Provino 2*, *Provino 3*, *Provino 4* e *Provino 5* che raggiungono livelli massimi di circa 3.5%, nettamente inferiori al valore massimo rilevato nel *Provino P* (8% circa). Questo spiega anche le ragioni degli scarsi valori di profondità efficaci riscontrati in questi campioni attraverso i profili di durezza, peraltro confermati dall'analisi GDOS. Infatti la scarsità di azoto in superficie provoca la precipitazione di nitruri a bordo grano che ostacola la diffusione in profondità.

Anche gli andamenti della concentrazione di carbonio sono nettamente differenti nel caso del *Provino P*, se confrontate con quelli degli altri campioni nitrurati. Il *Provino P* infatti contiene una quantità apprezzabile di carbonio in superficie, con un picco per profondità comprese tra 0.5 e 1 μm, che successivamente decresce in modo graduale. Tutti gli altri campioni hanno evidenziato una scarsissima quantità di carbonio in superficie e quindi la presenza di un fenomeno di decarburazione. Questa analisi ha individuato come la decarburazione superficiale presente in questi campioni, possa influenzare direttamente le modalità di distribuzione dei nitruri e di diffusione dell'azoto e quindi possa essere considerata il fattore scatenante delle anomalie riscontrate.

La decarburazione infatti determina la formazione di grossi nitruri di tipo ε e γ' favorendo l'ingrossamento dei grani. Scarse quantità di carbonio in superficie, inoltre, possono influire sulla durezza superficiale.

Non è stato possibile specificare se la decarburazione discenda dal ciclo di nitrurazione adottato, oppure si sia verificata in circostanze precedenti, per esempio durante il trattamento termico di bonifica.

Bibliografia

1. ASM, *Metals Handbook*, vol. 4: "Heat Treating", Metals Park, Ohio, 1994, pp.191-221.
2. PAOLUCCI G.M., *Lezioni di Metallurgia*, vol.2, Ed. Libreria Progetto, Padova, 2001, pp.292-301.
3. KORWIN M.J., MANCUSO A., "La nitrurazione controllata in gas", *Rivista di Meccanica*, 890, settembre 1987.
4. GROSCH J., *Steel Heat Treatment Handbook*, Marcel Dekker Inc., New York, 1997, cap. 9, pp.692-715.
5. LERCHE W., *Freiberger Forschungshefte*, vol.185, pp.1.
6. PAYLING R., "Analisi multielementare di superfici e rivestimenti", *Laboratorio 2000*, pp.56-60.
7. BURDESE A., *Metallurgia e Tecnologia dei Materiali Metallici*, UTET, 1992.
8. SOMERS M.A.J., MITTEMEIJER E.J., "Formation and growth of compound layer on nitrocarburizing iron: kinetics and microstructural evolution", *Surface Engineering*, 3, 2, 1987, pp.123-137.
9. ROZENDAAL H.C.F., COLIJN P.F., MITTEMEIJER E.J., "Morphology, composition, and residual stresses of compound layer of nitrocarburized iron and steels", *Surface Engineering*, 1, 1, 1985, pp.30-42.
10. MITTEMEIJER E.J., ROZENDAAL H.C.F., COLIJN P.F., VAN DER SCHAAF P.J., FURNÉE R. Th., *Heat Treatment '81*, The Metals Society, London, 1983, pp.107-115.
11. COLIJN P.F., KOOL W.H., MITTEMEIJER E.J., SCHALKOORD D., *Pract. Metallogr.*, 12, 1981, pp.81-91.
12. KOREVAAR B.M., COORENS S., FU Y., SIETSMAJ., VAN der ZWAAG S., "Effects of nitriding on fatigue strength of quenched and tempered steel: role of interstitial nitrogen", *Materials Science and Technology*, 17, 2001, pp.54-62.

Ringraziamenti

Desidero ringraziare il Prof. Emilio Ramous e la Dott.ssa Irene Calliari per la disponibilità e la competenza che mi hanno dimostrato durante lo svolgimento di questa tesi di laurea.

Ringrazio inoltre la ditta Ferioli & Gianotti per aver cortesemente fornito i campioni di materiale, senza i quali non avrei potuto svolgere l'attività sperimentale della presente tesi.