

Ai miei genitori...

INDICE

INDICE	3
CAPITOLO 1 LA NITRURAZIONE GASSOSA	7
1.1 INTRODUZIONE	7
1.2 ASPETTI GENERALI	7
1.3 ACCIAI DA NITRURAZIONE	8
1.4 TRATTAMENTI PRELIMINARI	10
1.5 IL TRATTAMENTO DI NITRURAZIONE	10
1.6 STRUTTURA DELLO STRATO NITRURATO	14
1.7 PROCESSI DI NITRURAZIONE A DOPPIO E A SINGOLO STADIO	16
1.8 PREPARAZIONE SUPERFICIALE DELLE PARTI DA TRATTARE	17
1.9 PROCEDURE OPERATIVE	18
1.10 CAMBIAMENTI DIMENSIONALI	19
1.11 COMUNI FORNI PER NITRURAZIONE	20
1.12 CONTROLLO DELLA TEMPERATURA	24
1.13 PROBLEMI COMUNI NELLA NITRURAZIONE	24
1.14 ISPEZIONE E CONTROLLO DI QUALITA'	26
CAPITOLO 2 LA DECARBURAZIONE	29
2.1 ASPETTI GENERALI	29
2.2 EFFETTO DEGLI ELEMENTI IN LEGA SULLA DECARBURAZIONE	32
2.3 DEFINIZIONE E MISURA DELLA DECARBURAZIONE	33
2.3.1 METALLOGRAFIA OTTICA	35
2.3.2 MISURA DELLA MICRODUREZZA	35
2.3.3 ANALISI CHIMICA E SPETTROGRAFICA	35
CAPITOLO 3 PROVE DI CARATTERIZZAZIONE	37
3.1 SCOPO DELLA TESI	37
3.2 DESCRIZIONE DEL MATERIALE	37
3.3 PROCESSO DI DECARBURAZIONE	38

3.4	CARATTERIZZAZIONE METALLOGRAFICA DELLA ZONA DECARBURATA	39
3.4.1	PREPARAZIONE DEI PROVINI	39
3.4.2	MICROSCOPIA OTTICA	40
3.5	PROCESSO DI NITRURAZIONE	41
3.6	CARATTERIZZAZIONE METALLOGRAFICA DELLA ZONA NITRURATA	42
3.6.1	PREPARAZIONE DEI PROVINI	42
3.6.2	MICROSCOPIA OTTICA	43
3.6.3	PROVE DI MICRODUREZZA	43
3.6.4	MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE (SEM-EDS)	45
3.6.5	SPETTROSCOPIA GDOS	47
CAPITOLO 4	RISULTATI SPERIMENTALI	49
4.1	MICROSCOPIA OTTICA DELLA ZONA DECARBURATA	49
4.2	DUREZZE SUPERFICIALI DOPO NITRURAZIONE	54
4.3	PROFILI DI MICRODUREZZA DEI PROVINI NITRURATI	55
4.4	MICROSCOPIA OTTICA ED ELETTRONICA DEI PROVINI NITRURATI	60
4.5	ANALISI SPETTROSCOPICA AD EMISSIONE OTTICA (GDOS)	79
4.6	CONCLUSIONI	86
BIBLIOGRAFIA		89
RINGRAZIAMENTI		91

SOMMARIO

Obiettivo di questa tesi, nata dalla collaborazione tra la ditta Ferioli & Gianotti S.p.A. con sede a Rivoli (TO) e il Dipartimento di Innovazione e Gestione dell'Università degli studi di Padova, è valutare l'influenza del trattamento di decarburazione sulla successiva nitrurazione gassosa in un comune acciaio da bonifica: il 40CrMoS4. Questo studio sperimentale è stato realizzato al fine di verificare la veridicità dell'ipotesi, avanzata in uno studio precedente a questo, secondo cui l'impovertimento superficiale in carbonio era la causa del calo inaspettato di durezza superficiale e dell'abbassamento dei profili di durezza nei pezzi sottoposti a nitrurazione prolungata.

La prima fase del nostro lavoro si è svolta presso i laboratori del DIMEG dove i provini sono stati decarburati in forno per diversi tempi e temperature, inglobati, lucidati, e quindi analizzati al microscopio ottico, al fine di osservare la microstruttura e misurare la profondità della zona impoverita in carbonio.

In seguito, i campioni sono stati sottoposti, presso la ditta Ferioli e Gianotti, ad un trattamento di nitrurazione gassosa di 72 ore alla temperatura di 510°C, con grado di dissociazione NH₃ di circa 25%; si è scelto di eseguire una nitrurazione di notevole durata affinché l'azoto potesse diffondere in tutto lo strato decarburato.

Infine i provini sono stati nuovamente sottoposti a caratterizzazione metallografica; in questa fase abbiamo analizzato le superfici nitrurate attraverso microscopia ottica, microscopia elettronica a scansione, spettroscopia ad emissione ottica (GDOS) e prove di microdurezza. Siamo stati così in grado di osservare la microstruttura, la composizione chimica superficiale, le durezze superficiali, i profili di microdurezza, le profondità efficaci di nitrurazione dei diversi provini, e di metterle a confronto con quelle di un campione solo nitrutato (*Provino 0*). Inoltre, attraverso l'attacco chimico Murakami, abbiamo potuto evidenziare la presenza e la distribuzione dei carburi.

I risultati ottenuti dimostrano che la decarburazione superficiale, pur non influenzando significativamente sulla durezza superficiale, fa diminuire la profondità efficace dei pezzi nitrurati. Sono state inoltre rilevate notevoli differenze nella microstruttura, nella distribuzione dei nitruri e dei carburi ed è stato osservato un significativo infragilimento della coltre bianca all'aumentare del livello di decarburazione.

Capitolo 1 LA NITRURAZIONE GASSOSA

1.1 INTRODUZIONE

I trattamenti superficiali degli acciai hanno come obiettivo quello di ottenere una durezza elevata sulla superficie insieme ad una elevata duttilità ed una buona tenacità del cuore del pezzo. La struttura è quindi macroscopicamente eterogenea. Inoltre, l'elevata durezza della superficie permette un aumento della resistenza all'usura e, in molti casi, un aumento del limite di fatica.

Tale risultato può essere ottenuto in diversi modi:

- Modifica della superficie mediante trattamento termico localizzato (indurimento mediante tempra superficiale);
- Modifica della superficie mediante azione meccanica (rullatura, pallinatura...);
- Modifica della superficie mediante trattamento termochimico di diffusione di un elemento di lega (nitrurazione, solfonitrurazione, cementazione, carbonitrurazione, cromizzazione...);
- Modifica della superficie per diffusione di uno o più elementi, seguito da un trattamento termico (cementazione oppure carbonitrurazione, seguite da bonifica).

La presente tesi si focalizza sul trattamento termochimico di nitrurazione gassosa, eseguito su alcuni campioni dopo la loro decarburazione superficiale.

1.2 ASPETTI GENERALI

La nitrurazione è un trattamento termochimico d'indurimento delle superfici dei materiali metallici. Esso consiste nella diffusione superficiale dell'azoto nella lega quando essa è mantenuta ad una adeguata temperatura a contatto con un ambiente ricco in ammoniaca. Tale processo comporta la formazione di nitruri nello strato superficiale

dell'acciaio e di un profilo compressionale di tensione che migliorano notevolmente le proprietà tribologiche e di resistenza alla corrosione del materiale soprattutto in ambienti alcalini. Per gli acciai in genere la temperatura di trattamento è al di sotto di Ac1 del diagramma di equilibrio ferro carbonio; generalmente il trattamento avviene tra 495°C e i 565°C (campo di stabilità ferritico). Le temperature sono sostanzialmente basse e non comportano distorsioni o variazioni dimensionali negli oggetti trattati. Non si rendono perciò necessarie ulteriori riprese o trattamenti termici.

I vantaggi offerti del trattamento di nitrurazione sono i seguenti:

- ottenimento di un'elevata durezza superficiale;
- aumento della resistenza all'usura;
- aumento della resistenza a fatica;
- miglioramento della resistenza a corrosione;
- ottenimento di un'elevata stabilità dimensionale.

1.3 ACCIAI DA NITRURAZIONE

Gli acciai che meglio si prestano a questo trattamento sono quelli contenenti in lega elementi quali l'alluminio, il cromo, il vanadio, il tungsteno ed il molibdeno in quanto si verifica la formazione di nitruri stabili alle temperature di trattamento. L'alluminio, in particolare, contribuisce più degli altri alla formazione di nitruri, soprattutto se presente in lega in percentuali comprese tra lo 0,85% e l'1,5% in peso. Prestazioni vicine a quelle ottenute dall'alluminio si ottengono inserendo in lega il cromo, purchè in percentuali sufficientemente elevate. La sostanziale differenza tra alluminio e cromo in lega è che il primo forma uno strato nitrurato di elevata durezza e resistenza all'usura ma con duttilità limitata, il secondo comporta duttilità molto maggiore ma durezza inferiore.

Il molibdeno riveste un ruolo importante perché riduce il rischio di fragilità alle temperature di nitrurazione.

Alliganti quali nichel, rame, silicio e manganese rivestono un ruolo marginale sulle caratteristiche della nitrurazione.

In *Figura 1.1* è evidenziata l'influenza degli elementi leganti sulla durezza e sulla profondità dello strato nitrurato.

Acciai al carbonio non legati non vengono generalmente sottoposti al trattamento di nitrurazione perché il loro aumento di durezza sarebbe estremamente ridotto e tenderebbero inoltre a formare uno strato superficiale estremamente fragile.

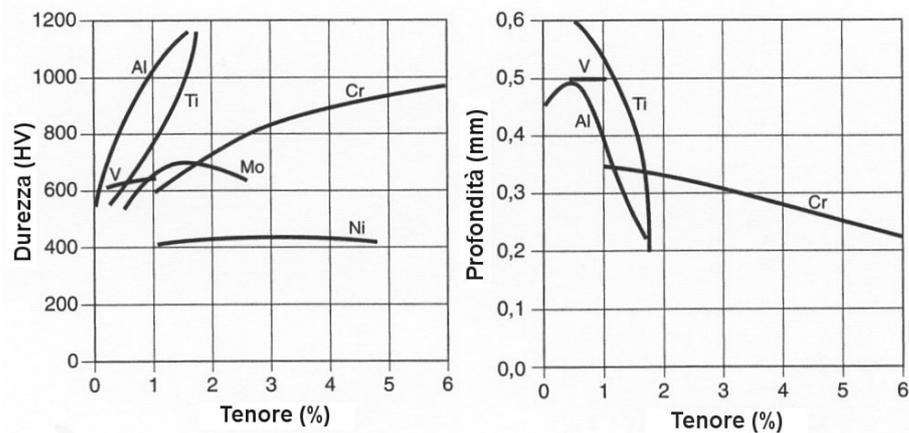


Figura 1.1 Influenza degli elementi leganti sulla durezza e sulla profondità dello strato nitrurato.

Gli acciai più spesso sottoposti a nitrurazione gassosa sono:

- acciai basso legati contenenti alluminio;
- acciai basso legati con tenore medio di carbonio e contenenti cromo della serie ASTM 4100, 4300, 5100, 6100, 8600, 8700, 9300 e 9800;
- acciai per stampi per lavorazioni a caldo con 5% di cromo delle serie ASTM H11, H12, H13;
- acciai inossidabili ferritici e martensitici della serie AISI 400;
- acciai inossidabili austenitici della serie AISI 300;
- acciai inossidabili indurenti per precipitazione quali 17-4PH, 17-7PH, A286.

1.4 TRATTAMENTI PRELIMINARI

La norma UNI 5478 prevede che tutti gli acciai da indurimento debbano subire il trattamento di bonifica che consiste in due trattamenti distinti da effettuarsi in successione: la tempra e il rinvenimento.

La tempra prevede il riscaldamento del pezzo ad una temperatura maggiore di quella critica, il mantenimento a tale temperatura per un tempo necessario per la completa trasformazione strutturale e un raffreddamento veloce.

Il rinvenimento pre-nitrurazione consiste in un riscaldamento del pezzo a temperature non troppo elevate e ha lo scopo di rilasciare le tensioni termiche. Esso viene chiamato rinvenimento di distensione. Nel processo di nitrurazione la temperatura di rinvenimento deve essere sufficiente per garantire la stabilità strutturale ed è per questo che deve essere di almeno 30°C maggiore rispetto a quella massima di nitrurazione.

1.5 IL TRATTAMENTO DI NITRURAZIONE

La nitrurazione gassosa è un trattamento termochimico effettuato su materiali ferrosi (ghise, acciai al carbonio e acciai legati) in campo ferritico, ovvero nella zona del diagramma di equilibrio ferro- carbonio al di sotto dell'eutettoide Ac1.

Osservando il diagramma ferro-azoto riportato in *Figura 1.2* si possono individuare le seguenti fasi:

-ferro α per tenori di azoto compresi tra 0,001% e 0,115%. Tale fase ha struttura cubica a corpo centrato.

-nitruro γ' (Fe₄N) per tenori di azoto tra 5,7% e 6,1%. Esso ha struttura cubica a facce centrate.

-nitruro ϵ (Fe₂₋₃N) per tenori di azoto tra 8% e 11%. Esso ha struttura esagonale.

-nitruro ξ (Fe₂N) che si forma per temperature inferiori a circa 500°C per tenori di azoto maggiori dell'11%. Esso ha struttura ortorombica.

-ferro γ per temperature superiori a 590°C che contiene al massimo 2,8% di azoto a 650°C.

-un composto eutettoide per tenore di azoto del 2,35% formato da nitruri γ' e ferrite denominato braunite.

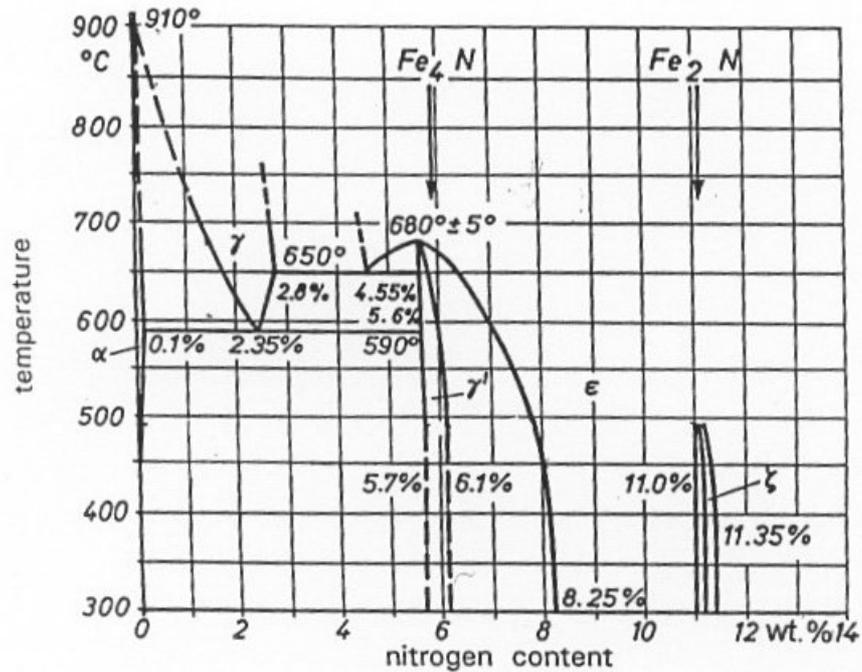


Figura 1.2 Diagramma ferro – azoto.

La fase ζ risulta essere fragile e nel trattamento di nitrurazione gassosa dobbiamo evitare che essa si formi.

L'obiettivo è invece quello di favorire la formazione di fase γ' ed eventualmente di fase ϵ . La fase γ' , come si può vedere nel diagramma di equilibrio ferro-azoto, si forma ed è stabile a temperatura inferiore di 590°C. Tale valore è perciò il limite superiore di temperatura del processo.

Affinché il processo sia portato a termine con successo sono necessari tre requisiti fondamentali:

- una fonte di calore che sia in grado di portare il materiale a temperatura adeguata;
- una fonte di azoto (solitamente ammoniacca);

-un opportuno acciaio da essere trattato.

La nitrurazione gassosa si basa sul processo di decomposizione dell'ammoniaca a caldo che produce l'azoto necessario per la diffusione dell'azoto atomico nel metallo.

La struttura cristallina di acciai ferritici a temperature inferiori ad A_{c1} è cubica a corpo centrato (bcc), come si può osservare in *Figura 1.3*.

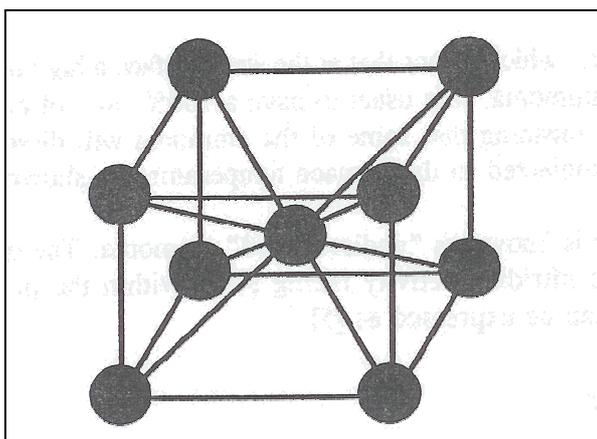


Figura 1.3 Struttura cubica a corpo centrato.

L'atomo di azoto presenta dimensioni così piccole da riuscire a diffondere, a temperature opportune, attraverso i cristalli costituiti da atomi di ferro. Questo processo è conosciuto con il nome di "diffusione interstiziale" (*Figura 1.4*). Al crescere della temperatura crescono i movimenti vibrazionali degli atomi coinvolti nel processo favorendo la penetrazione degli atomi di azoto attraverso i siti interstiziali. Si vengono così a formare in superficie non solo zone in cui l'azoto è riuscito a diffondere ma anche nitruri prodotti dalla reazione con altri elementi presenti in lega.

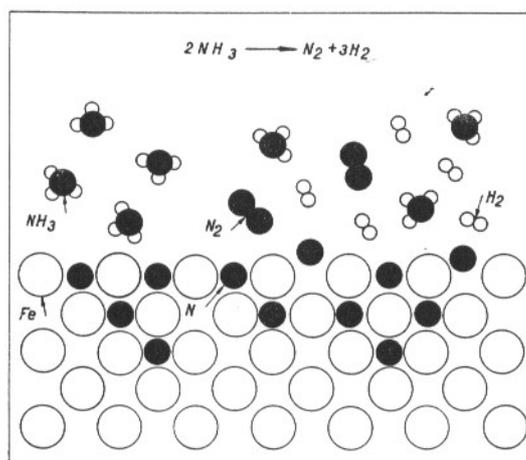
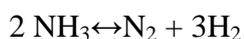


Figura 1.4 Dissociazione dell'ammoniaca e diffusione nell'acciaio

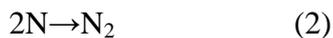
Come già accennato la fonte usata più spesso negli impianti industriali che effettuano il processo di nitrurazione è l'ammoniaca (NH_3) in forma gassosa.

La dissociazione termica dell'ammoniaca è descritta dalla reazione reversibile:



I pezzi sui quali si esegue il trattamento vengono messi in una camera ermetica, di solito fatta di acciaio resistente ad alte temperature, e successivamente posizionati in un forno che viene portato all'opportuna temperatura di nitrurazione.

Alla temperatura di processo avvengono le seguenti reazioni alla superficie del metallo:



L'azoto e l'idrogeno atomici che compaiono nella reazione (1) sono instabili e tendono a combinarsi con altri atomi per formare delle molecole come evidenziato nelle reazioni (2) e (3).

La diffusione all'interno della superficie metallica avviene solo allo stato monoatomico.

Le atmosfere nitruranti alle temperature di trattamento si trovano in condizioni di non equilibrio, il che comporta, in prossimità della superficie del metallo, un'elevata attività dell'azoto nascente.

Quando il forno è portato alla temperatura di trattamento, il flusso di ammoniaca all'interno della camera ermetica costituisce il 95%-100% dei gas presenti, ma non tutta l'ammoniaca si dissocia in idrogeno ed azoto atomici. Se l'azoto nascente (forma attiva) non diffonde nell'acciaio si trasforma in azoto molecolare (forma inattiva); è quindi necessario un continuo flusso di ammoniaca affinché la reazione prosegua. La parte di ammoniaca che non si dissocia è chiamata ammoniaca "non dissociata" ed è importante per la misura dell'attività di nitrurazione che avviene all'interno della camera. Il grado di decomposizione si esprime come:

$$a = \frac{\text{volume..di..ammoniaca..dissociata}}{\text{volume..di..ammoniaca..aggiunta}} \cdot 100$$

Tale rapporto è di solito compreso tra 15% e 35% e dipende dal tipo di metallo e dalla velocità di scambio del gas.

1.6 STRUTTURA DELLO STRATO NITRURATO

Generalmente negli acciai lo strato nitrurato presenta due zone distinte (*Figura 1.5*):

-Lo strato dei composti nella superficie dell'acciaio, conosciuto con il nome di coltre bianca. Esso infatti assume una colorazione biancastra quando viene attaccato da Nital (3% acido nitrico e alcol) ed è composto dalle due distinte fasi ϵ e γ' (epsilon e gamma primo).

La concentrazione di ciascuna fase dipende dalla composizione chimica dell'acciaio, dalla concentrazione del carbonio e dalle caratteristiche del trattamento.

La composizione dello strato dei composti raggiunge di solito spessori di 25-30 μm a seconda della composizione del gas nitrurante, della durata e del tempo di trattamento.

-La zona di diffusione, ovvero l'area immediatamente al di sotto dello strato dei composti. Questa regione è costituita da nitruri stabili formatisi dalla reazione tra azoto e gli elementi in lega che tendono a formare nitruri, quali cromo, alluminio, vanadio,

molibdeno e tungsteno. Lo spessore di questa zona è anch'esso dipendente dal tempo e della temperatura di trattamento e può raggiungere i 1000 μm . Dallo spessore e dalla composizione di questa zona dipendono la resistenza a fatica e il carico massimo sopportabili dal pezzo trattato.

