

DECADIMENTO DELLA DUREZZA SUPERFICIALE NELLE NITRURAZIONI GASSOSE LUNGHE

Gianotti Elio. Trattamenti Termici Ferioli & Gianotti SpA Rivoli (Torino)

Introduzione

La nitrurazione è un processo di indurimento superficiale che presenta alcuni vantaggi rispetto alle tecnologie concorrenti quali possono essere la cementazione carburante o la tempra ad induzione, primo fra tutti le deformazioni molto contenute.

Si tende quindi molte volte ad esasperare le caratteristiche richieste di durezza e profondità dello strato nitrurato per ottenere dei valori di prestazioni meccaniche che possano essere paragonati a quelli degli altri processi citati, i quali non hanno invece difficoltà a raggiungere profondità anche dell'ordine di mm.

Uno degli acciai più utilizzati in questo momento nell'industria per i trattamenti di nitrurazione è il 40CrMo4 perché permette di raggiungere durezza superficiali notevoli, anche dell'ordine di 700 HV₁ e profondità che possono arrivare fino a 0.4 mm, pur essendo un acciaio da bonifica poco costoso. Questi valori possono essere considerati dei valori limite se presi insieme. È infatti abbastanza facile ottenere durezza superficiali superiori a 700 HV se le profondità sono limitate 0.2-0.3 mm, ma quando si oltrepassa questo valore la durezza superficiale tende a decrescere a valori inferiori.

Il fenomeno è quindi limitativo delle prestazioni che può offrire la nitrurazione in sostituzione di altri processi di indurimento superficiale.

In questo lavoro vengono dapprima analizzate a livello microscopico le morfologie dei precipitati dei nitruri nello strato nitrurato per capire quali trasformazioni determinano il decadimento della durezza. Vengono poi analizzate a livello teorico i tempi e le modalità che possono regolare e far comprendere la dinamica delle trasformazioni viste ed infine si tenta di dare alcune spiegazioni che possano aiutare ad ovviare l'inconveniente.

Parte sperimentale

Per rendere il fenomeno del decadimento della durezza allo stesso tempo intelligibile e classificabile secondo parametri metallurgici, sono state condotte delle serie di prove su provini di una colata di acciaio 40CrMo4 fucinato e bonificato, di composizione corrispondente alla tab.1.

I provini erano dei cilindretti di 30 mm di diametro e 10 mm di spessore.

C	Mn	Si	Cr	Mo	S	P	Cu	Al
0.39%	0.7%	0.20%	1.05%	0.19%	0.010%	0.009%	0.10%	0.027%

Tab.1 Composizione chimica dei campioni utilizzati per le prove di nitrurazione

Sono state condotte nitrurazioni in atmosfera di NH₃ in un forno a pozzo industriale.

Il potenziale nitrurante è stato pilotato controllando il grado di dissociazione dell'NH₃.

Le temperature adottate sono le due classiche usate nella nitrurazione gassosa dura (515°C) e nella nitrurazione gassosa morbida o nitro carburazione (550°C).

Nitrurazione gassosa dura

Le prove sono state eseguite adottando un ciclo standard della durata di 60 ore chiamato

Ciclo A

- Riscaldamento fino a 350°C in presenza di aria con fermata a tale temperatura per 30'.
- Introduzione di N₂ e salita della temperatura fino a 515°C.
- Permanenza a 515°C per 60 ore con flusso di NH₃ tale da garantire un grado di dissociazione del 30-40%.

- Discesa in forno fino a temperatura ambiente in atmosfera di N₂.
I risultati di durezza ottenuti sono elencati in tab.2

Provino	N°	1	3	4	5	Media dei valori HV ₁
Faccia A	HV ₁ superficiale	613-624	636-648	636-602	613-624	619
Faccia B	HV ₁ superficiale	591-581	648-613	602-613	636-624	
	Prof. efficace mm	0.30	0.29	0.30	0.31	

Tab.2 Valori di durezza ottenuti sui provini di 40CrMo4 nitrurati col ciclo A.