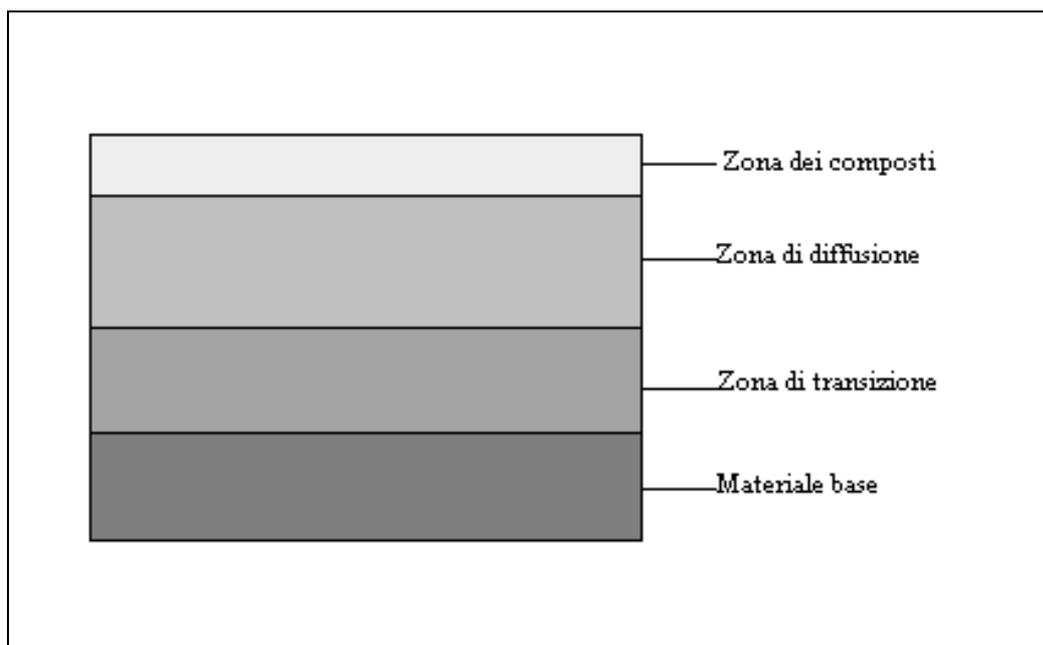


Figura 1.5 Tipica struttura della zona nitrurata

Al di sotto della zona di diffusione vi è una zona di transizione che precede il cuore del materiale, ovvero la zona che conserva inalterata la sua microstruttura e le sue caratteristiche dopo il trattamento nitrurante (*Figura 1.5*).

La coltre bianca è sempre presente come diretta conseguenza del trattamento di nitrurazione. Essa può essere ridotta trattando il pezzo, prima secondo una procedura di nitrurazione classica, poi con una nitrurazione gassosa a temperatura di circa 570°C in atmosfera di ammoniaca caratterizzata da un grado di dissociazione vicino all'85%. Questo metodo, sviluppato da Floe negli anni quaranta, consente di minimizzare lo spessore dello strato dei composti.

Lo spessore e la struttura della coltre bianca dipendono unicamente dal tipo di processo e di acciaio adoperati. Tale strato risulta essere estremamente fragile, con scarse proprietà di resilienza e duttilità, con grado di porosità dipendente dalla temperatura di nitrurazione e dal grado di attività raggiunto sulla superficie dell'acciaio durante il trattamento. Lo spessore di tale strato varia in un intervallo compreso tra i 0.005 mm e i 0.05 mm a seconda della durata del ciclo e del tipo di trattamento utilizzato. Esso viene misurato attraverso metodi metallografici dopo aver eseguito un attacco con un agente chimico che scurisce lo strato nitrurato ma non il nitrato di ferro, il quale appare perciò bianco e facilmente rilevabile.

Le norme UNI5478 e UNI 10931 definiscono, per quel che riguarda la zona nitrurata, i seguenti spessori:

- Spessore di nitrurazione totale: distanza dalla superficie esterna dello strato nitrurato dal punto in cui la microstruttura e la durezza sono quelle del cuore del pezzo.
- Spessore di nitrurazione efficace: distanza dalla superficie esterna dello strato indurito dal punto in cui la durezza di questo assume il valore convenzionale di 100 HV più del cuore.
- Spessore della coltre bianca: distanza dalla superficie esterna dello strato nitrurato costituito solo da nitruri e carbonitruri al punto in cui inizia lo strato di diffusione.

1.7 PROCESSI DI NITRURAZIONE A DOPPIO E A SINGOLO STADIO

La nitrurazione gassosa può essere eseguita secondo due processi che si distinguono per temperature di trattamento e il grado di dissociazione (ricordiamo che per grado di dissociazione si intende il rapporto tra ammoniaca dissociata e ammoniaca aggiunta). Da questi due parametri dipendono la velocità di diffusione e lo spessore dello strato dei composti, ovvero della coltre bianca. L'obiettivo del processo bistadio, inventato da Carl Floe nei primi anni '40, è quello di ridurre lo spessore della coltre bianca migliorando le caratteristiche meccaniche dello strato dei composti e risolvendo parte dei problemi riscontrati nelle applicazioni comuni dei metalli nitrurati.

Nel processo monostadio si utilizzano temperature comprese tra 495°C e i 525°C con gradi di dissociazione tra il 15% e il 30% e tempi proporzionali alla profondità richiesta.

Nel pezzo trattato si viene così a creare uno strato superficiale (coltre bianca) ricco di azoto che, come abbiamo già descritto in precedenza, risulta essere duro e fragile.

Il processo di nitrurazione bistadio consiste in due periodi di trattamento distinti.

Il primo risulta essere del tutto equivalente all'intero processo di nitrurazione monostadio e produce di conseguenza lo stesso strato superficiale ricco di azoto.

Il secondo si esegue di seguito alzando la temperatura del forno a circa 560°C e portando il grado di dissociazione al 75%-80%. In questo stadio il gas nitrurante è fornito da un dissociatore esterno di ammoniaca che, oltre a permettere il raggiungimento di gradi di dissociazione così elevati, rallenta l'assorbimento dell'azoto evitando che quello assorbito ritorni nell'atmosfera e favorendo così la diffusione in profondità. I vantaggi portati da questo processo sono: la diminuzione dello spessore della coltre bianca e la maggiore profondità dello strato nitrurato. Nei processi a due stadi si ottengono solitamente valori di durezza superficiali leggermente minori rispetto a quelli ottenuti nei processi monostadio.

1.8 PREPARAZIONE SUPERFICIALE DELLE PARTI DA TRATTARE

Dopo il trattamento di bonifica e prima di essere nitrurato il pezzo deve essere adeguatamente pulito. Spesso è sufficiente sottoporlo ad uno sgrassaggio a vapore ma altre volte, quando i processi di finitura (lucidatura, rettifica ecc.) possono ritardare o peggiorare la nitrurazione, esso deve essere pulito con più attenzione.

Ci sono due diversi metodi attraverso i quali le superfici possono essere trattate prima di essere nitrate.

Il primo consiste in uno sgrassaggio a vapore seguito da una lucidatura per mezzo di una polvere abrasiva di ossido di alluminio.

Il secondo prevede l'applicazione superficiale di un sottile strato di fosfato in superficie dopo una accurata pulitura superficiale.

1.9 PROCEDURE OPERATIVE

Dopo aver caricato e chiuso il forno prima di compiere il ciclo di nitrurazione è necessario espellere l'aria in esso contenuta prima che si raggiungano temperature superiori ai 150°C, affinché non si verifichi l'ossidazione superficiale dei pezzi da trattare. Per espellere l'aria si introduce ammoniaca con la massima velocità consentita, evitando così la formazione di pericolose miscele esplosive ; contemporaneamente si porta il forno ad una temperatura prossima ai 150°C e tale temperatura viene mantenuta finché l'atmosfera interna raggiunge percentuali maggiori del 90% di ammoniaca. Successivamente il forno viene riscaldato fino alla temperatura di nitrurazione.

Durante il trattamento l'atmosfera all'interno del forno è monitorata da un sistema di sicurezza e per evitare rischi di risucchio di aria all'interno del forno dovuti alla contrazione dei gas, soprattutto durante il ciclo di raffreddamento, viene pompato all'interno azoto secco o gas privo di ossigeno.

Questi gas sono inseriti attraverso sistemi speciali di valvole direttamente nel sistema di introduzione dell'ammoniaca.

I vantaggi derivanti dall'uso di azoto secco o gas privi di ossigeno anziché ammoniaca sono la maggior sicurezza di processo, la facilità d'uso e di controllo. Tuttavia si rendono necessarie installazioni di equipaggiamenti supplementari che aumentino il costo dell'impianto.

Come già visto in precedenza il processo di nitrurazione si basa sull'affinità dell'azoto prodotto dalla dissociazione dell'ammoniaca con il ferro e altri elementi presenti in lega. Affinché il processo sia portato a termine con successo è necessario che si raggiungano gradi di dissociazione compresi tra il 15% e il 30% e che questi vengano mantenuti per tempi tra le 4 e le 10 ore a seconda della durata del ciclo totale; la temperatura dovrebbe essere mantenuta per tutta la durata del ciclo intorno ai 525°C.

Nella maggior parte dei cicli di nitrurazione il grado di dissociazione cresce al procedere del ciclo anche se il grado di afflusso di ammoniaca, la temperatura e le superfici esposte rimangono costanti.

Quando il grado di dissociazione raggiunge valori prossimi all'80% (processi a due stadi) è necessario introdurre ammoniaca già completamente dissociata e proveniente da un'apparecchio esterno per assicurare un flusso positivo all'interno del forno.

Alla fine del processo, durante il raffreddamento del forno, è necessario controllare l'atmosfera interna per evitare che l'ammoniaca rimasta venga rilasciata nell'ambiente esterno. Il forno viene portato, prima di essere aperto, alla temperatura di circa 150°C grazie ad uno scambiatore di calore con raffreddamento esterno ad acqua. Si deve prestare massima attenzione in questa fase per assicurare una pressione positiva del flusso di gas attraverso lo scambiatore.

1.10 CAMBIAMENTI DIMENSIONALI

Durante il trattamento di nitrurazione i pezzi aumentano leggermente le loro dimensioni a causa del cambiamento dimensionale che avviene nello strato nitrurato. Ciò comporta, dopo il raffreddamento a temperatura ambiente, una dilatazione nel cuore del pezzo che risulta essere sottoposto a forze di trazione bilanciate da quelle di compressione che si sviluppano nello strato superficiale.

Tale crescita dimensionale dipende dalla composizione dell'acciaio, dalla temperatura di tempra, dalla temperatura e dal tempo di nitrurazione, dalla forma del pezzo e dallo spessore dello strato nitrurato e del cuore.

Rimanendo la crescita costante per pezzi fra loro identici e sottoposti a trattamenti uguali, dopo che si è determinata la crescita per un pezzo sottoposto ad un determinato trattamento, la sua tolleranza può essere raggiunta durante la lavorazione precedente. Le rilevazioni dimensionali devono comunque essere fatte dopo una distensione completa del pezzo trattato.

Inoltre dopo il trattamento si verifica, in prossimità di superfici appuntite e spigoli vivi, un aumento locale della concentrazione di azoto che rende tali zone suscettibili alla scheggiatura. Questo fenomeno deve essere preso in considerazione in fase di progettazione. Un comportamento simile lo si ha per pezzi affilati con ridotta resistenza al cuore che vengono nitrurati su tutta la superficie.

Solitamente per evitare questi problemi si nitrurano solo le superfici sottoposte ad usura, mascherando le altre prima di sottoporle al trattamento.

Nei pezzi nitrurati vi è equilibrio tra le forze di trazione al cuore e quelle di compressione nello strato superficiale. Se questo equilibrio venisse alterato dalla rimozione di una parte dello strato avverrebbero dei lenti cambiamenti dimensionali

dovuti ad una ridistribuzione delle tensioni presenti. Per prevenire questi cambiamenti e conferire una eccellente stabilità dimensionale, i pezzi da nitrurare sono dimensionati prima del trattamento alle dimensioni finali, successivamente portati a 565°C per un'ora ed infine rettificati o lappati.

Un esempio di cambiamento dimensionale dovuto al trattamento di nitrurazione è la variazione dell'angolo dell'elica in un ingranaggio elicoidale (per angolo dell'elica si intende l'angolo fra un dente elicoidale dell'ingranaggio e il suo asse di rotazione). Una misura di tale variazione può essere fatta con strumenti elettronici e generalmente essa risulta rilevante per ingranaggi con pochi denti, trascurabile per ingranaggi con molti denti.

Per pezzi di sezione ridotta o per pezzi sottoposti ad usi particolarmente gravosi la procedura standard prevede che, prima di essere sottoposti a nitrurazione, si debbano eseguire una sgrossatura, una distensione a 620°C per 4 ore e una finitura superficiale.

Distorsioni e cambiamenti dimensionali di pezzi sottoposti a nitrurazione sono comunque ridotte se paragonate a quelle prodotte da altri processi di indurimento superficiale.

1.11 COMUNI FORNI PER NITRURAZIONE

Forni di diversi tipi sono comunemente usati per i trattamenti di nitrurazione. Essi sono comunemente disposti in gruppo e devono avere alcune caratteristiche fondamentali:

- una camera a chiusura ermetica con sistema di esclusione dell'aria e di altri agenti contaminanti;
- una linea di ingresso dell'atmosfera nitrurante e una di uscita per l'atmosfera di scarico;
- un sistema che fornisca il calore al forno e che ne controlli la temperatura;
- un sistema di ventilazione interno che distribuisca uniformemente il calore durante il trattamento.

Uno dei forni più comunemente usati è il forno a storta verticale (*Figura 1.6*). È un forno di tipo fisso e i pezzi da nitrurare sono posti in un apposito cesto che viene

inserito nella camera di riscaldamento. La chiusura ermetica avviene attraverso un coperchio che poggia su una guarnizione di amianto e viene immerso in una vasca a bagno d'olio. La linea di ingresso dell'atmosfera nitrurante si trova nella parte superiore ,mentre quella di uscita nella parte inferiore. Forni di questo tipo vengono usati quando non è richiesta una elevata capacità produttiva.

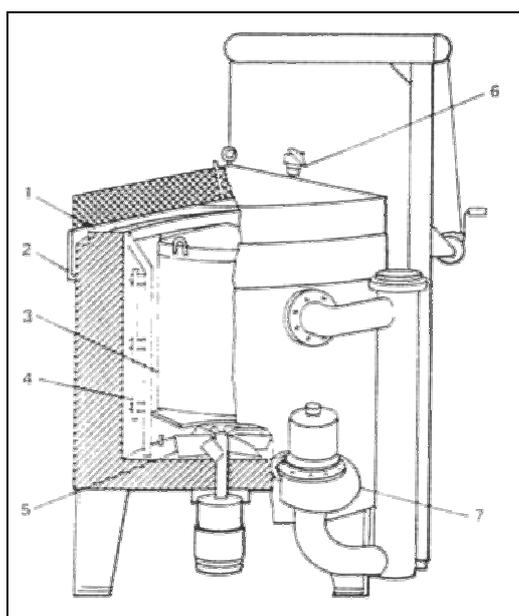


Figura 1.6 Forno a storta verticale.

Per elevati volumi di produzione e brevi tempi di raffreddamento viene spesso usato il forno a campana rimovibile (*Figura 1.7*). Esso è costituito da una base fissa sulla quale vengono posti i cesti contenenti i pezzi da trattare. Una storta viene poi calata sopra la base ed immersa in una vasca ad olio per garantire la chiusura ermetica. Nei condotti di ingresso ed uscita dell'atmosfera nitrurante vi sono delle termocoppie di controllo .Il forno è provvisto di un sistema di ventilazione che permette una distribuzione uniforme del calore fornito da una campana calata esternamente alla storta. Il riscaldamento avviene per irraggiamento e convezione. Il raffreddamento è garantito da una seconda campana che si va a sostituire alla prima e che consente il flusso dell'aria dall'alto verso

il basso. E' di uso comune installare, per massimizzare la produzione di un impianto, più basi che campane di riscaldamento e raffreddamento.

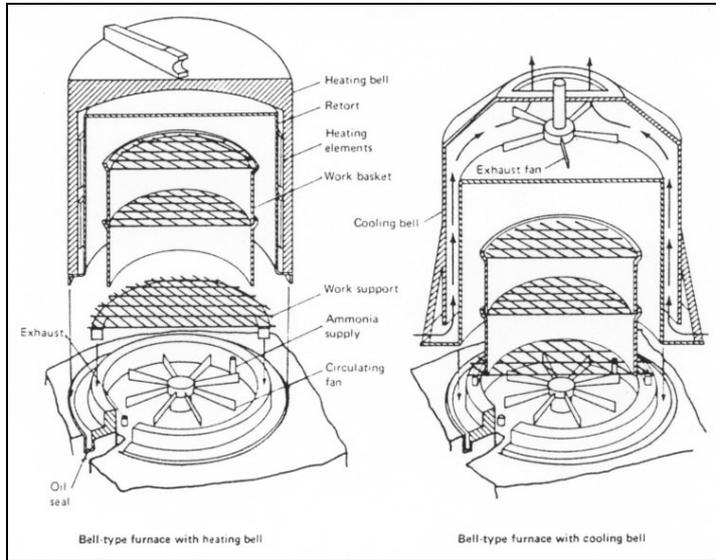


Figura 1.7 Forno a campana rimovibile.

Un terzo tipo di forno utilizzato per la nitrurazione è quello a camera mobile con due differenti porzioni per il collocamento dei pezzi. Ciascuna porzione possiede un ingresso e un'uscita per l'atmosfera, una termocoppia di controllo ed una ventola di circolazione.

I pezzi da nitrurare sono posti su due cesti e appoggiati su lamiere metalliche presenti in ciascuna delle due porzioni del forno. Sopra ogni carico viene posizionato un coperchio che viene ermeticamente fissato alle lamiere. Il forno viene quindi spostato per mezzo di rotaie sopra la prima metà del carico. Anche in questo caso il calore passa attraverso il coperchio e raggiunge il carico per irraggiamento e convezione. In seguito il forno avanza in corrispondenza della seconda metà del carico, favorendo così il raffreddamento della prima porzione attraverso la circolazione naturale o forzata dell'aria.

Forni simili a quest'ultimo descritto presentano camere di carico mobili e ambiente riscaldante fisso (*Figura 1.8*).

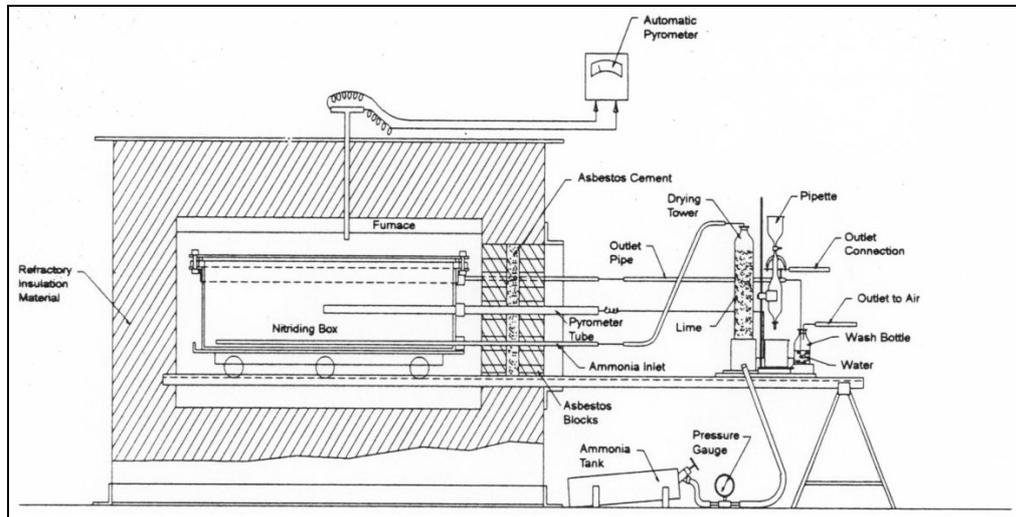


Figura 1.8 Forno a camera di carico mobile e ambiente riscaldante fisso.

I materiali usati per la costruzione di forni nitruranti sono simili a quelli usati per i forni da cementazione. Ad alte temperature i gas prodotti dalla dissociazione dell'ammoniaca possono reagire chimicamente anche con i materiali delle storte, dei cesti di carico e delle apparecchiature presenti. Queste reazioni favoriscono un'ulteriore dissociazione dell'ammoniaca, privando il carico di azoto atomico e producendo un eccesso di idrogeno.

Per ridurre questi effetti le parti interne del forno e i vari componenti sono realizzati con leghe contenenti elevate percentuali di nichel e cromo. In condizioni particolarmente gravose, o dopo il loro prolungato utilizzo, anche queste leghe sviluppano sulla superficie uno strato che interferisce con il normale processo. Il loro corretto funzionamento deve pertanto essere ristabilito e lo si fa riscaldandole in atmosfera d'aria per un tempo opportuno e ripulendole dello strato depositato con una sabbatura. Per migliorare ulteriormente le prestazioni in ambiente nitrurante sono state messe in opera speciali leghe rivestite con sostanze vetrose.

1.12 CONTROLLO DELLA TEMPERATURA

Un attento controllo della temperatura di nitrurazione è essenziale per prevenire riscaldamenti indesiderati e distorsioni dei pezzi che sono di solito già finiti superficialmente prima della nitrurazione. I forni di nitrurazione possono essere forniti di due o più termocoppie a seconda che vi sia una singola zona di controllo o più zone di controllo.

Nel primo caso la prima termocoppia controlla la temperatura del carico e la seconda impedisce che la fonte di calore superi di 10-15°C la temperatura di nitrurazione. Queste due termocoppie, opportunamente coadiuvate da una ventola di circolazione dell'aria, assicurano tolleranze comprese tra i $\pm 3^{\circ}\text{C}$ e i $\pm 6^{\circ}\text{C}$.

Nel secondo caso vi sono diverse termocoppie, ciascuna con il proprio termostato, collegate ad una termocoppia principale. Si consente così un controllo localizzato e più preciso dell'ambiente nitrurante.

In entrambi i casi le termocoppie sono posizionate in appositi tubi di acciaio inossidabile all'interno della storta; per ottenere il miglior controllo possibile dell'ambiente essi si dovrebbero estendere il più vicino possibile alle zone di carico.

1.13 PROBLEMI COMUNI NELLA NITRURAZIONE

Spesso si verificano nei processi di nitrurazione inconvenienti dovuti a errori o difetti che, pur essendo noti, non vengono opportunamente tenuti in considerazione. Sono riportati di seguito i problemi più comuni e le cause che solitamente li generano.

A-bassa durezza o limitata profondità dello strato.