Sui provini 3 e 5 è stata eseguita una seconda nitrurazione con il ciclo A ed a scopo di controllo è stato aggiunto un provino non ancora nitrurato chiamato 2.
I risultati di durezza ottenuti sono stati riportati nella tab.3.

Provino	N°	2	3 bis	5 bis	Media delle colonne 3bis e 5 bis
Faccia A	HV ₁ superficiale	636-660	580-570	550-540	557.5
Faccia B	HV ₁ superficiale	660-648	560-540	550-570	diminuz. durezza 61.5
	Prof. efficace mm	0.28	0.45	0.42	

Tab.3 Valori di durezza ottenuti sui provini di 40CrMo4 nitrurati col ciclo A.

Dalla comparazione dei dati si può notare come il provino 2 abbia raggiunto una durezza simile a quella ottenuta nei provini della tab.2, confermando così che il ciclo è stato condotto correttamente, mentre i provini 3 e 5 hanno subito una diminuzione di durezza media di 61.5 HV₁ sempre rispetto ai valori della tab.2.

Tenendo conto che si tratta di un acciaio con il 0.40% di C e che i tenori di N₂ disciolti nello strato nitrurato sono tali da abbassare il campo austenitico del Fe a valori di temperatura molto bassi, si potrebbe pensare che la diminuzione di durezza sui provini con due cicli di nitrurazione possa essere determinata dalla presenza di austenite nella quale si è sciolto il C della cementite. Al fine di verificare tale probabilità sono stati sottoposti i tre provini ad un trattamento sotto zero, a meno 170°C. I valori di durezza ottenuti, elencati nella tab.4, non sono però significativi al fine di valutare eventuali cambiamenti allotropici; sarebbe necessario procedere con un diffrattometro per una verifica più accurata.

Provino	N°	2	3 bis	5 bis
Faccia A	HV ₁ superficiale	686-660	551-571	524-542
Faccia B	HV ₁ superficiale	699-710	561-551	542-533

Tab.4 Valori di durezza ottenuti sui provini di 40CrMo4 della tab.3 dopo trattamento a meno 170°C per un'ora.

Nitrocarburazione morbida

Le prove sono state condotte a 550°C usando NH₃ ed endogas, adottando un ciclo corto di 23 ore ed uno circa doppio di 46 ore. I risultati di durezza ottenuti sono riportati in tab.5. Anche in questo caso si nota un decadimento della durezza superficiale se i tempi diventano troppo lunghi. La diminuzione media delle durezza è di 62 HV₁ per un tempo doppio di nitrocarburazione.

		Ciclo di 46 ore	Ciclo di 23 ore
Durezze superficiali	HV ₁ HV _{0,3}	650-686, media 668 710-736	720-740, media 730 736-780
Profondità efficace mm		0.44	0.28

Tab.5 Durezze ottenute su provini di 40CrMo4 sottoposti a nitrocarburazione morbida a 550°C.

Analisi dei risultati

Una serie di provini significativi delle prove effettuate sono stati sottoposti all'esame microstrutturale dello strato nitrurato con il microscopio elettronico. Le micrografie sono riportate nelle ultime pagine e sono identificate con i numeri riportati sulle tabelle.

È possibile notare come per i tempi più lunghi, sia per la nitrurazione dura che per la nitrocarburazione morbida, gli aghi dei nitruri diventano più grossolani e formano un precipitato bordo grano di probabile fase epsilon.

Le due osservazioni sono sicuramente aspetti diversi dello stesso fenomeno di diffusione che è abbastanza comune per le strutture aciculari. Basti pensare a questo proposito al comportamento della martensite nel rinvenimento.