Possono essere causate da :

- composizione inadeguata per la nitrurazione;
- microstruttura impropria;
- errori nei processi di tempra e di rinvenimento prima della nitrurazione;
- scarsa durezza del cuore;

- passivazione della superficie;
- temperatura di nitrurazione troppo alta o bassa;
- insufficiente apporto di ammoniaca;
- mancanza di uniformità del ricircolo atmosferico o della temperatura all'interno del forno;
- insufficiente mantenimento alla temperatura stabilita;
- esposizione prolungata dei componenti del forno e dei contenitori di lavorazione alle condizioni di nitrurazione.

B-colorazione dei pezzi.

Può essere causata da:

- inadeguata pulitura dei pezzi prima del trattamento;
- presenza di aria,olio o umidità nella storta.

C-eccessivi cambiamenti dimensionali.

Sono spesso dovuti a:

- inadeguato appoggio dei pezzi durante il trattamento;
- errori di progettazione dei pezzi;
- variazioni del potere di assorbimento delle superfici, derivante da soste nelle procedure o da variazioni delle finiture superficiali e del grado di pulizia.

D-rottture e scagliamenti delle superfici nitrurate.

Derivano da:

- dissociazioni superiori all'85%;
- presenza di spigoli vivi nei pezzi;
- decarburazione superficiale dovuta a precedenti trattamenti termici;
- eccessivo spessore della coltre bianca;
- improprio trattamento termico preliminare.

E-eccessivo spessore della coltre bianca.

E' diretta conseguenza di:

- temperatura di nitrurazione troppo bassa;
- percentuale di dissociazione minore del 15%.

F-variazioni della percentuale di dissociazione dell'ammoniaca.

Sono generalmente causate da:

- carico eccessivamente ridotto rispetto alle capacità del forno;
- variazione della temperatura nel forno;
- perdita del campione dal recipiente;
- sovradimensionamento delle superfici dei componenti e delle attrezzature del forno;
- variazione della portata di gas,dovuto a una variazione della pressione nel forno.

1.14 ISPEZIONE E CONTROLLO DI QUALITA'

Le prove di durezza ad impronta sui provini nitrurati devono essere eseguite utilizzando carichi relativamente ridotti, indipendentemente dalla profondità dello strato nitrurato.

La prova Rockwell superficiale viene di solito utilizzata nel caso in cui le superfici siano state rettificate prima e leggermente lucidate dopo la nitrurazione.

Le prove di microdurezza del tipo Knoop e Vickers vengono generalmente eseguite sulle sezioni laterali di provini opportunamente lucidati, allo scopo di ottenere la profondità dello strato nitrurato e il profilo dei valori di durezza a partire dalla superficie del pezzo fino al cuore del campione(misurando così lo strato totale) o fino ad una profondità con un valore di durezza prestabilito,come ad esempio 400 HV(si misura in questo modo la profondità efficace). I carichi che vengono usati in queste prove sono solitamente compresi tra i 100 g e i 500 g.

Per poter stabilire la profondità dello strato nitrurato si potrebbe ricorrere alla metallografia ottica di campioni opportunamente attaccati. Questo metodo però, oltre a non rilevare il profilo di durezza , risulta essere meno accurato rispetto ai precedenti.

La norma che UNI5478 stabilisce, a seconda del tipo di acciaio utilizzato, il valore minimo di durezza da raggiungere dopo nitrurazione. La seguente *Tabella 1.1* riassume i valori di durezza richiesti da tale norma :

Classe dell'acciaio	Leganti	Durezza min. HV	Durezza al cuore minima HV1	Mezzo di nitrurazione
Carbonio	C	350	150	Gas/Ionica
Cementazione	Ni – Cr – Mo	600	210	Gas/Ionica
	Mo – Cr	650	210	
	Mn – Cr	650	240	
Bonifica	Cr – Mo	600	270	Gas/Ionica
	Ni – Cr – Mo	550	270	
	Ni – Cr – Mo – V	650	300	
Nitrurazione	Cr – Mo – V	800	300	Gas/Ionica
	Cr – Al – Mo	950	330	
Utensili	Cr	950	500	Gas/Ionica
	Cr – Mo – V	950	450	
	Mo – W – V	950	700	
Inox	Ferritici	900	200	Ionica
	Austenitici	900	200	
	Martensitici	950	300	
Ghise	Perlitiche	500	200	Gas/Ionica
	Ferritiche	350	130	

Tabella 1.1 Classi di durezza superficiali.

A livello industriale il controllo di qualità dei pezzi nitrurati viene eseguito sottoponendo a trattamento dei campioni di riferimento assieme al carico nel forno. Questi campioni devono possedere condizioni di trattamento termico e di durezza identiche a quelle dei pezzi ed inoltre essere collocati in posizioni rappresentative delle condizioni di nitrurazione del forno. Dopo la nitrurazione i campioni di prova vengono sezionati per determinare la profondità di strato attraverso osservazione ottica e profili

di durezza. Essi vengono inoltre usati per rilevare la durezza superficiale e al cuore, determinare lo spessore della coltre bianca , ed evidenziare eventuali variazioni durante il trattamento.

Capitolo 2 LA DECARBURAZIONE

2.1 ASPETTI GENERALI

I metalli scaldati a temperatura superiore ai 560°C tendono a sviluppare uno strato di ossido in superficie. Dopo la formazione di uno strato di wüstite (FeO) nella prima fase del processo, la reazione prosegue con la diffusione di ioni Fe^{2+} dal metallo verso l'esterno e di ioni ossigeno dalla superficie verso l'interno. Inizialmente il processo di diffusione segue una legge lineare che col proseguire del tempo diventa parabolica.

La crescita dello strato di ossido dipende soprattutto dalla composizione del metallo in quanto i diversi elementi presenti in lega influenzano, ognuno a proprio modo, il fenomeno di diffusione, e quindi anche il fattore di crescita dello strato di ossido. Inoltre la composizione chimica dello strato superficiale tende a cambiare (*Figura 2.1*).

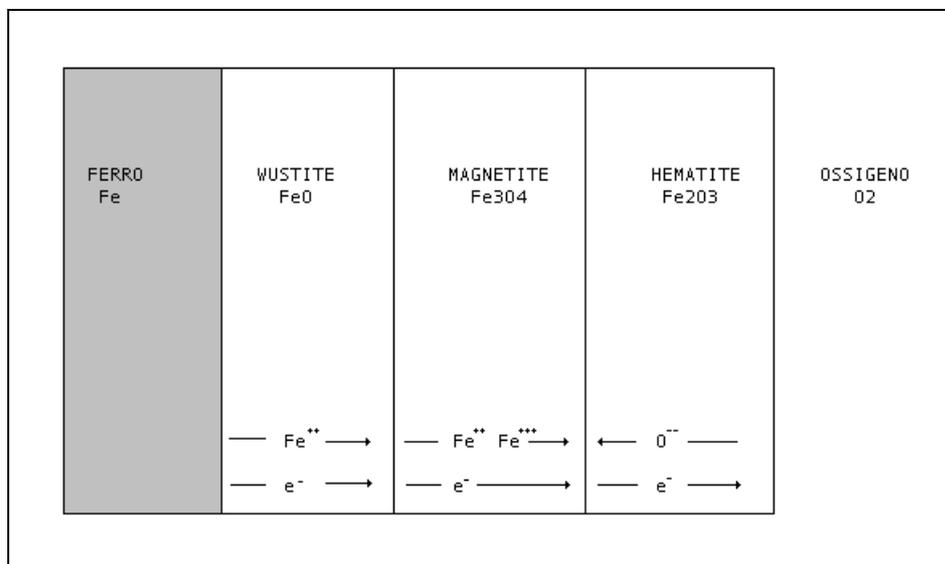


Figura 2.1 Esempio di ossidazione del ferro puro.

La decarburazione di un acciaio si basa sull'ossidazione del carbonio, in esso contenuto, a livello superficiale.

Durante l'ossidazione del carbonio si sviluppano prodotti gassosi quali CO e CO₂. Nel caso in cui vi sia la presenza di uno strato di ossido una decarburazione sostanziale può avvenire solo quando i gas prodotti possono uscire dal metallo. Ciò avviene quando la pressione di equilibrio degli ossidi di carbonio è sufficientemente elevata da rompere lo strato di ossido o quando quest'ultimo è abbastanza poroso.

Il carbonio consumato alla superficie deve essere equilibrato con quello che diffonde dall'interno.

Il processo di decarburazione si può quindi dividere in tre stadi:

- 1-Trasporto dell'ossigeno nel gas alla superficie del metallo;
- 2-Scambio del carbonio all'interfaccia gas-metallo;
- 3-Diffusione del carbonio nel metallo.

La diffusione del carbonio nel metallo (punto 3) è il più importante fattore nel controllo dell'ammontare della decarburazione che, dopo un breve periodo iniziale di andamento lineare, segue una legge parabolica.

Quando un acciaio dolce è riscaldato sotto i 910°C si viene a formare uno strato superficiale di ferrite, che si comporta come una barriera al trasporto del carbonio vista la solubilità molto bassa del carbonio nella ferrite. Sopra i 910°C l'acciaio presenta una struttura austenitica e la decarburazione tende a divenire più severa.

La superficie dell'acciaio è continuamente ossidata e tende a formare uno strato vero e proprio di ossido. Il carbonio che viene ossidato tende invece a formare CO e CO₂. Lo strato di ossido risulta essere permeabile a questi gas che tendono a liberarsi nell'atmosfera.

Il contenuto di carbonio all'interfaccia ossido-metallo è assunto essere in equilibrio con il potenziale di ossigeno dello strato di ossido. La concentrazione del carbonio nel metallo varia come mostrato in *Figura 2.2* tra la bassa concentrazione in superficie e la concentrazione originaria all'interno del metallo.

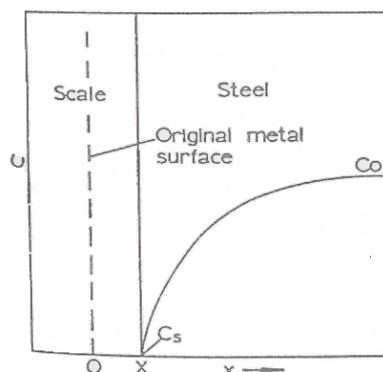


Figura 2.2 Decarburazione di un acciaio austenitico.

Considerando questo modello e misurando le distanze dalla superficie del metallo originaria, l'interfaccia istantanea ossido-metallo si trova nella posizione $x=X$ nell'istante t .

La distribuzione del carbonio nel metallo e la profondità di decarburazione si calcola con la seconda legge di Fick:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \quad \text{per } x > X$$

con le condizioni al contorno:

$$C = C_0 \quad \text{per } x > 0 ; t = 0$$

e

$$C = C_s \quad \text{per } x = X ; t > 0$$

La prima condizione ci dice che inizialmente la concentrazione di carbonio è uniforme in tutto il metallo; la seconda che all'interfaccia ossido-metallo esso resta costante e in equilibrio con l'ossido per tempi maggiori di zero. E' inoltre assunto che la

decarburazione non si estende al centro del metallo e che il coefficiente di diffusione del carbonio nell'austenite sia indipendente dalla composizione.

In queste condizioni e a temperatura costante l'equazione differenziale ha come soluzione:

$$\frac{C_0 - C}{C_0 - C_s} = \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{2D \cdot t}}\right)}{\operatorname{erfc}\left(\frac{k_c}{2D}\right)^{0.5}}$$

dove C_0 è il contenuto originario di carbonio nel metallo, C_s è la concentrazione del carbonio all'interfaccia ossido-metallo, D è il coefficiente di diffusione del carbonio, t il tempo, $\operatorname{erfc} = 1 - \operatorname{erf}$ con erf la funzione errore e $k_c = \frac{X^2}{2 \cdot t}$ è la costante di corrosione del metallo.

La soluzione dell'equazione differenziale dà come risultato il contenuto di carbonio all'interno del metallo in funzione del tempo e della posizione per $x > X$.

Nella risoluzione dell'equazione differenziale non è stata considerata la variazione del coefficiente di diffusione del carbonio nell'austenite. Sperimentalmente si trova congruenza tra il profilo del carbonio calcolato e misurato usando valori relativi a percentuali molto basse di carbonio.

2.2 EFFETTO DEGLI ELEMENTI IN LEGA SULLA DECARBURAZIONE

Gli elementi presenti in lega possono influire sulla decarburazione in quanto:

- modificano la temperatura di trasformazione ferrite – austenite;
- modificano l'attività del carbonio in soluzione e il suo coefficiente di diffusione;
- modificano le caratteristiche dell'ossido dell'acciaio.

In generale si può dire che la decarburazione cresce all'aumentare della diffusione e dell'attività del carbonio e all'aumentare della temperatura di trasformazione ferrite - austenite.

Gli elementi più spesso presenti in lega comportano diversi effetti sulla decarburazione. Il nickel tende a concentrarsi all'interfaccia ossido-metallo e anche se la zona ossidata non subisce grandi cambiamenti la solubilità del carbonio nello strato superficiale risulta essere ridotta diminuendo la diffusione del carbonio verso l'esterno e riducendo la profondità di decarburazione.

Il manganese si trova nell'ossido in soluzione solida negli strati di magnetite (Fe_3O_4) e wüstite (FeO). La zona ossidata è molto influenzata della presenza in lega di questo elemento e la decarburazione dipende da come esso influenza l'attività del carbonio e il coefficiente di diffusione. Tuttavia finché il manganese è presente in basse percentuali nello strato superficiale del metallo il suo effetto sulla decarburazione può essere considerato quasi irrilevante.

Il silicio si concentra anch'esso nell'ossido formando faylite e riducendo la zona ossidata.

Inoltre esso aumenta l'attività del carbonio e la tendenza del carbonio stesso di diffondere attraverso l'interfaccia ossido-carbonio verso l'esterno. L'effetto della presenza di silicio in lega è dunque quella di aumentare la decarburazione.

Il cromo si concentra nello strato di ossido e tende a formare degli spinelli. In genere esso tende a diminuire la zona ossidata, mentre i carburi di cromo che vengono a formarsi tendono a dissolversi alle temperature e ai tempi di rinvenimento. L'effetto del cromo è quello di ridurre l'attività del carbonio in soluzione in modo tale da ridurre la sua velocità di migrazione in superficie. Vi sono dunque due effetti contrastanti: la diminuzione della zona ossidata tende a facilitare la decarburazione mentre la diminuzione dell'attività del carbonio tende a limitarla. Quest'ultimo effetto risulta essere dominante.

2.3 DEFINIZIONE E MISURA DELLA DECARBURAZIONE

La resistenza di un acciaio dipende dalla presenza di carburi al suo interno. Inoltre la perdita superficiale di carbonio rende lo strato superficiale più tenero e più debole diminuendo di conseguenza la resistenza ad usura e le prestazioni a fatica.

Per evitare la diminuzione delle prestazioni meccaniche di pezzi messi in opera è dunque essenziale minimizzare la decarburazione in tutti gli stadi di produzione

dell'acciaio. Bisogna perciò fare delle ispezioni sui componenti e sui semilavorati per stabilire il loro grado di decarburazione. Esso deve essere al di sotto di certi limiti e deve poter essere controllato con tecniche di misura standardizzate.

Ci sono diverse definizioni di decarburazione. Una delle più rigorose definisce come profondità di decarburazione lo spessore dello strato nel quale il contenuto di carbonio è minore rispetto a quello del cuore. L'interfaccia alla quale il contenuto di carbonio è uguale a quello del cuore corrisponde all'asintoto del grafico del contenuto di carbonio in funzione della distanza dalla superficie ed è difficile da localizzare con precisione (*Figura 2.3*). Risulta pertanto difficile trovare la profondità di decarburazione del pezzo considerato in accordo con questa definizione. E' quindi più corretto definire come profondità di decarburazione lo spessore dello strato nel quale la perdita di carbonio ha un effetto significativo sulle proprietà del componente finale. Il limite di questo strato può essere il contenuto di carbonio o il livello di durezza. Come profondità di decarburazione è appropriato definire anche lo spessore dello strato nel quale la struttura differisce notevolmente da quella del cuore. Quest'ultima definizione è particolarmente interessante quando si considera un esame metallografico del pezzo.

Bisogna inoltre distinguere tra decarburazione totale e parziale. Nella prima lo strato superficiale risulta essere completamente ferritico e può essere facilmente distinto al microscopio. Nella seconda il contenuto di carbonio cresce progressivamente dallo strato superficiale ferritico al cuore avvicinandosi alla composizione di questo asintoticamente.

La profondità di decarburazione globale o complessiva è la somma della profondità di decarburazione totale e parziale.

La norma che si occupa della misurazione della profondità di decarburazione superficiale è la UNI 4839-73.

I metodi più usati per la misura dello strato decarburato sono:

- metallografia ottica;
- misura di microdurezza;
- analisi chimica e spettrografia.

2.3.1 METALLOGRAFIA OTTICA

E' il metodo più usato e conveniente. Si esamina una sezione del componente e la profondità di decarburazione è misurata dalla superficie osservando le zone di decarburazione parziale e totale.

La superficie del metallo dopo essere stata accuratamente lucidata viene chimicamente attaccata con Nital per poter differenziare la zona decarburata da quella nella quale il contenuto di carbonio è uguale a quello del cuore. La misura dello spessore dello strato decarburato viene eseguita con lente micrometrica con ingrandimento dell'ordine di 10X. La norma UNI 4839-73 prevede che la profondità di decarburazione sia espressa in millimetri con arrotondamento alla seconda cifra decimale e che nel caso di profondità non uniforme debbano essere specificati i valori minimi e massimi riscontrati.

2.3.2 MISURA DELLA MICRODUREZZA

E' di fatto un metodo conveniente per una determinazione accurata della decarburazione. Si determina la variazione di durezza in funzione della distanza dalla superficie del pezzo analizzato. Prima di eseguirla si lucida il pezzo e lo si sottopone a metallografia ottica in modo da facilitare la localizzazione dell'area più adatta alle misure di microdurezza.

Si ricava così un grafico della durezza in funzione della distanza dalla superficie che evidenzia la differenza tra la durezza della zona decarburata e quella del cuore.

La norma UNI 4839-73 stabilisce che si debbano usare penetratori Vickers o Knoop. Il carico deve essere il più elevato possibile per ridurre la dispersione dei valori delle misure, ma comunque compreso tra 50 e 500 gf (0,5 e 5 N). La distanza tra il centro di un'impronta e il contorno di una qualsiasi altra impronta non deve essere minore di 2,5 volte la diagonale dell'impronta.

2.3.3 ANALISI CHIMICA E SPETTROGRAFICA

Altro metodo classico per la misura della profondità di decarburazione è l'analisi chimica degli strati superficiali. Il campione deve essere largo abbastanza da permettere una accurata analisi e ogni strato superficiale abbastanza spesso da dare un numero

adeguato valori del contenuto di carbonio in funzione della distanza dalla superficie. Quest'ultimo può essere usato per indicare la deviazione dalla composizione del cuore o per localizzare le superfici di decarburazione.

Per quel che riguarda l'analisi chimica la norma UNI 4839-73 definisce come profondità di decarburazione totale il valore di profondità dello strato il cui tenore di carbonio risulta essere non maggiore del 10% di quello valutabile sul prodotto in assenza di decarburazione.

L'analisi chimica può essere sostituita dalla spettrografia sotto vuoto per la determinazione del contenuto di carbonio. Questo metodo ha diversi vantaggi, in particolare la convenienza, la velocità e il fatto che la dimensione del campione richiesto è molto minore rispetto a quella necessaria per gli altri metodi. L'unico limite è dovuto al fatto che la scarica deve essere posizionata accuratamente su aree piane parallele alla superficie di origine e che queste aree siano disposte a gradini in quanto la massima profondità raggiunta da ogni scarica è di 500 µm. La norma UNI 4839-73 stabilisce che, per la corretta esecuzione di questa analisi, si debbano prelevare campioni di forma e dimensioni tali da consentire, con l'esecuzione di rettifiche successive, la messa in evidenza di strati a diverse profondità con spessore non maggiore di 0,1 mm e paralleli alla superficie di origine .

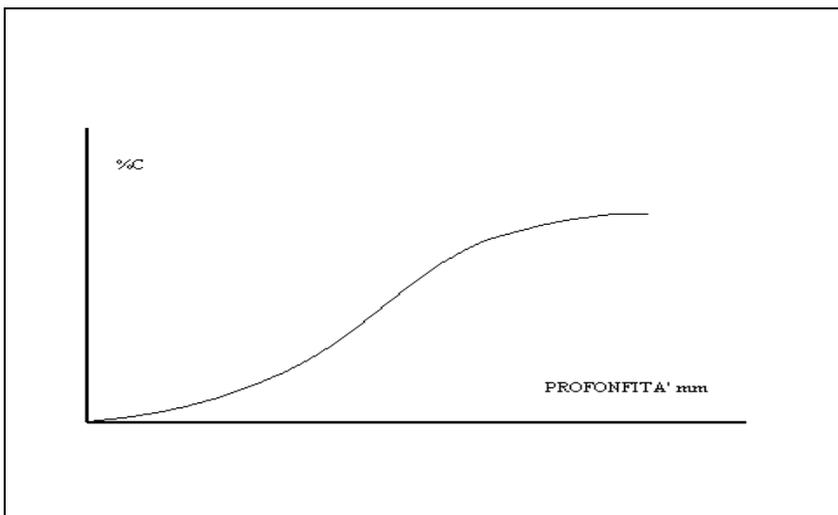


Figura 2.3 Andamento della profondità di decarburazione.

Capitolo 3 PROVE DI CARATTERIZZAZIONE

3.1 SCOPO DELLA TESI

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

Tutti i campioni presi in esame sono stati prelevati da una barra di acciaio di diametro 28 mm. Ciascuno di essi è stato sottoposto, presso il DIMEG dell'Università di Padova, ad un preciso ciclo di decarburazione; successivamente i campioni sono stati sottoposti presso la ditta Ferioli & Gianotti al trattamento di nitrurazione gassosa. I dettagli sulle modalità di applicazione dei cicli di decarburazione e nitrurazione saranno riportate più avanti.

Lo scopo della tesi è valutare l'influenza della decarburazione sul successivo trattamento di nitrurazione gassosa in un acciaio 40CrMoS4.

3.2 DESCRIZIONE DEL MATERIALE

Tutti i campioni sono di acciaio 40CrMoS4 bonificato. La composizione chimica per l'acciaio da noi usato è rappresentata in *Tabella 3.1*:

ACCIAIO	COMPOSIZIONE %						
40CrMoS4	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr
	0,432	0,243	0,85	0,007	0,02	0,267	1,148
	Ni	Sn	Al	As	Mo	V	Nb
	0,122	0,012	0,03	0,008	0,2	0,002	0,003

Tabella 3.1 Composizione chimica dell'acciaio da noi usato.