Si può quindi pensare ad un fenomeno di coalescenza dei nitruri che tendono a sferoidizzare attenuando la durezza dovuta alla distorsione del reticolo cristallino della matrice all'interno della quale sono precipitati.

Il fenomeno è vincolato e regolato da leggi e fenomeni che agiscono contemporaneamente ed hanno influenza reciproca. Sommariamente possono essere considerati gli aspetti seguenti.

- Legge della diffusione, che in questo caso esprime la capacità di spostarsi degli atomi e delle molecole di soluto all'interno della matrice ferrosa per migrare da una soluzione omogenea instabile verso punti di maggiore concentrazione. La quantità di soluto che può migrare varia in funzione dell'impoverimento della soluzione e quindi in funzione della radice quadrata del tempo, mentre la temperatura interviene come fattore esponenziale.
- Fenomeni di interfaccia. All'inizio della nitrurazione l'azoto forma una soluzione solida con gli atomi di Fe. La soluzione, in quanto tale, non genera notevoli distorsioni cristalline e quindi l'aumento di durezza è poco significativo. Col passare del tempo la concentrazione dell'azoto aumenta e siccome si opera a temperatura piuttosto alta è probabile che comincino a formarsi delle nuvole di atomi di azoto a livello submicroscopico (zone di Guinier Preston) che rapidamente finiscono per formare un precipitato di nitruri.

I nitruri che si formano per germinazione a partire dalle dislocazioni sono costituiti da particelle estremamente fini a forma di bastoncini, placchette, aghi e sono coerenti (hanno continuità reticolare) con la matrice si creano fenomeni di interfaccia connessi alle energie superficiali che si esplicano sotto forma di tensioni e quindi di indurimento della matrice.

- Principi termodinamici. Le fasi submicroscopiche di nitruri tendono a passare, attraverso un fenomeno di globulizzazione, a precipitati microscopici che hanno un livello di energia libera inferiore. Lo stato di equilibrio termodinamico corrisponde ad una perdita della coerenza con la matrice ferrosa e quindi ad una perdita della durezza.

Come in tutti gli equilibri termodinamici però la globulizzazione può avvenire in tempi infinitamente lunghi od in tempi industrialmente accettabili a seconda delle condizioni operative. Fra le più importanti di queste si possono citare la temperatura e la presenza di elementi particolari nei reticoli cristallini che possono agire da catalizzatori.

- Elementi catalizzatori. La più importante applicazione a livello metallurgico di un elemento catalizzatore per ottenere la sferoidizzazione di una fase nella matrice ferrosa è stata l'utilizzo del Mg per la creazione della ghisa a grafite sferoidale. Un altro elemento importante è il Cr nella ricottura di sferoidizzazione dell'acciaio 100Cr6: nelle zone superficiali ossidate dei pezzi

sottoposti a ricottura dove il Cr è in gran parte sotto forma di ossido la perlite non diventa sferoidale ma precipita, al contrario del zona a cuore, in forma lamellare.

- Nel caso degli acciai da nitrurazione alcuni elementi esplicano in modo marcato una funzione globulizzante dei nitruri. Fra questi il Ni che infatti non viene usato negli acciai da nitrurazione. Se un acciaio 40NiCrMo4 viene nitrurato assieme ad un 40CrMo4, le durezze che si ottengono sono inferiori di 100-200 HV per l'acciaio contenente il Ni. Comportamento opposto esplicano Al, Cr, Mo. Il Ni non riesce a formare nitruri di Ni perché la reazione di sintesi è termodinamicamente impossibile in quanto presenta un delta G positivo. Il suo comportamento addolcente negli acciai da nitrurazione può essere dovuto ad una sua azione catalitica sul processo di sferoidizzazione degli aghi dei nitruri presenti nello strato in via di nitrurazione.

Coalescenza dei nitruri

Il fenomeno di addolcimento degli strati nitrurati può essere ulteriormente avvalorato come fenomeno dovuto a coalescenza o sferoidizzazione dei nitruri se si riesce a verificare che l'andamento della diminuzione della durezza in funzione del tempo e della temperatura risponde all'algoritmo della legge di Arrhenius applicata ai fenomeni di coagulazione dei carburi nel rinvenimento della martensite.

L'equazione di Arrhenius nella sua elaborazione originale venne espressa con la seguente relazione

$$1) \quad t = \frac{1}{a} e^{\left[\frac{A}{RT} \right]}$$

t = tempo di reazione, diminuisce se aumenta T
a = fattore di frequenza (o pre-esponenziale) degli urti fra le molecole reagenti. E' una costante per ogni sostanza e processo

e = base dei logaritmi naturali

A = energia di attivazione, è l'energia che devono avere le molecole perché nello scontro la reazione avvenga; è una costante per ogni sostanza e processo.

R = costante dei gas = 1.987 cal/mole · K

T = temperatura assoluta della reazione.

L'equazione venne elaborata nel 1889 studiando la velocità di inversione del saccarosio che, fu notato, dipende dalla temperatura ed aumenta con questa in ragione esponenziale.

L'equazione venne successivamente utilizzata in vari campi, fra cui quello metallurgico per analizzare fenomeni quali i tempi di invecchiamento delle leghe leggere, i tempi di rinvenimento degli acciai in funzione della temperatura e delle durezze finali da ottenere, tutti fenomeni legati cioè alla coalescenza di fasi in soluzione instabile soprassatura. A questo ultimo scopo Hollomen e Jaffe svilupparono l'equazione nel seguente modo

$$2) \quad \frac{1}{t} = a \cdot e^{\left[\frac{-A}{RT} \right]}$$

$$3) \quad -\ln t - \ln a = -\frac{A}{RT} \quad ; \quad 4) \quad T(\ln t + \ln a) = \frac{A}{R} \quad ; \quad 5) \quad T(\ln t + K) = \frac{A}{R}$$

Nel caso degli acciai la costante K può essere valutata 20 quando il tempo viene espresso in ore e la temperatura in gradi Kelvin.

Per applicare l'equazione di Arrhenius al nostro caso è necessario calcolare la diminuzione media della durezza che si è verificata dopo 120 ore nel processo condotto a 515°C e dopo 46 ore nella nitrocarburazione a 550°C.

Riferendoci alle tab.2, 3, e 5 possiamo dire che a

515°C (788 K) dopo 120 ore il calo della durezza è di 61.5 HV₁.

550°C (823 K) dopo 46 ore il calo della durezza è di 62 HV₁.

Avendo un calo di durezza quasi uguale se si applica l'algoritmo di Arrhenius ai due processi e se i presupposti sono validi, si dovrà trovare un coefficiente A molto simile fra i due processi.

Sostituendo i valori alla equazione 5) si otterrà:

$$788 \text{ K} (\ln 120 \text{ ore} + 20) = \frac{A}{R} ; \text{ da cui } A = 38800 \text{ cal/mole}$$

$$823 \text{ K} (\ln 46 \text{ ore} + 20) = \frac{A}{R} ; \text{ da cui } A = 38945 \text{ cal/mole}$$

I risultati confermano che il calo di durezza dello strato nitrurato rientra nei parametri dei fenomeni di addolcimento per globulizzazione di fasi e quindi gli aghi dei nitruri si comportano allo stesso modo di quelli martensitici.

Con lo stesso algoritmo è possibile calcolare a parità di decadimento della durezza quanto dovrà variare il tempo per compensare una variazione della temperatura di esercizio.