Il trattamento di bonifica eseguito in acciaieria è stato ottenuto attraverso una tempra in olio dalla temperatura di 840°C e un successivo rinvenimento per due ore alla temperatura di 600°C.

I campioni sono stati denominati, semplicemente, *Provino 1*, *Provino 2*, *Provino 3*, *Provino 4*, *Provino 5* e *Provino 6*. E' inoltre presente un altro campione, denominato *Provino 0*, che ha la particolarità di non essere stato sottoposto al trattamento di decarburazione ed è stato utilizzato solamente a titolo di confronto con i precedenti.

3.3 PROCESSO DI DECARBURAZIONE

I campioni sono stati sottoposti, al fine di ottenere la loro decarburazione a livello superficiale, ai seguenti cicli termici presso i laboratori del DIMEG (

Tabella 3.2):

	CICLO TERMICO	RAFFREDDAMENTO
Provino 1	3 ore 800°C	Aria
Provino 2	4 ore 800°C	Aria
Provino 3	3 ore 840°C	Aria
Provino 4	4 ore 840°C	Aria
Provino 5	3 ore 900°C	Aria
Provino 6	4 ore 900°C	Aria

Tabella 3.2 Cicli termici di decarburazione.

Dopo tale trattamento si è provveduto ad asportare accuratamente ogni traccia di ossido dalla superficie dei provini in quanto questo avrebbe potuto influire negativamente sul successivo trattamento di nitrurazione.

3.4 CARATTERIZZAZIONE METALLOGRAFICA DELLA ZONA DECARBURATA

3.4.1 PREPARAZIONE DEI PROVINI

L'analisi metallografica prevede inizialmente la preparazione dei provini, in modo da ottenere una superficie piana, pulita e priva di rigature o deformazione dei grani cristallini, secondo la norma UNI 3137-65.

Le operazioni che sono state effettuate sono:

- prelevamento;
- inglobamento;
- levigatura;
- lucidatura;
- attacco.

Nell'operazione di prelevamento abbiamo sezionato trasversalmente, per mezzo di una troncatrice a mola, i campioni decarburati, in modo da evidenziare le zone superficiali povere in carbonio. L'operazione è stata eseguita con i pezzi immersi in acqua circolante per evitare che l'attrito tra la mola rotante ad alta velocità e i campioni di acciaio generasse gradienti termici che avrebbero potuto portare ad alterazioni strutturali dei nostri campioni.

In seguito i provini ottenuti sono stati inglobati in blocchetti cilindrici di resina termoidurente per poter essere più facilmente manipolati e, soprattutto, per permettere la loro migliore osservazione al microscopio ottico.

Prima di essere osservati a microscopio ottico, i campioni sono stati lucidati ed attaccati chimicamente. Nel corso di questo studio ci siamo avvalsi della lucidatura meccanica che consiste nel far passare le superfici dei campioni sopra dei panni intrisi di una sospensione di polvere di diamante in liquido lubrificante. Dopo questa operazione i provini non mostravano alcuna rigatura.

Per poter evidenziare la zona decarburata si è ricorsi ad attacco chimico. Questa operazione, oltre alle zone povere in carbonio, rende visibile, per mezzo del contrasto

ottico, il bordo dei grani, la presenza di fasi diverse, la precipitazione di determinati costituenti. L'attacco viene eseguito semplicemente immergendo per un certo tempo il campione in una soluzione aggressiva, che varia a seconda del materiale metallico e del costituente strutturale che deve essere messo in evidenza.

Nelle nostre prove sperimentali, al fine di evidenziare la decarburazione superficiale dei campioni, abbiamo ottenuto i migliori risultati usando il Nital al 4%, la cui composizione è: 4% di acido nitrico e 96% di alcol etilico. Tale attacco è stato mantenuto sulla superficie dell'acciaio per tempi variabili tra i 40 e i 60 secondi.

3.4.2 MICROSCOPIA OTTICA

La fase successiva della caratterizzazione metallografica è consistita nell'osservazione diretta dei provini mediante microscopia ottica con microscopio ottico LEITZ METALLOPLAN® e microscopio ottico LEICA DMRE®, entrambi con fotocamera incorporata. Lo schema tipico di un microscopio ottico è rappresentato in *Figura 3.1*.

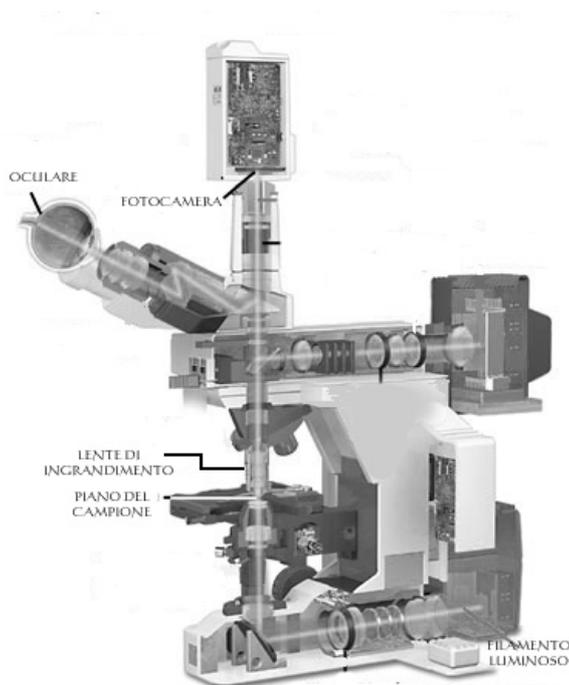


Figura 3.1 Schema tipico di un microscopio ottico

L'osservazione tramite microscopio ottico ha permesso di evidenziare, oltre che la presenza dello strato decarburato, le zone di decarburazione totale e di decarburazione parziale. Le prime, più vicine alla superficie, risultavano essere di struttura completamente ferritica, le seconde mostravano una struttura che, al crescere della profondità, tendeva a divenire uguale a quella austenitica del cuore.

La misura della profondità di decarburazione è stata effettuata, in conformità con la norma UNI 4839-73, con metodo microscopico con lente micrometrica con ingrandimento dell'ordine del 10X. Le immagini acquisite dalla fotocamera sono state rielaborate dal software Image Pro Plus 3.0, attraverso il quale si è potuto esprimere in mm con arrotondamento alla seconda cifra decimale la profondità dello strato decarburato.

Fatto ciò, dopo aver disinglobato e pulito i provini, questi sono stati inviati alla ditta Ferioli & Gianotti dove sono stati sottoposti a trattamento di nitrurazione gassosa.

3.5 PROCESSO DI NITRURAZIONE

Tutti i nostri campioni sono stati sottoposti ad un ciclo di nitrurazione gassosa:

- introduzione in forno e riscaldamento fino a 350°C in aria;
- da 350°C a 400°C in azoto;
- mantenimento a 400°C per 30 minuti in azoto;
- da 400°C a 510°C in azoto;
- mantenimento a 510°C per 72 ore con grado di dissociazione dell'ammoniaca del 25%.

Il loro raffreddamento fino alla temperatura di 100°C è avvenuto in forno con atmosfera di N₂.

Riassumiamo in *Tabella 3.3* i trattamenti subiti dai diversi provini analizzati nel corso di questa tesi:

	TRATTAMENTO DI DECARBURAZIONE	TRATTAMENTO DI NITRURAZIONE
Provino 1	3 ore a 800°C	72 ore a 510°C con grado di dissociazione NH ₃ ≈25%.
Provino 2	4 ore a 800°C	72 ore a 510°C con grado di dissociazione NH ₃ ≈25%.
Provino 3	3 ore a 840°C	72 ore a 510°C con grado di dissociazione NH ₃ ≈25%.
Provino 4	4 ore a 840°C	72 ore a 510°C con grado di dissociazione NH ₃ ≈25%.
Provino 5	3 ore a 900°C	72 ore a 510°C con grado di dissociazione NH ₃ ≈25%.
Provino 6	4 ore a 900°C	72 ore a 510°C con grado di dissociazione NH ₃ ≈25%.
Provino 0	/	72 ore a 510°C con grado di dissociazione NH ₃ ≈25%.

Tabella 3.3 Trattamenti subiti dai campioni.

3.6 CARATTERIZZAZIONE METALLOGRAFICA DELLA ZONA NITRURATA

3.6.1 PREPARAZIONE DEI PROVINI

Come in precedenza fatto, in accordo con la norma UNI 3137-65, sono state eseguite le seguenti operazioni sui provini decarburati e successivamente nitrurati:

- prelevamento;
- inglobamento;
- levigatura;

-lucidatura;

-attacco.

In questo caso l'attacco è stato eseguito con Nital 4 con tempi di immersione dei provini variabili tra i 20 e i 40 secondi e con Murakami (soluzione costituita da 100cc di acqua distillata, 10 cc di ferricianuro di potassio e 10 cc di idrossido di potassio) alla temperatura di ebollizione per tempi di immersione di 15 minuti .

3.6.2 MICROSCOPIA OTTICA

I provini sono stati nuovamente osservati a microscopio ottico e sono state acquisite diverse immagini a ingrandimenti variabili tra i 5X e i 100X.

Dopo questa analisi i provini sono stati nuovamente sgrassati e lucidati secondo la norma UNI 3137-65 in modo da eliminare gli effetti portati dall'attacco chimico.

3.6.3 PROVE DI MICRODUREZZA

Le prove di microdurezza sono state eseguite presso i laboratori del DIMEG al fine di ottenere i valori di durezza superficiale media e i profili di durezza caratteristici di ciascun campione.

Tali prove si sono avvalse dell'utilizzo del microdurometro LEITZ DURIMET® e del metodo di prova Vickers, caratterizzato da un penetratore a forma di piramide retta a base quadrata con angolo fra le facce opposte di $136^{\circ}(\pm 0,5^{\circ})$, come illustrato in *Figura 3.2*.

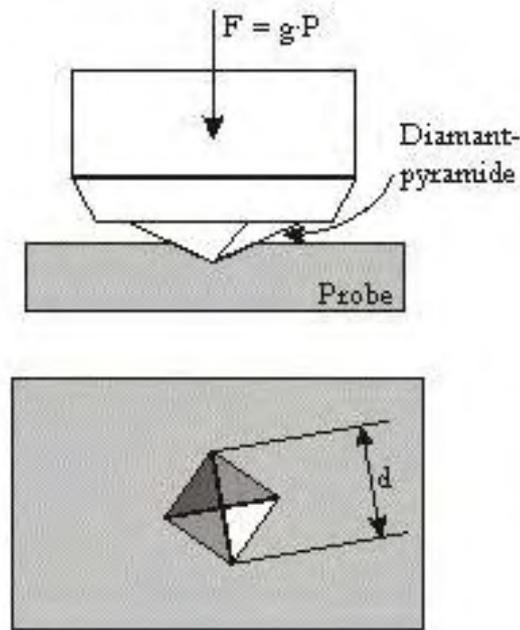


Figura 3.2 Prova di durezza Vickers.

La prova consiste nel comprimere, per un tempo pari a 30 secondi, un penetratore in diamante sulla superficie del metallo, sotto l'azione di una forza nota, che lo spinge in direzione perpendicolare alla superficie di prova. Dopo aver realizzato l'impronta il penetratore viene tolto dalla superficie, viene letto, attraverso una lente ottica, il valore medio delle diagonali dell'impronta e quindi calcolato il valore di durezza.

La durezza Vickers si ottiene applicando la formula:

$$HV = \frac{2 \cdot 0,102 \cdot F \cdot \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} = 0,194 \cdot \frac{F}{d^2}$$

con:

HV = valore della durezza Vickers

F = valore della forza applicata in [N]

d = lunghezza media delle diagonali dell'impronta in [mm]

0,102 = fattore di conversione in [mm²/N]

La durezza superficiale è stata semplicemente ricavata sottoponendo la superficie nitrurata di ciascun campione a diverse misurazioni e calcolando il loro valore medio. In questa fase è stato usato un carico di 500g e si è posta particolare attenzione a non effettuare impronte troppo vicine tra di loro. La norma UNI 1955-75 prevede, infatti, che la distanza tra i bordi di due impronte vicine deve essere inferiore a $2,5d$, essendo d la lunghezza della diagonale dell'impronta, affinché l'incrudimento locale causato dal penetratore non influisca sulla corretta rilevazione di durezza.

I profili di microdurezza sono stati ricavati studiando le sezioni trasversali lucidate dei provini, cioè quelle in cui vi è il passaggio dallo strato nitrurato alla zona non raggiunta dal trattamento termochimico. In questa fase le misurazioni sono state eseguite a distanze tra loro regolari posizionando inizialmente il penetratore a una distanza di circa $10\ \mu\text{m}$ dalla superficie e muovendolo successivamente verso l'interno; si è così ricavato l'andamento della durezza in funzione della profondità. Per i profili di microdurezza abbiamo usato un carico da 200g, ponendo attenzione anche in questo caso che la distanza tra due impronte successive fosse minore di $2,5d$.

Per ogni provino si è inoltre ricavato il valore di profondità efficace, definita secondo norma come la distanza dalla superficie alla quale la durezza è pari alla durezza al cuore più 100 punti Vickers.

3.6.4 MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE (SEM-EDS)

La fase successiva della caratterizzazione metallografica è stata l'osservazione dei provini mediante microscopia elettronica. Questo tipo di analisi consente, oltre che uno studio dei materiali ad ingrandimenti superiori (anche di due ordini di grandezza) rispetto a quelli ottenibili con i microscopi ottici, di poter studiare la morfologia delle superfici dei materiali grazie all'elevata profondità di campo ottenibile. Il principio di funzionamento del SEM può essere così brevemente descritto: un fascio di elettroni ad alta energia viene fatto collimare con la superficie del campione che di conseguenza emette una serie di segnali i quali, opportunamente ricevuti e amplificati, vengono usati per formare immagini e caratterizzare chimicamente gli elementi microstrutturali.

La *Figura 3.3* riporta lo schema tipico di un microscopio elettronico a scansione e i diversi tipi di segnali ottenuti da una zona colpita da un fascio di elettroni primari:

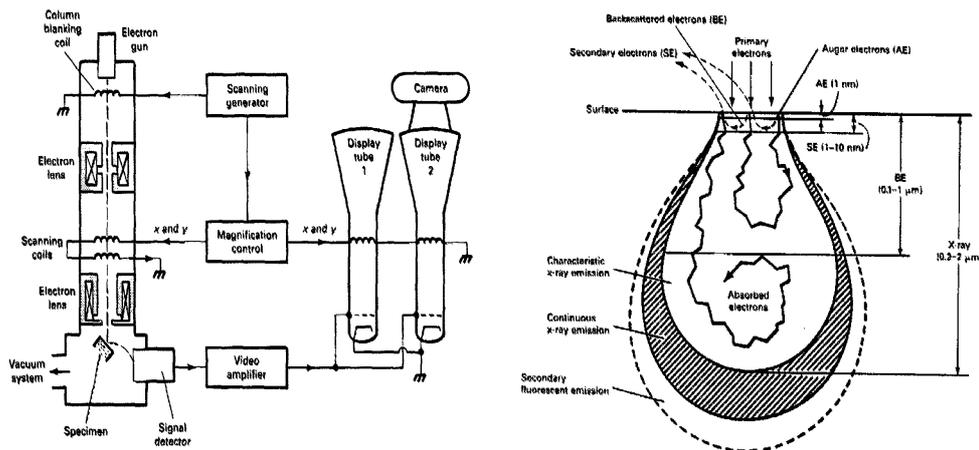


Figura 3.3 Nella figura di destra è riportato lo schema di un tipico microscopio elettronico a scansione, in quella di sinistra i tipi di elettroni e radiazioni che vengono studiati in un'analisi al SEM.

La Tabella 3.4 associa ai segnali le informazioni ottenibili, le risoluzioni e la profondità di analisi:

SEGNALE	INFORMAZIONE RILEVABILE	RISOLUZIONE	PROFONDITA' DELL'INFORMAZIONE
Elettroni secondari	Topografia della superficie, orientazione cristallina	5-20 nm	1-10 nm
Elettroni retrodiffusi (backscattered)	Composizione del materiale, orientazione cristallina	0,1-1 μm	0,1-1 μm dipende dall'energia del fascio primario di elettroni
Raggi-X	Distribuzione degli elementi	1 μm circa	1-10 μm
Catodoluminescenza	Determinazione di fasi non metalliche e semiconduttrici	0,5-10 μm	
Onde termiche	Difetti, cambiamenti di fase	10 μm per materiali metallici	>100 μm

Tabella 3.4 Informazioni associate ai segnali ottenuti da una zona colpita da un fascio di elettroni primari.

Le indagini al SEM sono state effettuate presso i laboratori del DIMEG e si sono avvalse di un microscopio elettronico a scansione LEICA CAMBRIDGE STEREOSCAN 440® con l'ausilio dell'apparecchiatura EDS EDAX S-440.

3.6.5 SPETTROSCOPIA GDOS

Questa tecnica è costituita da un sistema combinato tra due apparati: un apparato Glow Discharge e uno spettrometro ad emissione ottica. L'apparecchiatura per la tecnica GD è costituita da un tubo di vetro, contenente due elettrodi di metallo, alimentato da argon a bassa pressione. Applicando una corrente elettrica di intensità adeguata tra i due elettrodi si viene a formare uno stato di plasma all'interno del tubo che ha come conseguenza l'emissione di un bagliore. Gli elettroni che attraversano il plasma dall'elettrodo negativo a quello positivo collidono con gli atomi di argon di alimentazione in modo del tutto casuale; si generano in questo modo ioni argon positivi. Tali ioni, attratti dal catodo, urtano la sua superficie con un'energia tale da asportare gli atomi presenti in superficie, i quali, dopo essere stati eccitati dalla collisione con elettroni o atomi di argon metastabili, emettono fotoni di lunghezza d'onda caratteristica allo scopo di tornare al loro stato fondamentale. La misura dei segnali emessi alle varie lunghezze d'onda permette di determinare i numeri atomici di ciascun atomo asportato dal catodo e quindi di identificare di che elemento si tratta.

Nella tecnica GDOS il catodo è costituito direttamente dal campione da analizzare mentre un tubo di metallo cavo o un disco metallico forato costituiscono l'anodo.

Attraverso l'analisi GDOS, eseguita presso i laboratori de DIMEG utilizzando il macchinario LECO GDS 750 QDP®, si è determinato l'andamento degli elementi chimici di interesse, in particolare azoto e carbonio, in funzione della profondità.

Capitolo 4 RISULTATI SPERIMENTALI

4.1 MICROSCOPIA OTTICA DELLA ZONA DECARBURATA

Grazie all'osservazione al microscopio ottico è stato possibile acquisire immagini delle superfici decarburate dei nostri provini e misurare, in accordo con la norma UNI4839-73, la profondità di decarburazione totale e parziale.

Ricordiamo che nella zona totalmente decarburata lo strato superficiale risulta essere completamente ferritico, in quella parzialmente decarburata il contenuto di carbonio cresce progressivamente dallo strato superficiale ferritico al cuore avvicinandosi alla composizione di questo asintoticamente. La profondità di decarburazione globale o complessiva è la somma della profondità di decarburazione totale e parziale.

Al fine di permettere un più immediato confronto abbiamo raggruppato i dati accoppiando quelli relativi ai provini sottoposti a trattamento di decarburazione alla stessa temperatura.

Riportiamo nelle *Figure 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.6, 4.6* alcune immagini significative e nelle *Tablelle 4.1, 4.2, 4.3* i valori misurati relativi alle profondità di decarburazione massime, minime e medie.



Figura 4.1 Dettaglio del Provino1, attaccato con Nital 4 e osservato al microscopio ottico (200x).



Figura 4.2 Dettaglio del Provino2, attaccato con Nital 4 e osservato al microscopio ottico (200x).

	PROVINO 1 3h 800°C	PROVINO 2 4h 800°C
Profondità di decarburazione complessiva [μm]	150	290
Profondità media zona totalmente decarburata [μm]	52	85
Profondità minima zona totalmente decarburata [μm]	45	76
Profondità massima zona totalmente decarburata [μm]	60	92
Profondità media zona parzialmente decarburata [μm]	95	207
Profondità minima zona parzialmente decarburata [μm]	90	187
Profondità massima della zona parzialmente decarburata [μm]	106	220

Tabella 4.1 Profondità di decarburazione dei provini 1, 2, 0.



Figura 4.3 Dettaglio del Provino3, attaccato con Nital 4 e osservato al microscopio ottico (200x).

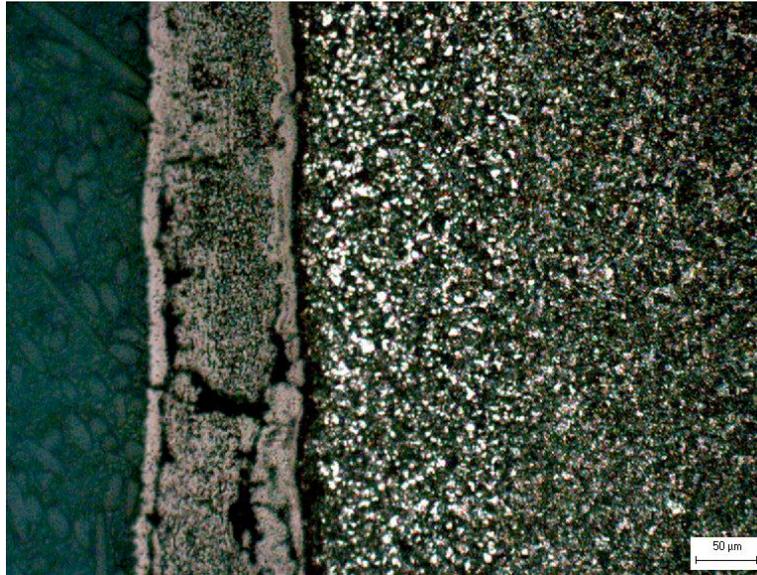


Figura 4.4 Dettaglio del Provino4, attaccato con Nital 4 e osservato al microscopio ottico (200x).

	PROVINO 3 3h 840°C	PROVINO 4 4h 840°C
Profondità di decarburazione complessiva [μm]	300	310
Profondità media zona totalmente decarburata[μm]	91	94
Profondità minima zona totalmente decarburata[μm]	84	82
Profondità massima zona totalmente decarburata[μm]	102	100
Profondità media zona parzialmente decarburata[μm]	210	218
Profondità minima zona parzialmente decarburata[μm]	197	202
Profondità massima della zona parzialmente decarburata [μm]	229	235

Tabella 4.2 Profondità di decarburazione dei provini 3, 4, 0.



Figura 4.5 Dettaglio del Provino5, attaccato con Nital 4 e osservato al microscopio ottico (200x).



Figura 4.6 Dettaglio del Provino6, attaccato con Nital 4 e osservato al microscopio ottico (200x).

	PROVINO 5 3h 900°C	PROVINO 6 4h 900°C
Profondità di decarburazione complessiva [μm]	460	490
Profondità media zona totalmente decarburata [μm]	151	158
Profondità minima zona totalmente decarburata [μm]	137	140
Profondità massima zona totalmente decarburata [μm]	165	167
Profondità media zona parzialmente decarburata [μm]	306	334
Profondità minima zona parzialmente decarburata [μm]	294	316
Profondità massima della zona parzialmente decarburata [μm]	313	350

Tabella 4.3 Profondità di decarburazione dei provini 5, 6, 0.

In accordo con i dati trovati in letteratura, la profondità della zona decarburata cresce all'aumentare del tempo e della temperatura di decarburazione; l'effetto della presenza di tale zona a livello superficiale dopo il trattamento di nitrurazione gassosa verrà esaminato nei paragrafi successivi.

4.2 DUREZZE SUPERFICIALI DOPO NITRURAZIONE

Le durezze superficiali sono state ottenute con il metodo Vickers, applicando un carico di 500 g per un tempo di 30 secondi sulle superfici nitrurate dei campioni.

Ciascun valore è stato ottenuto calcolando il valor medio di dieci misurazioni eseguite casualmente sulla superficie dei provini; pur non essendo previsti dalla norma, sono indicati in *Tabella 4.4* gli intervalli di dispersione di tali misure, calcolati semplicemente come scostamento massimo dal valore medio. I valori medi sono stati approssimati all'intero più vicino.

Riportiamo i risultati ottenuti:

	DUREZZA SUPERFICIALE MEDIA (HV)
Provino 0	841 ± 12
Provino 1	817 ± 10
Provino 2	836 ± 16
Provino 3	810 ± 12
Provino 4	841 ± 12
Provino 5	814 ± 14
Provino 6	817 ± 16

Tabella 4.4 Durezze superficiali medie dei provini analizzati.

Come si può osservare, tutti i provini presentano valori di durezza superficiale vicini tra loro e sempre di molto superiori al valore minimo di 600 HV richiesto dalla norma UNI 5478 per gli acciai da bonifica. Il raggiungimento di tali risultati è dovuto alla notevole durata del processo di nitrurazione (72 ore a 510°C con grado di dissociazione dell'ammoniaca del 25%), che per tale motivo viene comunemente chiamato “processo di nitrurazione dura”.

Sono inoltre rilevabili valori di durezza leggermente più alti nei campioni decarburati per tempi maggiori (*Provino 2, Provino 4, Provino 6*) rispetto a quelli trattati alla stessa temperatura ma per tempi minori (*Provino 1, Provino 3, Provino 5*).

4.3 PROFILI DI MICRODUREZZA DEI PROVINI NITRURATI

In questa analisi è stato usato il metodo Vickers con un carico di 200 g applicato per un tempo di 30 secondi e si sono ricavati i valori medi di durezza in funzione della distanza dalla superficie. La prima impronta è stata effettuata ad una distanza di circa 10 µm dalla coltre bianca e, in base a quanto previsto dalla norma UNI 5478, essa non va presa in esame, essendo ad una distanza troppo ridotta dalla superficie del provino.

Riportiamo comunque, per completezza, tutti i risultati dell'analisi nelle *Tablelle 4.4, 4.5, 4.6*, dove le coppie di provini che hanno subito il trattamento di decarburazione alla stessa temperatura sono confrontate con il *Provino 0*, sottoposto al solo ciclo di nitrurazione gassosa:

PROFONDITA' (µm)	DUREZZA HV		
	Provino 1	Provino 2	Provino 0
10	672±9	720±8	801±6
60	666±7	733±10	753±7
110	666±12	719±13	726±10
160	618±13	701±12	710±12
210	618±15	660±12	666±11
310	549±8	540±9	593±8
410	501±6	503±8	509±8
510	463±11	441±7	457±12
610	435±10	412±8	429±14
710	374±11	371±12	399±9
810	374±9	341±10	362±5
910	362±8	362±8	362±7
1010	367±5	362±8	362±9
1110	362±10	362±9	362±9

Tabella 4.5 Valori medi di durezza in funzione della profondità dei Provini 1, 2, 0.

PROFONDITA' (µm)	DUREZZA HV		
	Provino 3	Provino 4	Provino 0
10	689±6	759±8	801±6
60	726±11	746±6	753±7
110	726±9	720±11	726±10
160	713±13	689±9	710±12
210	677±8	655±7	666±11
310	589±9	593±10	593±8
410	470±11	500±12	509±8
510	420±10	338±9	457±12
610	386±9	394±8	429±14
710	381±12	386±8	399±9
810	358±9	353±10	362±5
910	358±10	362±11	362±7
1010	362±	355±11	362±9
1110	362±	362±8	362±9

Tabella 4.6 Valori medi di durezza in funzione della profondità dei Provini 3, 4, 0.

PROFONDITA'	DUREZZA HV		
	Provino 5	Provino 6	Provino 0
(μm)			
10	739 \pm 9	720 \pm 5	801 \pm 6
60	746 \pm 11	733 \pm 7	753 \pm 7
110	726 \pm 7	695 \pm 8	726 \pm 10
160	683 \pm 12	672 \pm 11	710 \pm 12
210	652 \pm 7	613 \pm 10	666 \pm 11
310	593 \pm 8	589 \pm 7	593 \pm 8
410	464 \pm 5	457 \pm 8	509 \pm 8
510	412 \pm 9	386 \pm 5	457 \pm 12
610	381 \pm 7	371 \pm 8	429 \pm 14
710	369 \pm 12	362 \pm 11	399 \pm 9
810	351 \pm 11	341 \pm 9	362 \pm 5
910	351 \pm 9	351 \pm 10	362 \pm 7
1010	362 \pm 10	362 \pm 9	362 \pm 9
1110	362 \pm 10	362 \pm 11	362 \pm 9

Tabella 4.7 Valori medi di durezza in funzione della profondità dei Provini 5, 2, 0.

Le prove condotte a profondità crescente evidenziano come da una certa distanza in poi dalla superficie i valori di durezza diventino costanti e pari a 362 HV; tale valore rappresenta la durezza del cuore del materiale e, in accordo con la norma UNI 5478, risulta essere maggiore dei 270 HV minimi previsti per un acciaio da bonifica.

Sono ora riportati nelle *Figure 4.7,4.8,4.9* i profili di durezza dei provini analizzati:

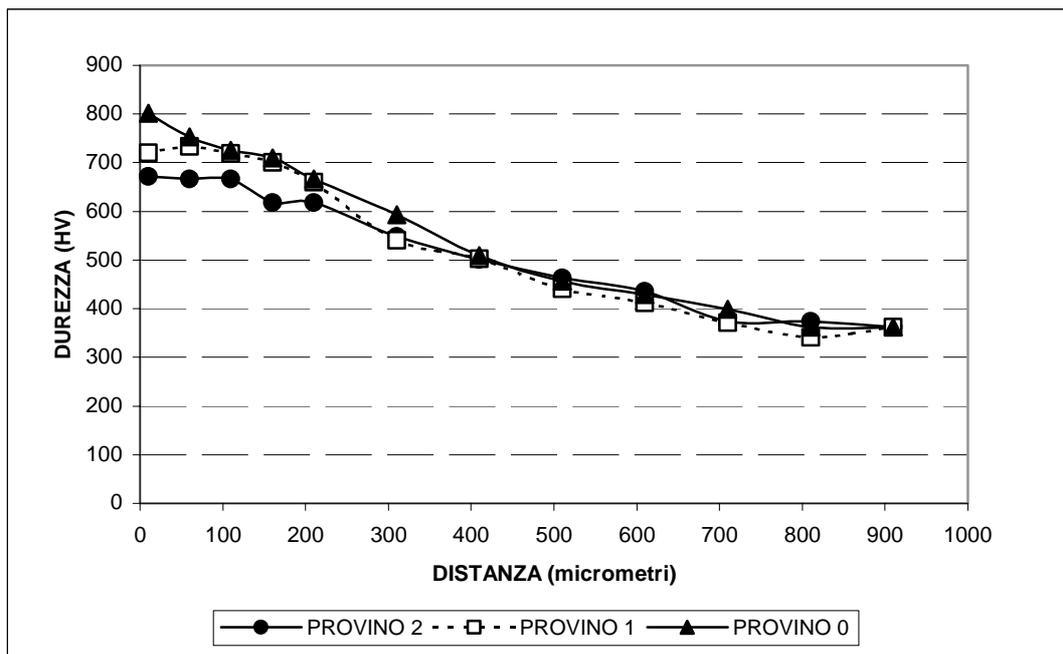


Figura 4.7 Profili di durezza dei provini 0, 1, 2.

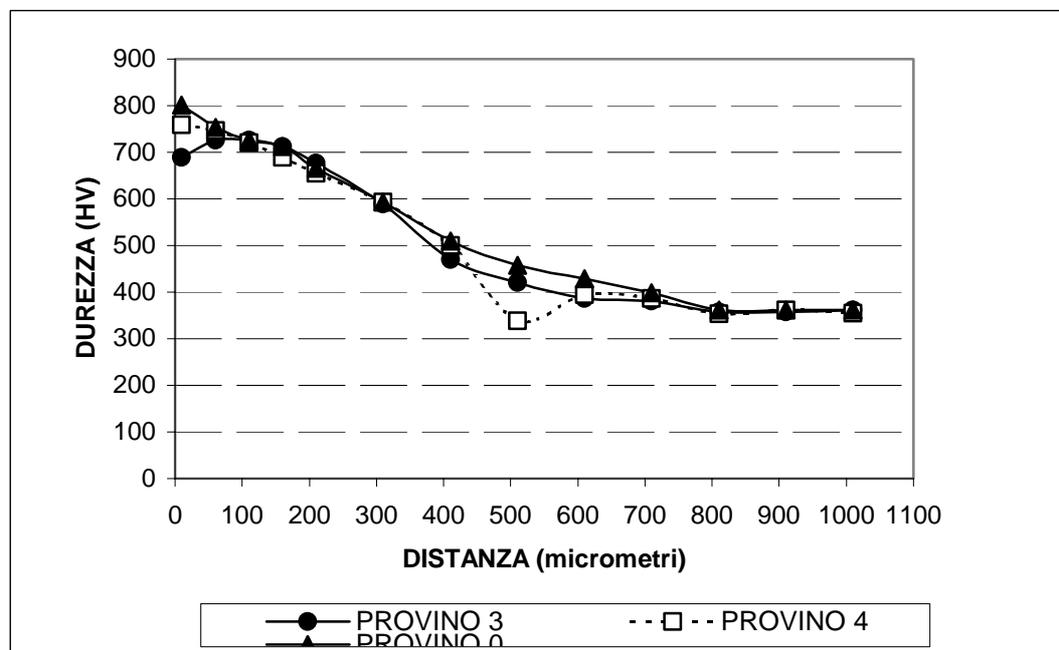


Figura 4.8 Profili di durezza dei provini 0,3,4.

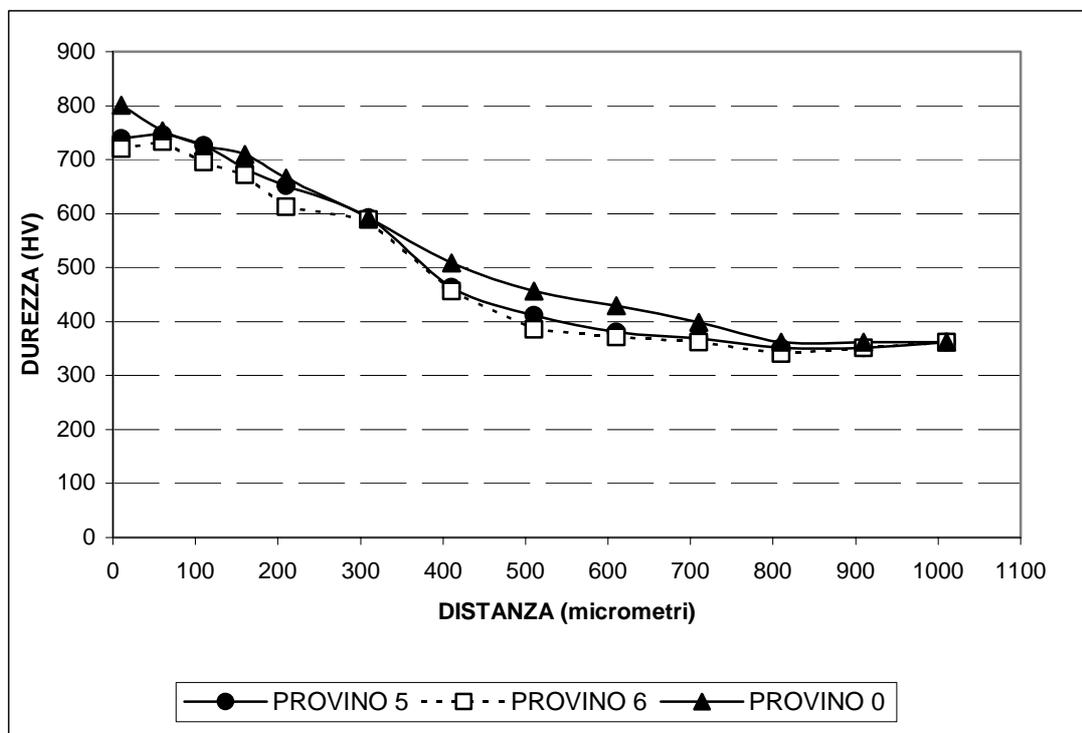


Figura 4.9 Profili di durezza dei provini 0, 5, 6.

L'analisi dei profili di durezza consente di affermare che tutti i campioni analizzati presentano un andamento della durezza tipico degli acciai nitrurati, caratterizzato dalla diminuzione della durezza stessa, all'aumentare della profondità di strato.

Come appare evidente dall'andamento dei grafici sopra riportati, i provini precedentemente decarburati si mantengono, a quasi tutte le profondità, su valori di durezza più bassi rispetto al provino che ha subito il solo trattamento di nitrurazione gassosa. Ciò è dovuto alla perdita superficiale di carbonio che rende lo strato superficiale più tenero e più debole [2] e determina la diminuzione di quelle precipitazioni di carburi che, insieme ad altri composti, favoriscono l'indurimento superficiale [7].

Per ogni campione è inoltre calcolabile la profondità di nitrurazione totale, definita come la distanza dalla superficie esterna dello strato nitrurato dal punto in cui la durezza è quella del cuore del pezzo, che si attesta intorno agli 800 μm per tutti i provini e la profondità efficace, definita come la distanza dalla superficie alla quale la durezza è pari alla durezza al cuore più 100 punti Vickers.

La *Tabella 4.8* riporta le profondità efficaci estrapolate:

	PROFONDITA' EFFICACE (μm)
<i>Provino 0</i>	481
<i>Provino 1</i>	476
<i>Provino 2</i>	470
<i>Provino 3</i>	444
<i>Provino 4</i>	415
<i>Provino 5</i>	436
<i>Provino 6</i>	388

Tabella 4.8 Valori di profondità efficace dei provini analizzati.

Tutti i provini analizzati presentano, in accordo con le norme UNI 5478 e UNI 10931, una profondità efficace maggiore di 100 μm .

4.4 MICROSCOPIA OTTICA ED ELETTRONICA DEI PROVINI NITRURATI

L'osservazione attraverso microscopio ottico ed elettronico a scansione ha permesso di caratterizzare la zona nitrurata, evidenziandone le caratteristiche della coltre bianca, la presenza di nitrucci, la dimensione e l'aspetto dei grani. Inoltre con essa si è potuto eseguire un confronto tra i provini decarburati e il *Provino 0*, osservando le differenze strutturali e le diverse modalità di penetrazione dell'azoto.

Come descritto nel capitolo 3, nell'analisi al microscopio ottico i provini sono stati attaccati con Nital 4 e Murakami. Il primo, che aiuta ad evidenziare la struttura, la

coltre bianca e i bordi grano, è stato usato su tutti i provini; il secondo, che mette in evidenza i carburi, è stato usato nei *Provini 0, 4, 6*.

A microscopio elettronico sono stati osservati i *Provini 0, 1, 3, 5, 6*; in questa fase l'indagine con elettroni retrodiffusi è stata eseguita su zone lucidate e non attaccate, quella a elettroni secondari su zone attaccate con Nital 4 per tempi di immersione di 40 secondi.

Si riportano di seguito alcune immagini significative per ciascun campione. In questa fase si è ritenuto opportuno iniziare la nostra analisi dal *Provino 0*, per poi continuarla riportando i risultati ottenuti dai provini decarburati.



Figura 4.10 Particolare del Provino 0 attaccato con Nital 4 osservato al microscopio ottico a 500x.

Come appare evidente dalla *figura 4.10*, il *Provino 0* presenta la tipica struttura di un acciaio da bonifica nitruato. Risulta ben visibile a livello superficiale la coltre bianca dello spessore di circa 10-15 μm, al di sotto della quale è presente la zona di diffusione,

caratterizzata da carburi e nitruri stabili, questi ultimi formatisi dalla reazione tra azoto e gli elementi in lega, quali cromo e molibdeno [1].

Dalla letteratura è noto che lo spessore della coltre bianca dipende, oltre che dal grado di dissociazione dell'ammoniaca [7], anche dai trattamenti preliminari subiti [3] e dalla durata del trattamento di nitrurazione; nel nostro caso, trattandosi di un acciaio bonificato e considerando la notevole durata del trattamento di nitrurazione, la coltre bianca risulta essere di spessore non trascurabile .



Figura 4.11 Particolare del Provino 0 attaccato con Murakami osservato al microscopio ottico a 500x.

In *Figura 4.11* è riportato un particolare del *Provino 0* nel quale, attraverso l'attacco con Murakami, sono stati messi in evidenza i carburi presenti. Questi appaiono omogeneamente distribuiti a bordo grano e si presentano, come si vede in *Figura 4.12*, nella sola zona di diffusione dell'azoto, ovvero al massimo nei primi 1000 μm di profondità.



Figura 4.12 Particolare del Provino 0 attaccato con Murakami osservato al microscopio ottico a 200x.

Le immagini ottenute dall'analisi al SEM si differenziano a seconda del tipo di elettroni emessi durante l'osservazione. Usando l'indagine a elettroni secondari, è possibile ottenere una elevata risoluzione spaziale in quanto si mettono in evidenza zone più chiare e zone più scure. Le prime corrispondono alle aree in rilievo e meno interessate all'attacco chimico, le seconde a quelle più scavate e che hanno risentito maggiormente dell'attacco [10].

Diversamente, l'indagine mediante emissione di elettroni retrodiffusi, riduce notevolmente la risoluzione spaziale, ma permette una migliore distinzione fra zone a composizione diversa. Con questa tecnica si ottengono, infatti, immagini caratterizzate da una colorazione più scura laddove sono presenti elementi leggeri, come azoto o ossigeno [10].

Osservando la *Figura 4.13*, dove è riportata un'immagine ottenuta al SEM mediante elettroni secondari, si distinguono chiaramente la coltre bianca, che risulta regolare e compatta e, al di sotto di essa, la zona di diffusione, ove filamenti di nitruri si estendono verso l'interno.

La *Figura 4.14* è stata ottenuta mediante indagine a elettroni retrodiffusi utilizzando lo stesso ingrandimento di *Figura 4.13*; in essa la coltre bianca risulta essere di colorazione non regolare, e si possono chiaramente distinguere zone più chiare e zone più scure. Dai dati ricavati in letteratura [1] la coltre bianca è un composto dalle due distinte fasi ϵ e γ' ; la prima, caratterizzata da un tenore di azoto maggiore, assume colorazione più scura mentre la seconda, che contiene percentuali di azoto più basse, assume una colorazione più chiara. Osservando la *Figura 4.14*, si nota che la concentrazione di azoto all'interno della coltre bianca diminuisce gradualmente spostandosi verso la sua zona più interna; tale caratteristica è rilevabile anche dai profili GDOS riportati nel paragrafo successivo (*Figura 4.34*). Al di sotto dello strato dei composti la penetrazione dell'azoto è caratterizzata dalla presenza di filamenti grigiastri che si protendono verso l'interno; essi devono essere intesi come nitruri a bordo grano.

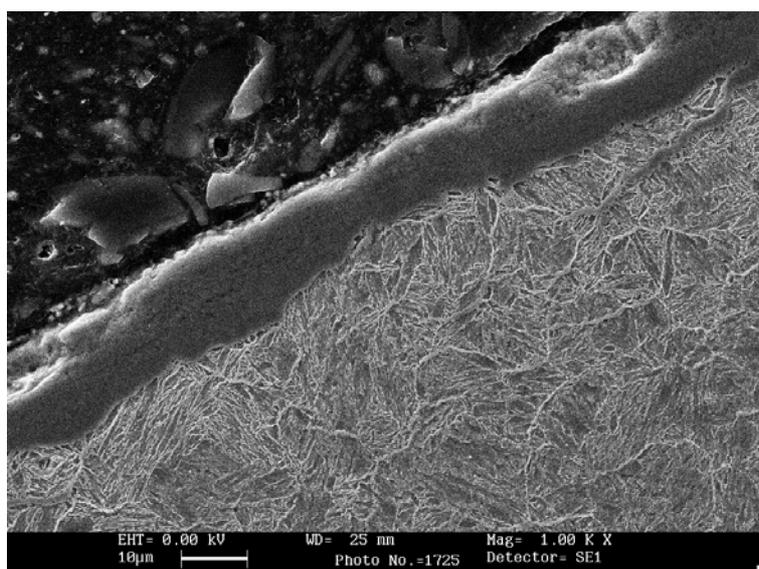


Figura 4.13 Particolare del Provino 0 attaccato con Nital 4 osservato al microscopio elettronico con elettroni secondari a 1000x.