Esempio, calcolare a 580°C (853 K) in quante ore si avrà lo stesso calo di durezza verificato nel ciclo di nitrurazione a 515°C (788 K) di 120 ore.

$$853 \text{ K} (\ln x + 20) = 38800 / 1.987 ; \text{ da cui } x = 19.6 \text{ ore.}$$

Ripristino della struttura aciculare

L'esame dell'andamento delle durezza superficiali, nei processi di nitrurazione lunghi, fanno pensare che non esistano rimedi da adottare durante il processo per ovviare all'inconveniente. Un tentativo di recupero della durezza può essere fatto al termine della nitrurazione riportando i particolari nitrurati alla temperatura di austenitizzazione dell'acciaio, in modo da sciogliere i nitruri nella matrice austenitica e far seguire una tempra che possa far riprecipitare i nitruri in forma aciculare.

Dopo tale tempra occorrerà un rinvenimento a temperatura di circa 600°C per ripristinare la struttura sorbitica del cuore dell'acciaio, naturalmente per un tempo contenuto al fine di non globulizzare di nuovo i nitruri. Tale rinvenimento ha altresì lo scopo di trasformare completamente l'austenite residua che si forma nella tempra da 1070°C nello strato nitrurato, che raggiunge in questo modo il massimo della durezza.

La temperatura di austenitizzazione dovrà superare i 1050°C al fine di permettere la solubilizzazione dei nitruri di Al che sono i più difficili da sciogliere.

A questo scopo sono state fatte delle prove sui nuovi provini nitrurati e nitrocarbureti secondo i processi sinteticamente riportati nella tab.6. Nella stessa tabella vengono riportati i valori di durezza ottenuti dopo ogni ciclo termico su tre nuovi provini chiamati A ; B ; C.

PROVINO NITRURATO (A)		PROVINO NITRURATO (B)		PR. NITROCARBURATO (C)	
60 ore a 510°C	HV ₁ 630	60 ore 510°C	HV ₁ 606	41 ore a 560°C	HV ₁ 807
Altre 35 ore a 510°C	HV ₁ 465	Altre 35 ore a 510°C	HV ₁ 434	Altre 50 ore a 510°C	HV ₁ 509
Tempra da 880°C in forno a vuoto	HV ₁ 347	-----	-----	-----	-----
Tempra da 1070°C in forno a vuoto	HV ₁ 413	Tempra da 1070°C in forno a vuoto	HV ₁ 340	Tempra da 1070°C in forno a vuoto	HV ₁ 422
Trattamento sotto zero -170°C	HV ₁ 440	Trattamento sotto zero -170°C	HV ₁ 391	Trattamento sotto zero -170°C	HV ₁ 430
Rinvenimento a 580°C per un'ora	HV ₁ 630	Rinvenimento a 580°C per un'ora	HV ₁ 580	Rinvenimento a 580°C per un'ora	HV ₁ 600
Il rinvenim. A 580°C per un'ora	HV ₁ 585	Il rinvenim. A 580°C per un'ora	HV ₁ 525	Il rinvenim. A 580°C per un'ora	HV ₁ 543

Tab.6 Prove di tempra in forno a vuoto per recuperare la durezza dello strato nitrurato globulizzato. Acciaio 40CrMo4 bonificato. I valori indicati in HV₁ sono la media di tre prove.