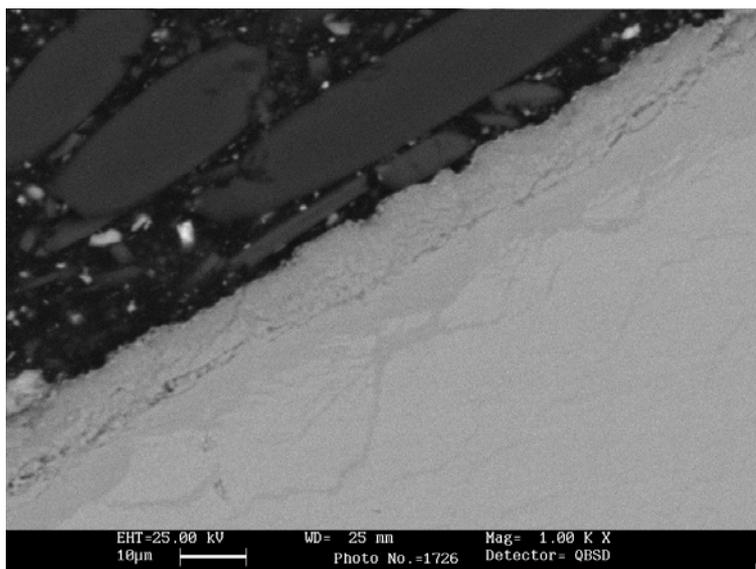


Figura 4.14 Particolare del Provino 0 non attaccato osservato al microscopio elettronico con elettroni retrodiffusi a 1000x.

Al fine di permettere un più immediato confronto tra il *Provino 0* e gli altri sei analizzati, riportiamo di seguito i risultati acquisiti accoppiando quelli relativi ai provini sottoposti a trattamento di decarburazione alla stessa temperatura, in quanto non si sono notate grosse differenze tra i campioni decarburati alla stessa temperatura, seppur per tempi diversi.

Nelle *Figure 4.15 e 4.16*, entrambe ottenute con lo stesso ingrandimento e attaccate con Nital 4, si osserva che la struttura dello strato superficiale e le caratteristiche della coltre bianca sono molto simili nei *Provini 1 e 2*. Differentemente dal *Provino 0* (vedi *Figura 4.10*), al di sotto della coltre bianca sono meno visibili le ramificazioni che corrispondono a nitruri precipitati a bordo grano; essi, come si vede in *Figura 4.18*, sono comunque presenti ed evidenziabili attraverso indagine ad elettroni retrodiffusi. Ciò è dovuto al fatto che l'impoverimento superficiale di carbonio porta alla diminuzione delle precipitazioni di nitruri [7].

Data la presenza ridotta di nitruri precipitati a bordo grano al di sotto dello strato dei composti si deduce che, nei provini decarburati a 800° C, l'indurimento superficiale è soprattutto conseguenza dell'azoto diffuso interstizialmente [11].



Figura 4.15 Particolare del Provino 1 attaccato con Nital 4 osservato al microscopio ottico a 500x.



Figura 4.16 Particolare del Provino 2 attaccato con Nital 4 osservato al microscopio ottico a 500x.

Osservando le *Figure 4.17 e 4.18* possiamo trarre alcune considerazioni per quel che riguarda la coltre bianca: il suo spessore, anche per i provini decarburati a 800°C , risulta essere di circa $10\text{-}15\ \mu\text{m}$, il suo aspetto è leggermente più irregolare e frastagliato rispetto a quanto osservato in precedenza nel *Provino 0*; vi è inoltre la presenza, in accordo con quanto riportato in letteratura [1,8], di porosità in corrispondenza alla sua zona più esterna. Essa anche in questo caso risulta essere di colorazione non uniforme in quanto la concentrazione di azoto al suo interno diminuisce gradualmente spostandosi verso la sua zona più interna; tale caratteristica è rilevabile anche dai profili GDOS riportati nel paragrafo successivo (*Figura 4.35*).

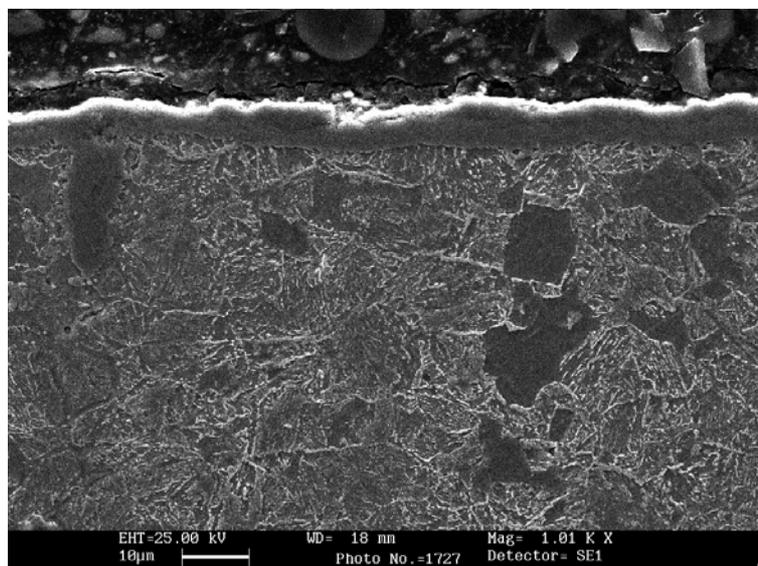


Figura 4.17 Particolare del Provino 1 attaccato con Nital 4 osservato al microscopio elettronico con elettroni secondari a 1000x.

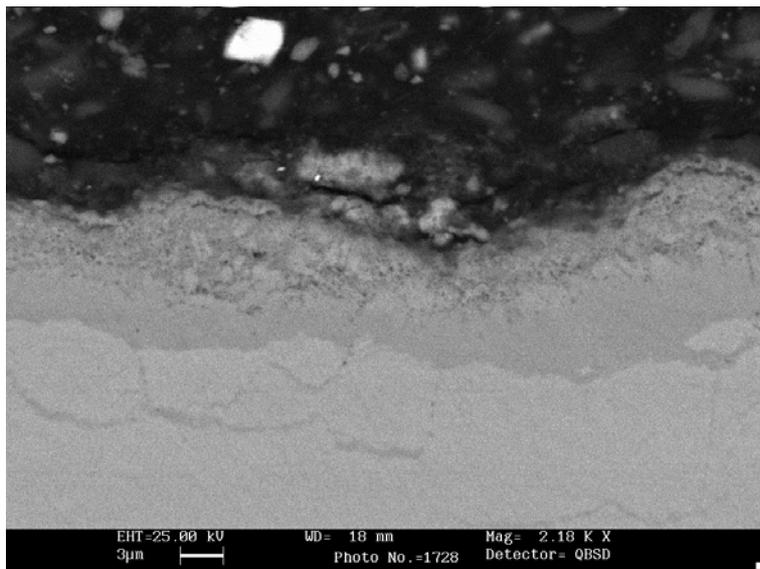


Figura 4.18 Particolare del Provino 1 non attaccato osservato al microscopio elettronico con elettroni retrodiffusi a 2200x.

Per quanto riguarda l'analisi superficiale dei *Provini 3 e 4* si possono sostanzialmente ripetere le conclusioni tratte per i provini 1 e 2. Anche in questo caso non si notano particolari differenze tra la struttura e le caratteristiche della coltre bianca dei due campioni (*Figure 4.19, 4.20 e 4.22*).

A causa dell'impoverimento superficiale di carbonio, i nitruri, al di sotto dello strato dei composti, sono presenti in quantità ridotta rispetto al *Provino 0*; essi sono visibili in prossimità dei bordi grano nelle immagini dei provini lucidati, ottenute al SEM mediante indagine a elettroni retrodiffusi (*Figura 4.23*).

Anche nei provini decarburati a 840°C l'indurimento superficiale è sì conseguenza dei nitruri precipitati a bordo grano ma soprattutto dell'azoto diffuso interstizialmente [11].

In *Figura 4.21* è riportato un particolare del *Provino 4* nel quale, attraverso l'attacco con Murakami, sono stati messi in evidenza i carburi presenti. Questi appaiono omogeneamente distribuiti a bordo grano ma in quantità leggermente inferiore rispetto a quanto osservato nel *Provino 0*; ciò è conseguenza dall'impoverimento superficiale di carbonio portato dal trattamento di decarburazione [11].



Figura 4.19 Particolare del Provino 3 attaccato con Nital 4 osservato al microscopio ottico a 500x.

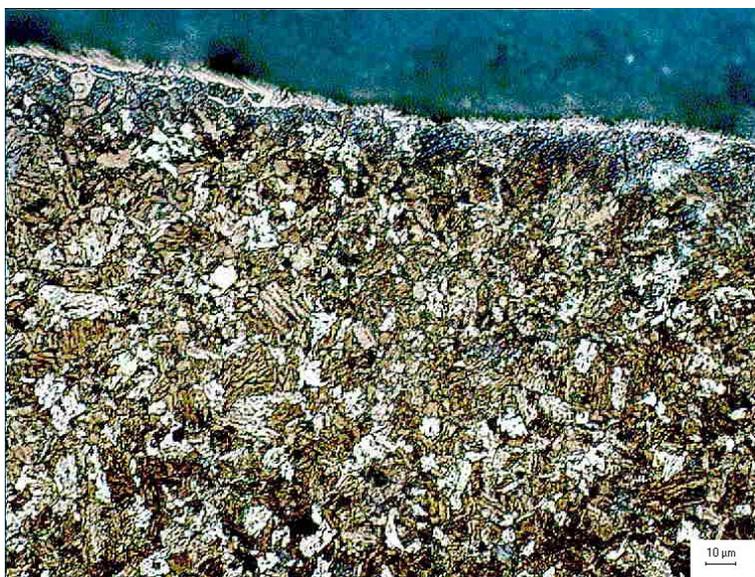


Figura 4.20 Particolare del Provino 4 attaccato con Nital 4 osservato al microscopio ottico a 500x.



Figura 4.21 Particolare del Provino 4 attaccato con Murakami osservato al microscopio ottico a 500x.

In *Figura 4.23* la coltre bianca appare ancora una volta di aspetto irregolare e frastagliato mentre il suo spessore si avvicina ai 10 µm. Essa presenta inoltre zone porose a livello superficiale, dove sembra pure che si siano verificati distaccamenti di porzioni della coltre stessa. Quest'ultimo fenomeno risulta essere in accordo con i dati riportati in letteratura [7]. L'osservazione di *Figura 4.23* mette in luce la differente colorazione della coltre stessa dovuta alla diminuzione graduale della concentrazione di azoto nella zona più interna; tale caratteristica è rilevabile anche dai profili GDOS riportati nel paragrafo successivo (*Figura 4.32*).

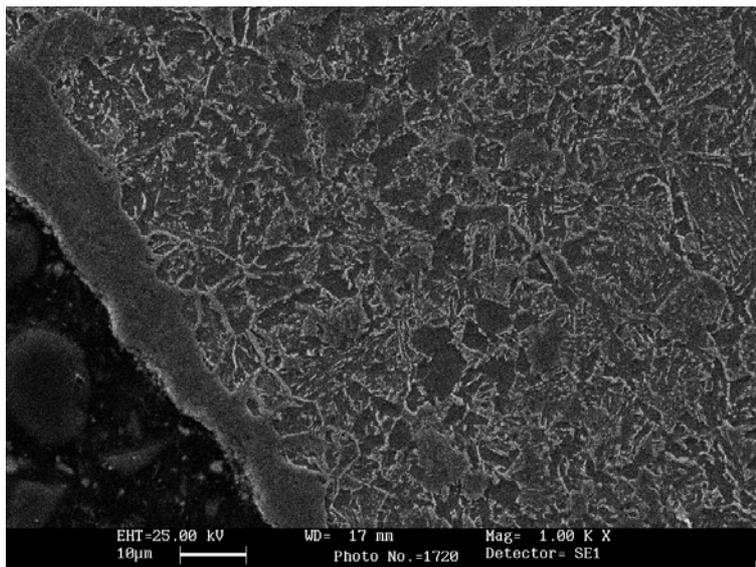


Figura 4.22 Particolare del Provino3 attaccato con Nital 4 osservato al microscopio elettronico con elettroni secondari a 1000x.

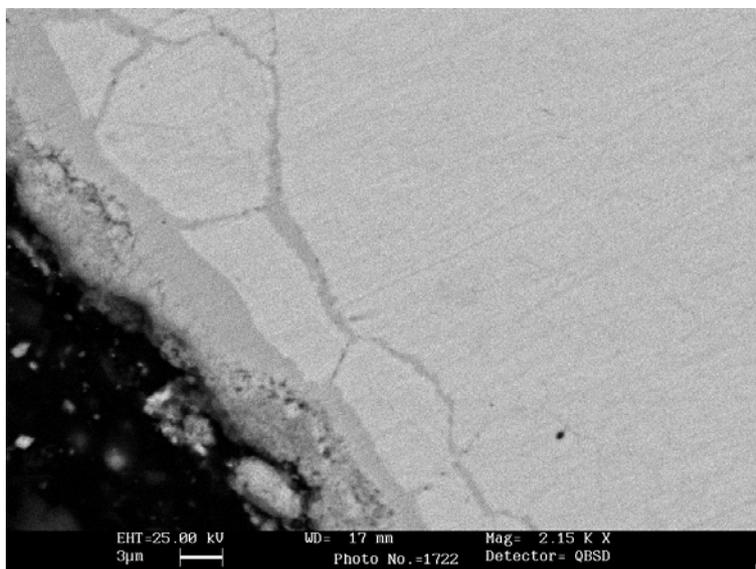


Figura 4.23 Particolare del Provino3 non attaccato osservato al microscopio elettronico con elettroni retrodiffusi a 2150x.

Risultati più interessanti per quel che concerne l'influenza del trattamento di decarburazione sulla successiva nitrurazione si sono ottenuti dall'analisi microscopica dei *Provini 5 e 6*, ovvero quelli decarburati a 900°C per tre e quattro ore. La decarburazione superficiale a tale temperatura, al di sopra di Ac3 nel diagramma ferro-carbonio, ha portato, oltre che alla formazione di una struttura quasi completamente ferritica, ad un marcato ingrossamento dei grani di ferrite (*Figure 4.24, 4.25, 4.26, 4.27, 4.29 e 4.30*). Ciò risulta essere in accordo con quanto trovato in letteratura :” ...dopo la decarburazione più o meno totale delle zone superficiali...la fase ferritica che si separerà dall'austenite durante il raffreddamento sarà costituita da grani ferritici di grosse dimensioni” [7]. La grossolanità del grano ferritico porta, durante il trattamento di nitrurazione, all'aumento della velocità di diffusione dell'azoto al contorno del grano e a forti differenze nel tenore di azoto tra le zone all'interfaccia e l'interno dei grani stessi [7]. Osservando le immagini ottenute al microscopio elettronico si nota, infatti, la ridotta presenza di nitruri in prossimità dei bordi grano (*Figure 4.31 e 4.32*).

L'indurimento superficiale, rilevato dalle prove di microdurezza dei *Provini 5 e 6*, è dunque dovuto, sì ai nitruri precipitati a bordo grano, ma soprattutto all'azoto diffuso interstizialmente [11].

In *Figura 4.28* è riportato un particolare del *Provino 6* nel quale, attraverso l'attacco con Murakami, sono stati messi in evidenza i carburi presenti. Questi appaiono distribuiti a bordo grano in quantità decisamente minore, soprattutto nell'immediata vicinanza della coltre bianca, rispetto a quanto osservato nel *Provino 0*. Ciò è conseguenza dall'impovertimento superficiale di carbonio portato dal trattamento di decarburazione [11].



Figura 4.24 Particolare del Provino 5 attaccato con Nital 4 osservato al microscopio ottico a 500x.

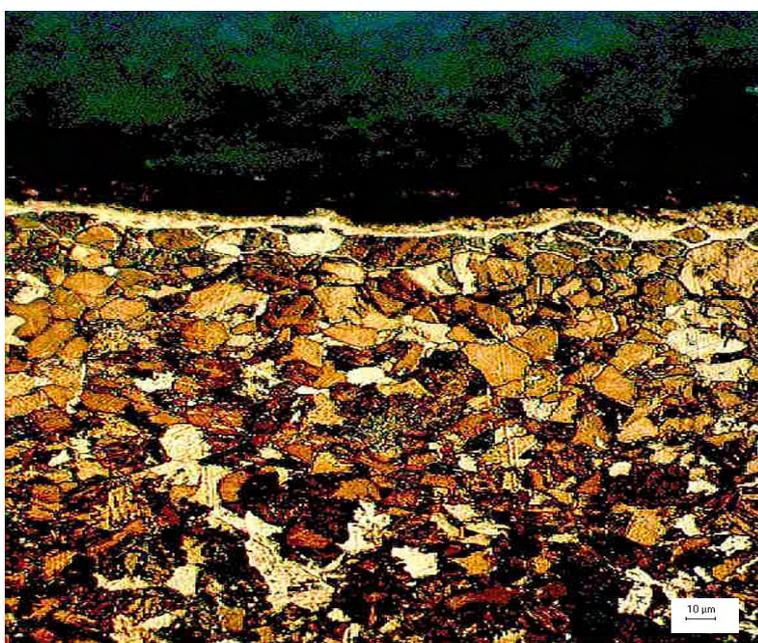


Figura 4.25 Particolare del Provino 6 attaccato con Nital 4 osservato al microscopio ottico a 500x.

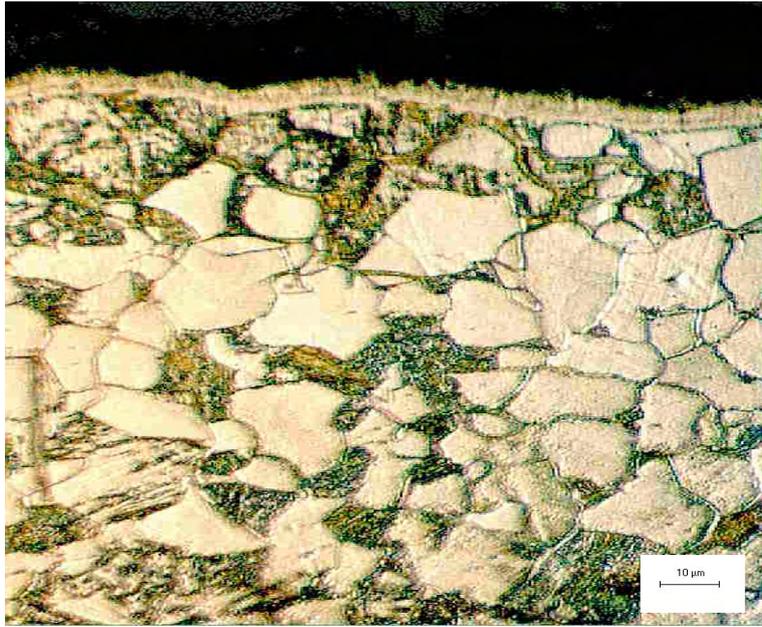


Figura 4.26 Particolare del Provino 5 attaccato con Nital 4 osservato al microscopio ottico a 1000x.



Figura 4.27 Particolare del Provino 6 attaccato con Nital 4 osservato al microscopio ottico a 1000x.

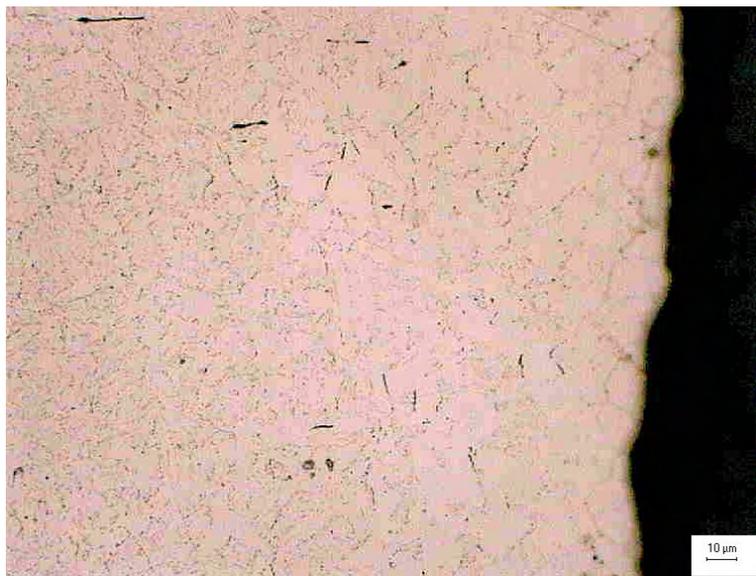


Figura 4.28 Particolare del Provino 6 attaccato con Murakami osservato al microscopio ottico a 500x.

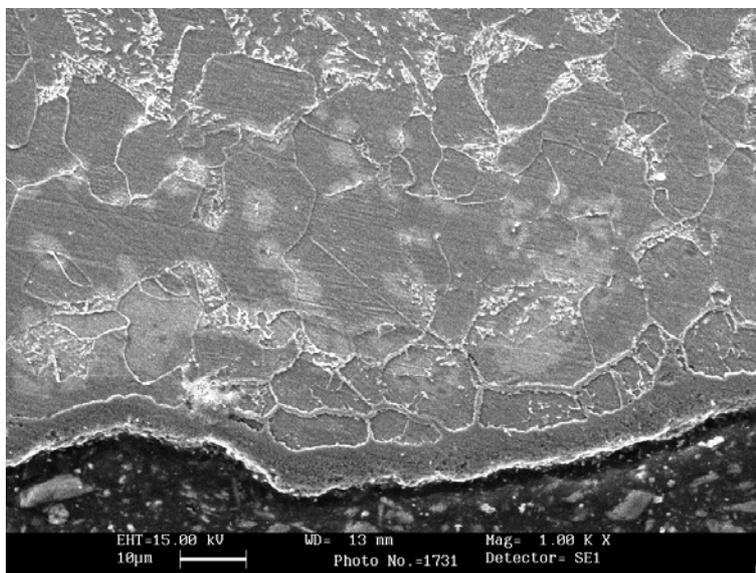


Figura 4.29 Particolare del Provino5 attaccato con Nital 4 osservato al microscopio elettronico con elettroni secondari a 1000x.

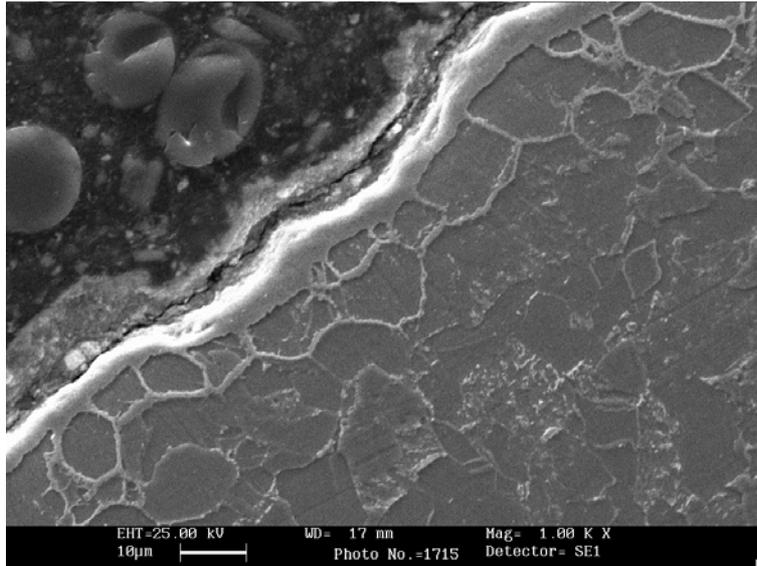


Figura 4.30 Particolare del Provino6 attaccato con Nital 4 osservato al microscopio elettronico con elettroni secondari a 1000x.

Nelle *Figure 4.31* e *4.32* la coltre bianca appare ancora una volta di aspetto irregolare e frastagliato mentre il suo spessore si avvicina ai 10 µm. In accordo con i dati riportati in letteratura [7], essa presenta zone porose a livello superficiale, dove sembra pure che si siano verificati distaccamenti di porzioni della coltre stessa. Anche in questo caso vi è una differente colorazione della coltre stessa, dovuta alla diminuzione graduale della concentrazione di azoto nella zona più interna; tale caratteristica è rilevabile anche dai profili GDOS riportati nel paragrafo successivo (*Figura 4.37*).

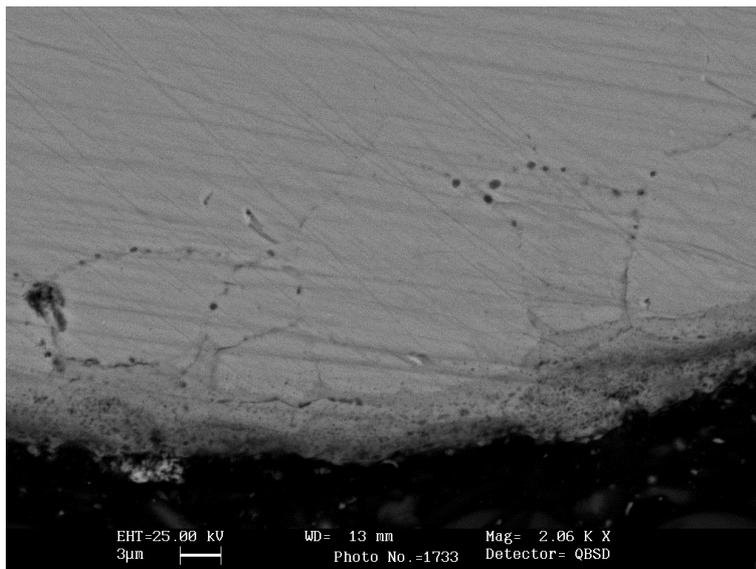


Figura 4.31 Particolare del Provino5 non attaccato osservato al microscopio elettronico con elettroni retrodiffusi a 2200x.

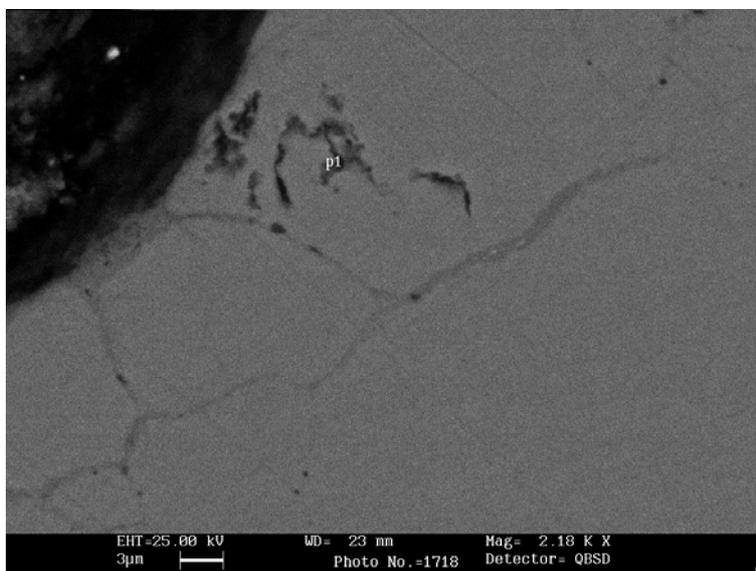


Figura 4.32 Particolare del Provino6 non attaccato osservato al microscopio elettronico con elettroni retrodiffusi a 2200x.

Dalle immagini ottenute mediante indagine a elettroni retrodiffusi (*Figure 4.31 e 4.32*) si nota, in prossimità dei bordi grano, la presenza di ossidi intercrystallini, caratterizzati da macchie e punti di colorazione vicina al nero. Attraverso un'analisi EDS, si è potuto evidenziare la loro differente composizione chimica (linea tratteggiata di *Figura 4.33*) rispetto alla zona non ossidata più vicina (linea continua di *Figura 4.33*). Osservando il diverso andamento dei due grafici essi risultano essere ossidi di manganese, silicio e rame; il picco dell'oro, dovuto alla deposizione superficiale di tale elemento allo scopo di permettere l'analisi al SEM, nasconde il picco del silicio ad esso attiguo.

La formazione di tali ossidi nei *Provini 5 e 6* è dovuta al trattamento di decarburazione che ha comportato la diffusione di ioni ossigeno dalla superficie verso l'interno [1]; essi sono molto probabilmente presenti anche negli altri provini decarburati ma la loro dimensione è così piccola da non poter essere rilevata nel corso delle indagini da noi effettuate.

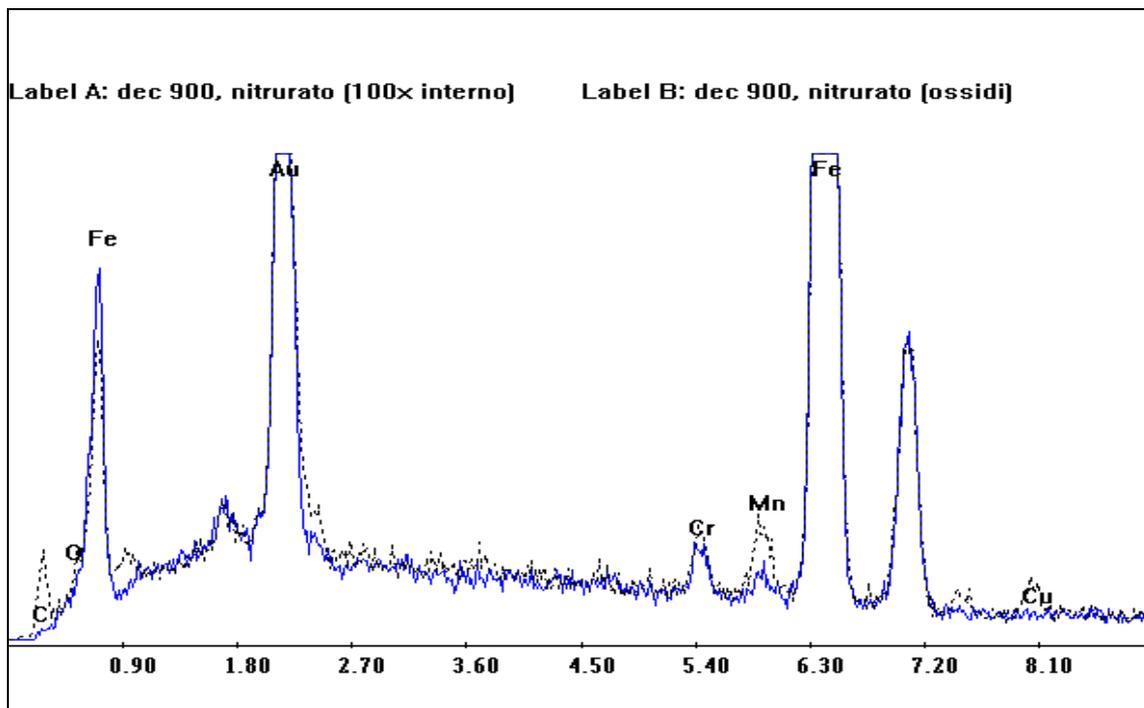


Figura 4.33 Analisi EDS degli ossidi presenti nel *Provino 6* in prossimità del punto *p1* di *Figura 4.29*.

4.5 ANALISI SPETTROSCOPICA AD EMISSIONE OTTICA (GDOS)

L'analisi spettroscopica ad emissione ottica, come descritto nel capitolo 3, rappresenta una tecnica accurata e rapida per risalire alla composizione chimica di una superficie e dello strato di materiale immediatamente sottostante.

Nel nostro caso, lo spessore indagato varia, a seconda dei provini analizzati, tra un minimo di 45 μm e un massimo di quasi 70 μm ; la risoluzione del sistema non permette infatti di indagare per profondità maggiori. Abbiamo sottoposto ad analisi GDOS, oltre al *Provino 0*, un campione decarburato a 800°C (*Provino 1*), uno a 840° C (*Provino 3*), uno a 900°C (*Provino 6*).

Il sistema GDOS è stato utilizzato per ricavare il contenuto percentuale in azoto, carbonio, cromo, silicio e molibdeno in funzione della profondità; è consigliabile escludere da ogni considerazione il picco iniziale, la cui scarsa attendibilità è legata all'instabilità del sistema GD nei primi istanti di funzionamento.

Nelle *Figure 4.34, 4.35, 4.36, 4.37* sono rappresentati gli andamenti di azoto e di carbonio relativi ai provini analizzati espressi come percentuali di peso in funzione della profondità di strato.

L'analisi del *Provino 0* rivela che a livello superficiale, nella zona della coltre bianca, il carbonio risulta essere assente; a circa 10 μm dalla superficie, il suo tenore cresce e si porta asintoticamente a valori vicini allo 0,4%. Questo andamento viene giustificato dalla leggera decarburazione a livello superficiale che avviene durante il processo di nitrurazione [12, 14].

I *Provini 1,3 e 6*, come si poteva intuire, presentano a livello superficiale percentuali di carbonio che diminuiscono al crescere della temperatura di decarburazione; nel *Provino 6* esso risulta essere completamente assente nei primi 50 μm .

L'andamento dell'azoto è quello caratteristico dei pezzi nitrurati: la sua concentrazione risulta essere elevata nelle zone superficiali per poi decrescere lentamente negli strati più interni.

Come appare evidente dai grafici sottostanti, il tenore di azoto nel *Provino 0* tra i 20 e i 45 μm di profondità si mantiene su valori di percentuale in peso minori rispetto a quello dei provini precedentemente decarburati, dove cresce al crescere della temperatura di

decarburazione. Nel *Provino 6* esso si assesta su valori intorno all'1,4 %, ben un punto percentuale in più rispetto a quanto trovato nel provino solo nitrurato. Ciò risulta essere in accordo con i dati trovati in letteratura: l'impoverimento superficiale di carbonio porta all'aumento della velocità di diffusione di azoto al contorno del grano, dove tende a formare grossi nitruri aghiformi a reticolo cubico a facce centrate [7,12].

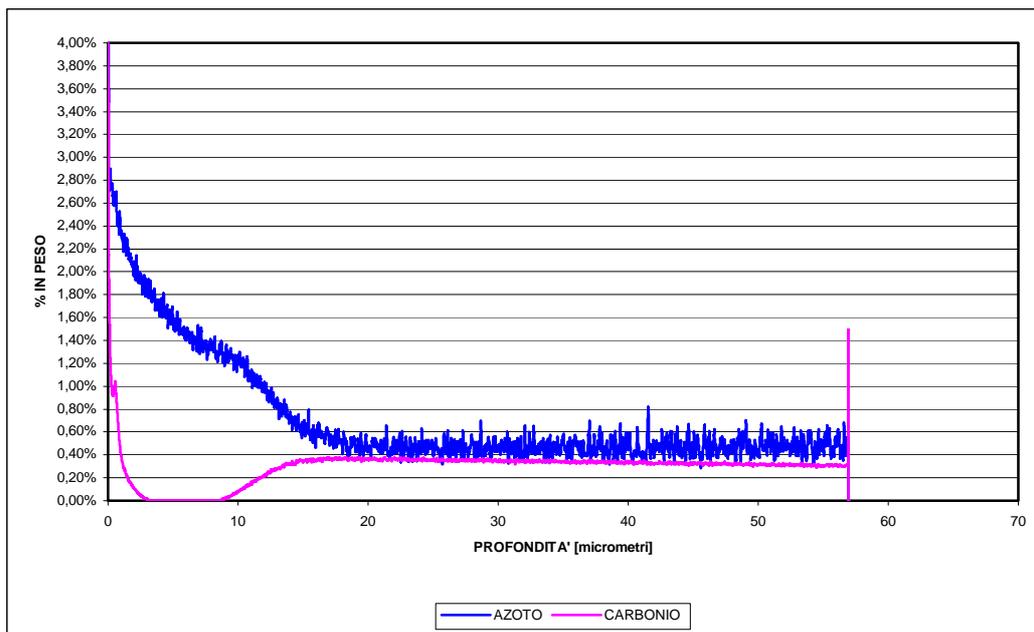


Figura 4.34 Profilo GDOS relativo al carbonio e all'azoto del Provino 0.

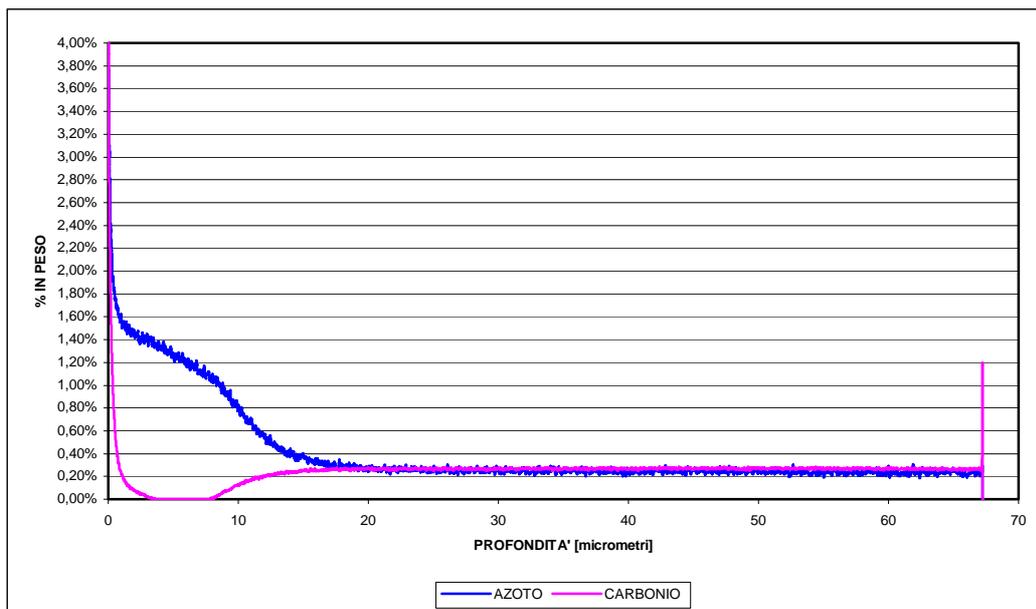


Figura 4.35 Profilo GDOS relativo al carbonio e all'azoto del Provino 1.

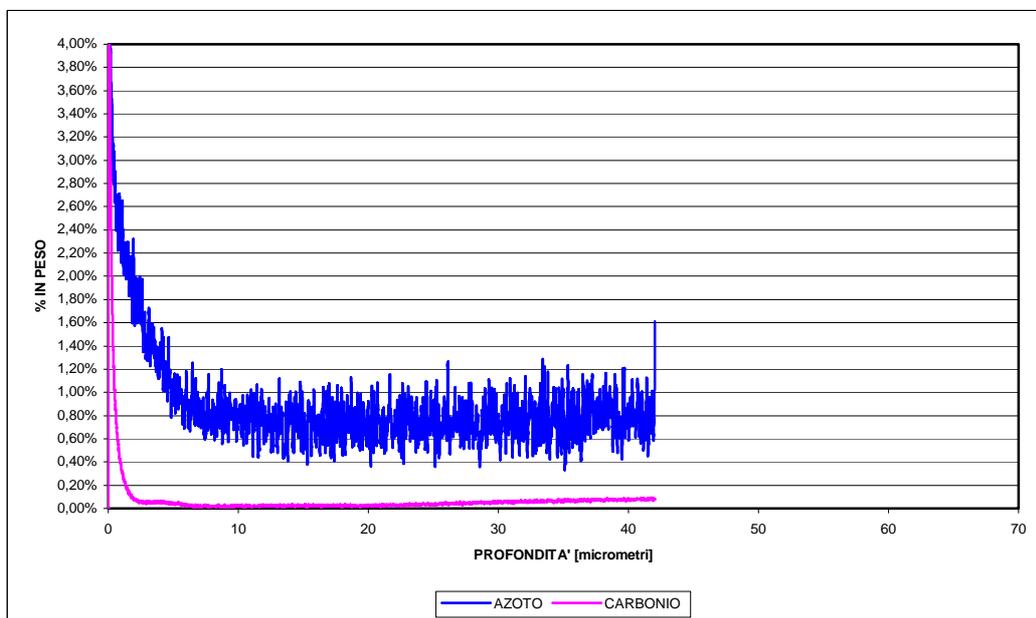


Figura 4.36 Profilo GDOS relativo al carbonio e all'azoto del Provino 3.

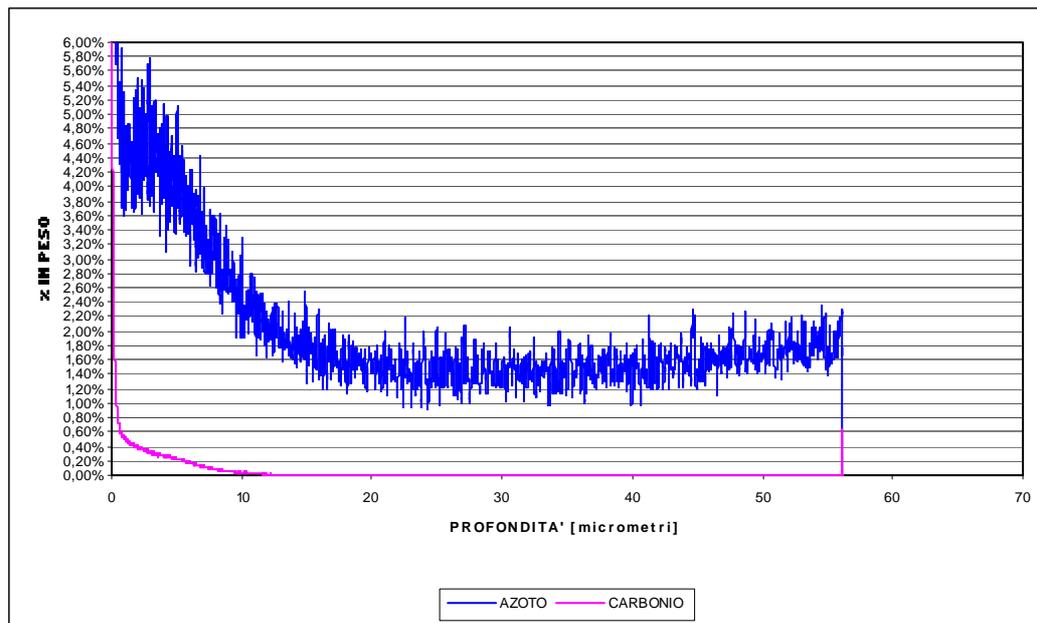


Figura 4.37 Profilo GDOS relativo al carbonio e all'azoto del Provino 6

L'analisi GDOS ha portato risultati interessanti anche per quel che riguarda i profili di cromo, silicio e molibdeno. Osservando infatti le *Figure 4.38, 4.39, 4.40 e 4.41*, appaiono evidenti alcune differenze. Nel *Provino 0* i profili hanno andamento lineare e tendono asintoticamente ai valori dell'1,15% nel caso del cromo, dell'1,25% nel caso del silicio e dello 0,2% nel caso del molibdeno; tali valori coincidono con quelli riportati nell'analisi chimica del nostro acciaio (*Tabella 3.1*). Nei *Provini 1,3,6*, si nota invece un picco nella presenza percentuale dei tre elementi a livello superficiale; dal confronto con *Figura 4.38*, si deduce che il particolare profilo di cromo, silicio e molibdeno nei tre provini è diretta conseguenza del trattamento di decarburazione.

Una più attenta analisi dei *Provini 1,3 e 6*, effettuata con il metodo EDS, ha rilevato che lo strato interessato dall'arricchimento dei tre elementi è quello più esterno della coltre bianca; infatti come si vede in *Figura 4.42*, che riporta i profili EDS di cromo e molibdeno della zona tra asterischi di *Figura 4.44*, il picco di presenza dei due elementi si ha nei primi 4 μm di profondità.

Dai dati ricavati in letteratura [13, 15], cromo e silicio e molibdeno hanno, ad alte temperature, elevate affinità con l'ossigeno e tendono quindi a diffondere dalla zona interna verso quella superficiale durante il trattamento di decarburazione.