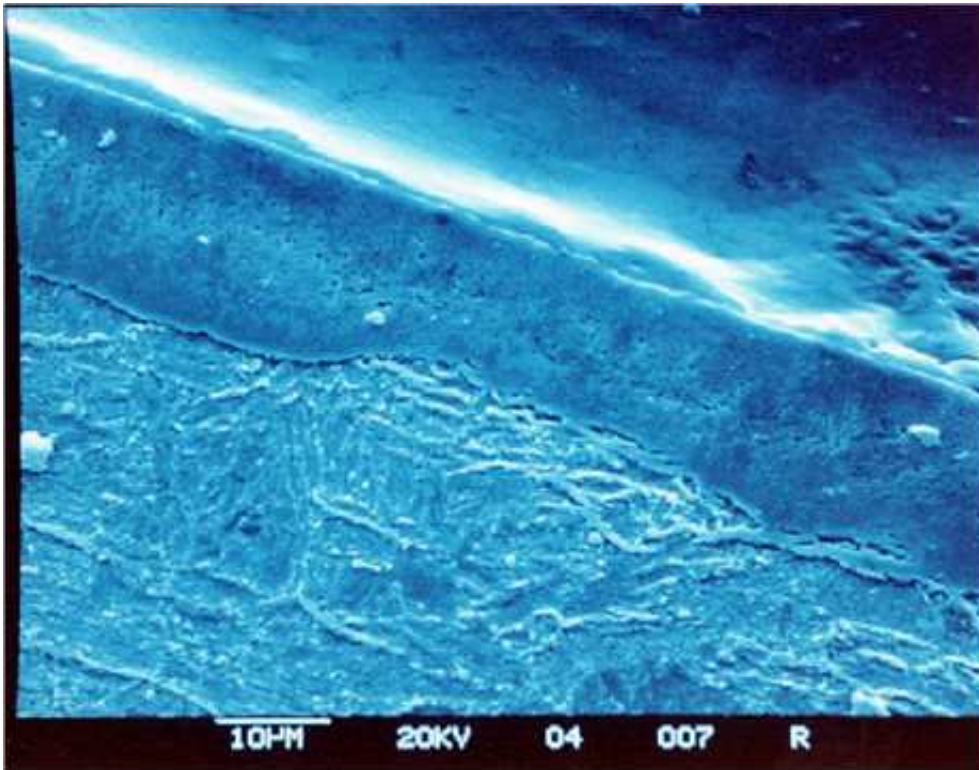
Conclusioni

L'analisi delle cause e degli effetti della globulizzazione dei nitruri non hanno evidenziato alcun rimedio alla perdita di durezza negli strati nitrurati con elevate profondità efficaci. Semmai si è chiarito che profondità e durezza devono essere un compromesso che deve essere tenuto in debito conto in fase di progettazione.

Il tentativo di ripristinare la durezza superficiale con una tempra di rigenerazione degli aghi di nitruri ha un valore puramente teorico in quanto le elevate temperature che si devono raggiungere creano sicuramente delle deformazioni inaccettabili che fanno perdere uno dei maggiori vantaggi della nitrurazione rispetto agli altri trattamenti di indurimento superficiale. Il tentativo è comunque servito a dimostrare come il calo della durezza sia dovuto ad un fenomeno di globulizzazione dei nitruri.