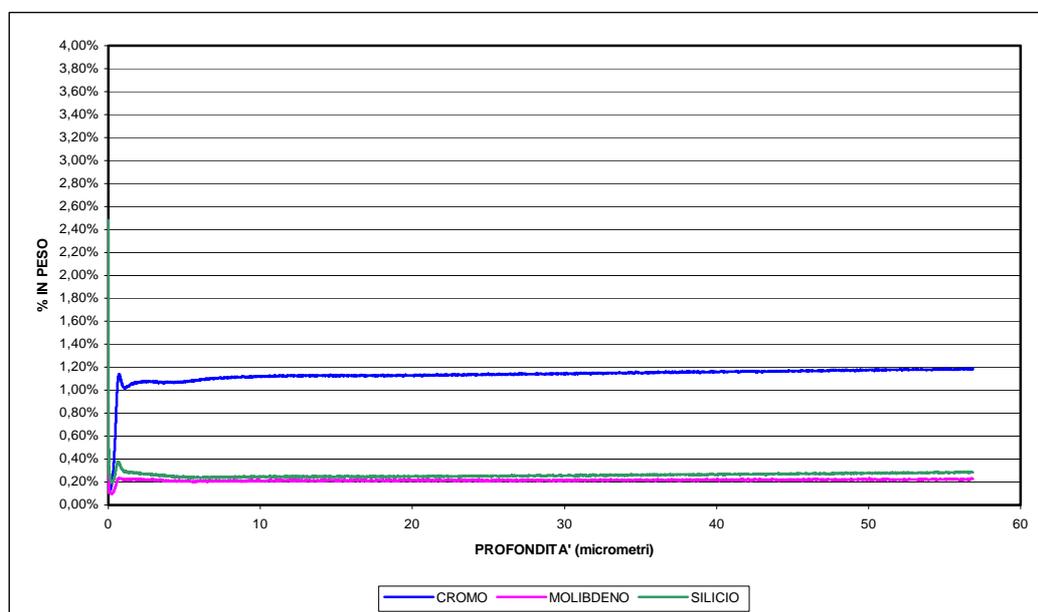


Figura 4.38 Profilo GDOS relativo al cromo, al silicio e al molibdeno del Provino 0.

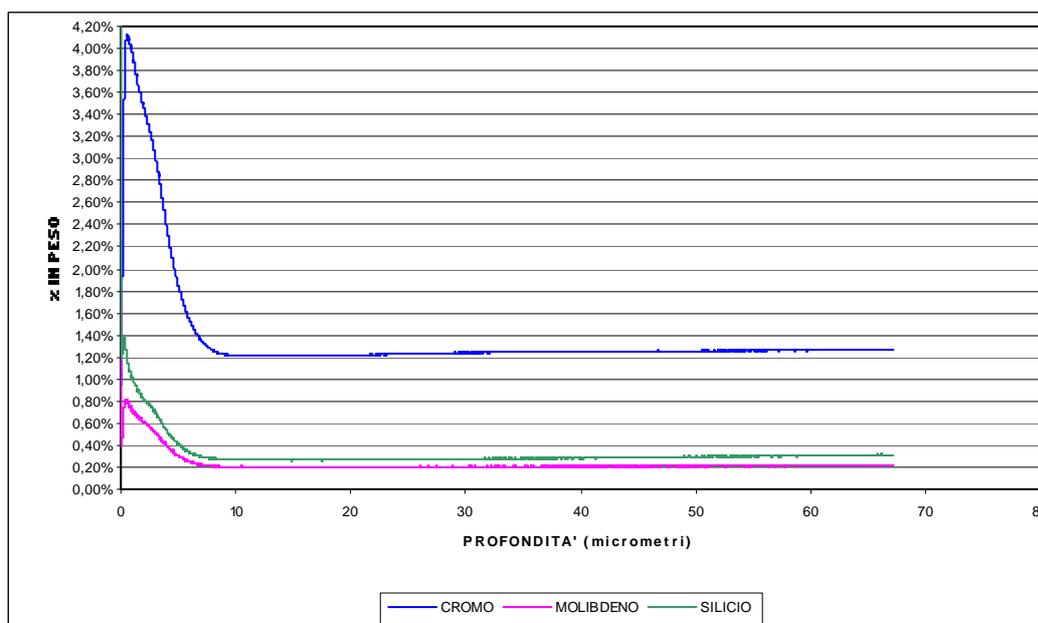


Figura 4.39 Profilo GDOS relativo al cromo, al silicio e al molibdeno del Provino 1

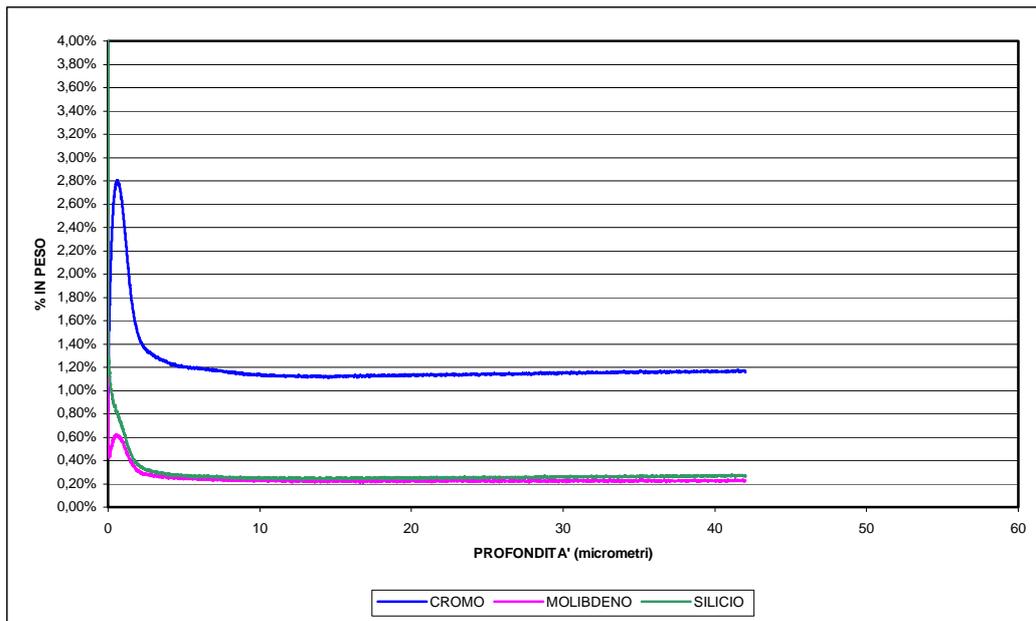


Figura 4.40 Profilo GDOS relativo al cromo, al silicio e al molibdeno del Provino 3

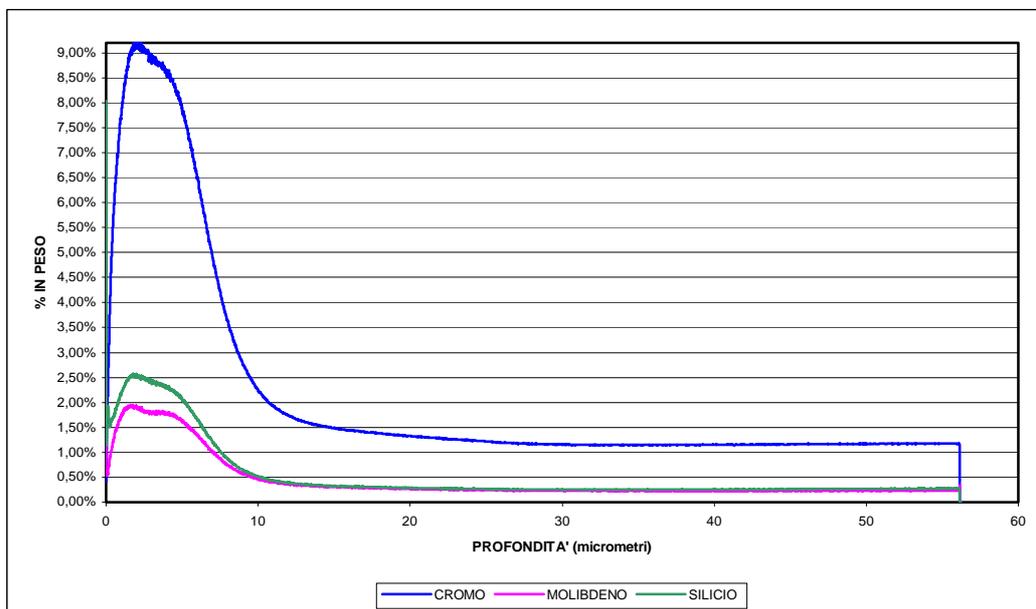


Figura 4.41 Profilo GDOS relativo al cromo, al silicio e al molibdeno del Provino 6

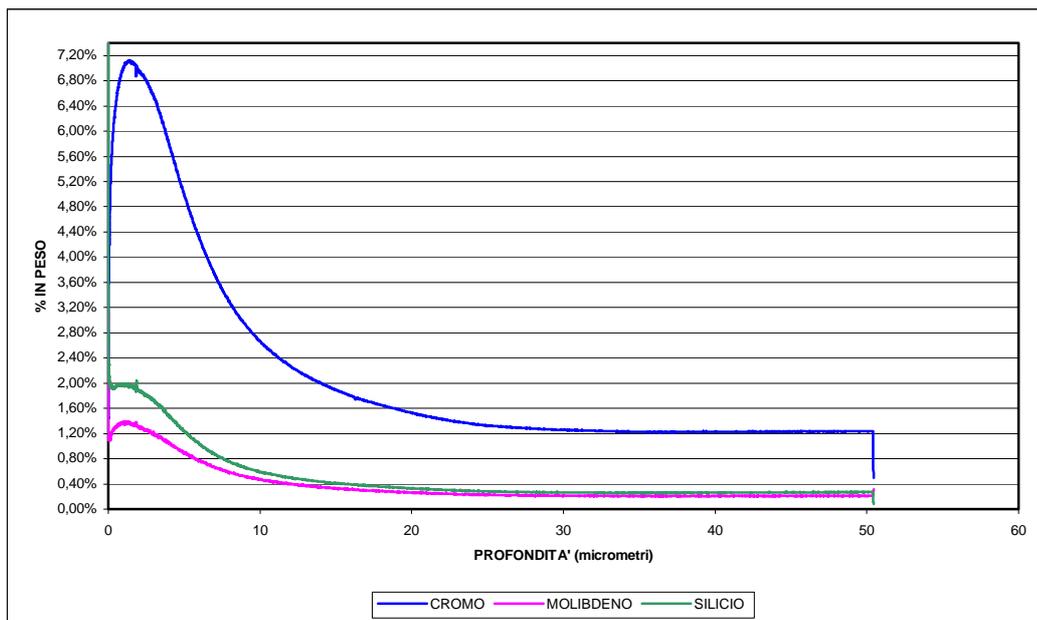


Figura 4.42 Profilo GDOS relativo al cromo e al molibdeno del Provino 5 prima del trattamento di nitrurazione (solo decarburato)

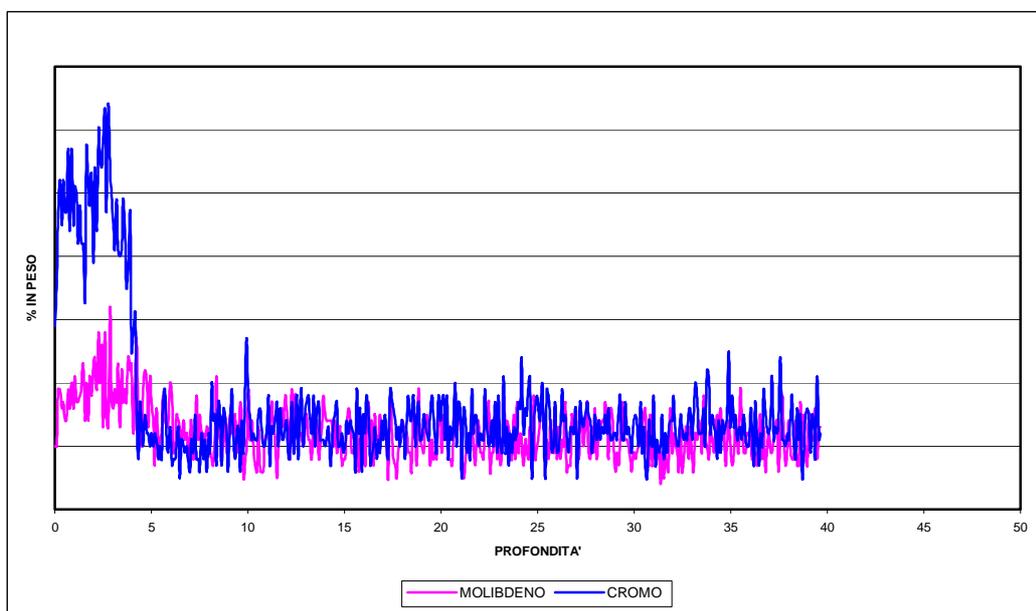


Figura 4.43 Profilo EDS relativo al cromo e al molibdeno del Provino 6.

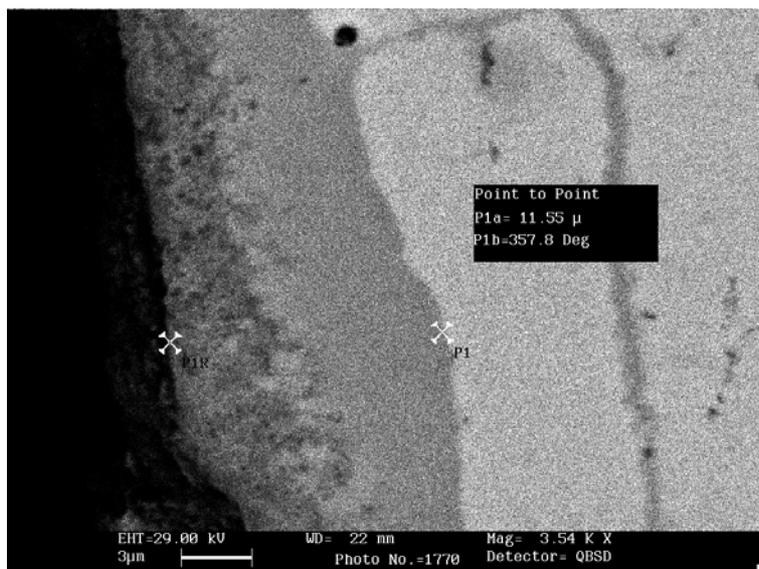


Figura 4.44 Particolare del Provino 0 non attaccato osservato al microscopio elettronico con elettroni retrodiffusi a 3540x. Gli asterischi indicano la zona in cui è stata eseguita l'analisi EDS

4.6 CONCLUSIONI

Il presente lavoro, che intende studiare l'influenza della decarburazione superficiale sul successivo trattamento di nitrurazione gassosa, si è avvalso dell'analisi sperimentale metallografica per individuare alcune anomalie e motivarne la presenza nei campioni studiati.

I valori di durezza superficiale dei provini decarburati sono risultati essere ben al di sopra di quelli richiesti dalla norma UNI 5478 per gli acciai da bonifica; in particolare il massimo scarto rilevato è stato del 4% tra il *Provino 0* e il *Provino 6*.

L'influenza della decarburazione superficiale sul successivo trattamento di nitrurazione è risultata poco evidente anche nell'analisi dei profili di microdurezza: essi pur risultando costantemente più bassi rispetto al profilo del *Provino 0*, si discostano di poco da esso, soprattutto nei *Provini 1, 2, 3, 4*. Ciò dipende probabilmente dalla notevole durata del trattamento di nitrurazione a cui sono stati sottoposti. Dai dati

ricavati in letteratura [12] risulta infatti che al crescere della durata di nitrurazione, la differenza dei profili di microdurezza tra campioni decarburati e solamente nitrurati cala notevolmente. Come si è detto nel paragrafo 4.3, il leggero calo di durezza, soprattutto nei *Provini 5 e 6*, deve essere attribuito alla perdita superficiale di carbonio, che rende lo strato superficiale più tenero [2] e determina la diminuzione delle precipitazioni di composti che favoriscono l'indurimento superficiale [7]. L'azoto diffuso interstizialmente permette comunque di raggiungere risultati più che soddisfacenti in tutti i campioni analizzati.

L'impovertimento superficiale in carbonio ha influito maggiormente sulla profondità efficace di nitrurazione, definita come la distanza dalla superficie alla quale la durezza è pari alla durezza al cuore più 100 punti Vickers. Si è infatti osservato che all'aumentare del tempo e della temperatura di decarburazione, ovvero all'aumentare dello strato parzialmente e totalmente decarburato, diminuiscono i valori di profondità efficace. Questa risulta essere del 20% inferiore nel *Provino 6* rispetto a quanto ricavato nel *Provino 0*; tale differenza può essere attribuita alla minor concentrazione di carbonio nella zona in cui la percentuale di azoto tende progressivamente a diminuire.

Durante la fase di osservazione a microscopio ottico ed elettronico abbiamo analizzato le differenze strutturali e microstrutturali tra i provini decarburati e il *Provino 0*. Innanzitutto si è osservata la minor presenza di nitruri e carburi a bordo grano in tutti i provini analizzati, a causa dell'impovertimento superficiale di carbonio che ne inibisce la precipitazione [7]. La coltre bianca risulta essere molto più porosa, fragile e frastagliata nei provini decarburati; tali caratteristiche, in accordo con quanto riportato in letteratura [1], peggiorano al crescere della temperatura e del tempo di decarburazione. Ciò deve essere tenuto in grande considerazione visti i problemi che potrebbero insorgere da eventuali scagliamenti superficiali di organi in esercizio e considerato che i pezzi dopo nitrurazione non sono generalmente sottoposti ad altre lavorazioni, quali lucidatura o rettifica. Nell'osservazione dei campioni tramite indagine ad elettroni retrodiffusi è stata evidenziata la presenza, dovuta al trattamento di decarburazione [1], di ossidi intercrystallini di rame e manganese, soprattutto nei *Provini 5 e 6*. E' noto dalla letteratura [13, 16] che essi possono influire negativamente sulla resistenza meccanica, sulla distribuzione delle tensioni e sulla vita a fatica di un pezzo durante la sua messa in opera.

L'ultima fase della caratterizzazione metallografica, costituita dall'analisi spettroscopica ad emissione ottica, ha messo in luce la composizione degli strati superficiali e l'andamento di alcuni elementi presenti nel nostro acciaio.

Come ci si aspettava, il trattamento di decarburazione ha portato ad una diminuzione della presenza percentuale di carbonio; tale perdita è funzione della temperatura e del tempo di decarburazione. Anche nel *Provino 0* si è però notata l'assenza di carbonio nella zona della coltre bianca; questo andamento viene giustificato dalla leggera decarburazione che avviene durante il processo di nitrurazione [12, 14].

L'andamento dell'azoto è quello caratteristico dei pezzi nitrurati: la sua concentrazione risulta essere elevata nelle zone superficiali per poi decrescere lentamente negli strati più interni. Si è notato che, al crescere della temperatura di decarburazione, cresce il contenuto percentuale di azoto negli strati superficiali, in quanto viene facilitata la sua diffusione al contorno del grano [7, 12]. La conseguenza è una rapida saturazione in azoto e la formazione di grossi nitruri aghiformi, che possono portare ad uno stato tensionale tale da provocare l'infragilimento dello strato superficiale, tanto più marcato quanto più è profonda la fascia decarburata e quanto maggiore è la dimensione del grano ferritico [7].

L'analisi GDOS ha portato risultati interessanti anche per quel che riguarda i profili di cromo, silicio e molibdeno. Nei provini decarburati si è osservato un picco nella presenza percentuale di tali elementi a livello superficiale. Una più attenta analisi dei provini, effettuata con il metodo EDS, ha rilevato che lo strato interessato dall'arricchimento dei tre elementi è quello più esterno della coltre bianca.

Al fine di evidenziare la modalità di penetrazione di azoto e carbonio al di sotto dei primi 70 μm , e di indagare lo stato tensionale provocato dalla saturazione in azoto nei provini decarburati, verranno eseguite le analisi EPMA e XRD.

BIBLIOGRAFIA

- 1 *ASM-Metals Handbook Vol 4 Heat Treating; Metals Park, Ohio 1994, pp 191-201.*
- 2 *GROSCH J., Steel Heat Treatment Handbook, Marcel Dekker Inc.,New York, 1997, pp. 554-560.*
- 3 *GROSCH J., Steel Heat Treatment Handbook, Marcel Dekker Inc.,New York, 1997,pp 676-708; pp. 721-763.*
- 4 *Steel Heat Treatment Handbook, Marcel Dekker Inc.,New York, 1997, pp. 554-560.*
- 5 *W.F.Smith, Scienza e tecnologia dei materiali , McGraw-Hill Milano 1995, pp.273-359.*
- 6 *M.Pirovano, L.Cislaghi, T.Sanvito, Nitrurazione e nitrocarburazione ferritica ed austenitica:caratteristiche ottenibili e problemi connessi al loro utilizzo, Dispense AIM.*
- 7 *P.Filippi, G.Rossetti, Indagine strutturale degli strati nitrurati in funzione della decarburazione per l'acciaio Uni 38CrAlMo7,La metallurgia italiana n.10-1975 pp.605-609.*
- 8 *Thelning, Steel and its heat treatment, Bofors Handbook, Butterworths.*
- 9 *V.Francia, G. Pasello, R. Ricciardelli,Valutazione dello spessore di nitrocarburazione con metodo non distruttivo.*
- 10 *M. Cocito, Microscopia elettronica a scansione , Elettronica e comunicazione n. 1, 1974.*
- 11 *Korevaar, Coorens, Sietsma, Van Der Zwaag, Effects of nitriding on fatigue strength of quenched and tempered steel : role of interstitial nitrogen, Materials Science and Technology, Gennaio 2001, Vol 17 .*
- 12 *Van Wiggen, Rozendaal, Mittemeijer, The nitriding behaviour of iron chromium carbon alloys, Journal of Materials Science 20, 1985.*
- 13 *Chatterjee, Fisher, Internal oxidation during carburising and heat treating, Metallurgical Transactions, Volume 9, Novembre 1978.*

-
- 14 Egert, Maliska, Silva, Speller, *Decarburization during plasma nitriding*, *Surface and coatings technology* 221,1999.
- 15 Schaaf, Landry, Mossbauer *investigation of nitriding processes*, *MSMS*, Settembre 1998.
- 16 B. Atzori, *Appunti di costruzione di machine*, *Libreria Cortina, Padova*.

RINGRAZIAMENTI

Desidero ringraziare il Prof. Emilio Ramous, la Dott.ssa Irene Calliari e l'Ing. Marzia Zanesco per la competenza e la disponibilità prestatami durante lo svolgimento di questa tesi di laurea.

Ringrazio inoltre la ditta Ferioli e Gianotti che ha effettuato il trattamento di nitrurazione sui campioni oggetto delle analisi.

La mia riconoscenza va a Nicoletta che mi è sempre stata vicina, capendomi e sostenendomi.

Un grazie anche ad Andrea, i nonni e la zia che non mi hanno mai fatto mancare il loro sostegno; a tutti gli amici di Thiene, che mi hanno sempre cercato ed appoggiato, e agli amici di Padova, che hanno reso speciale, divertente ed indimenticabile la mia avventura universitaria.

La mia più grande gratitudine è comunque rivolta a Mamma e Papà, che hanno reso possibile il raggiungimento di questo obiettivo e che mi hanno sempre incoraggiato e consigliato nei momenti più difficili.