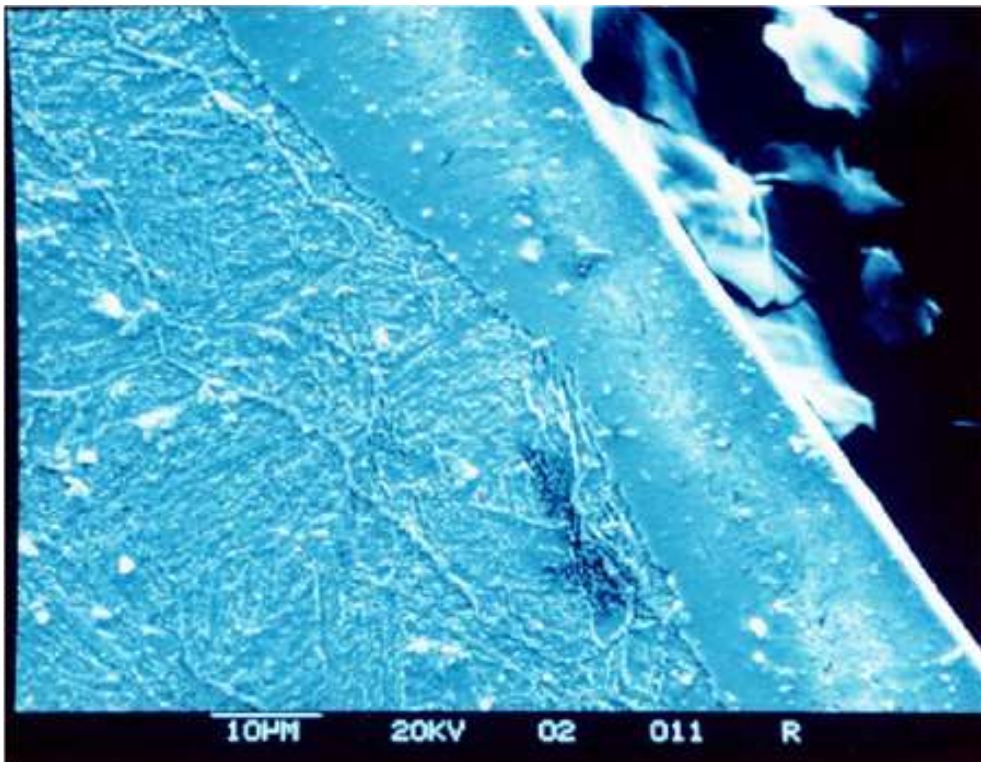
Ringraziamenti

Si ringrazia vivamente la Dott. Irene Callio del Dipartimento di Innovazione Meccanica e Gestionale dell'Università di Padova per la gentile collaborazione ed il prof. Ramous Emilio.



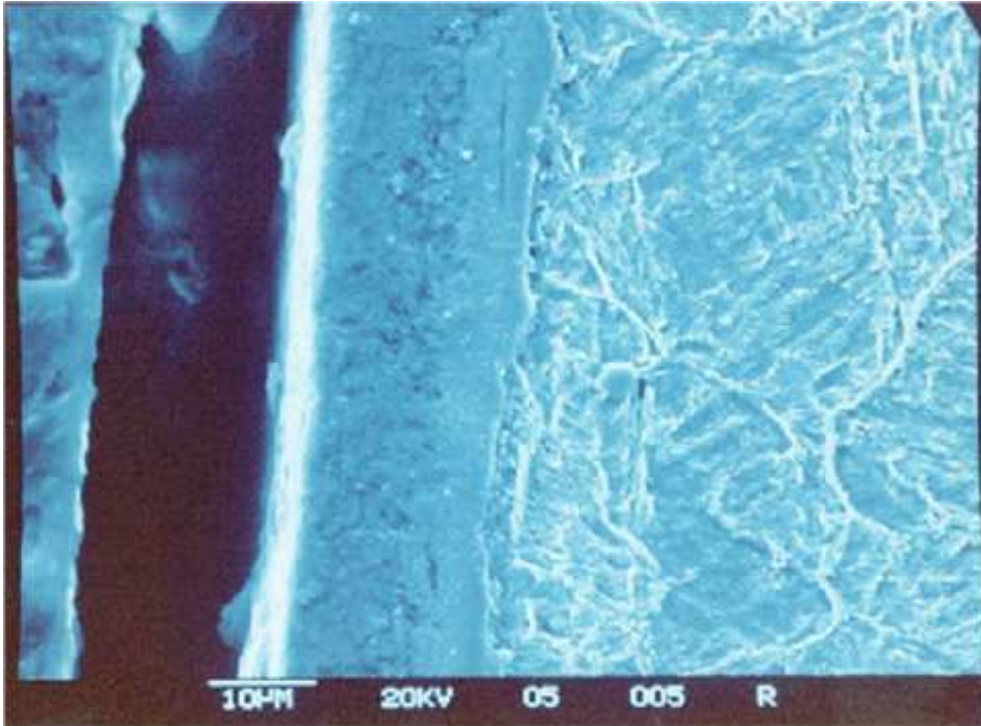
Provino 4 tab2
1500x

Nitrurazione gassosa dura, 60 ore. Durezza superficiale media: HV_1 613 .
Aghi di nitruri sotto la coltre bianca

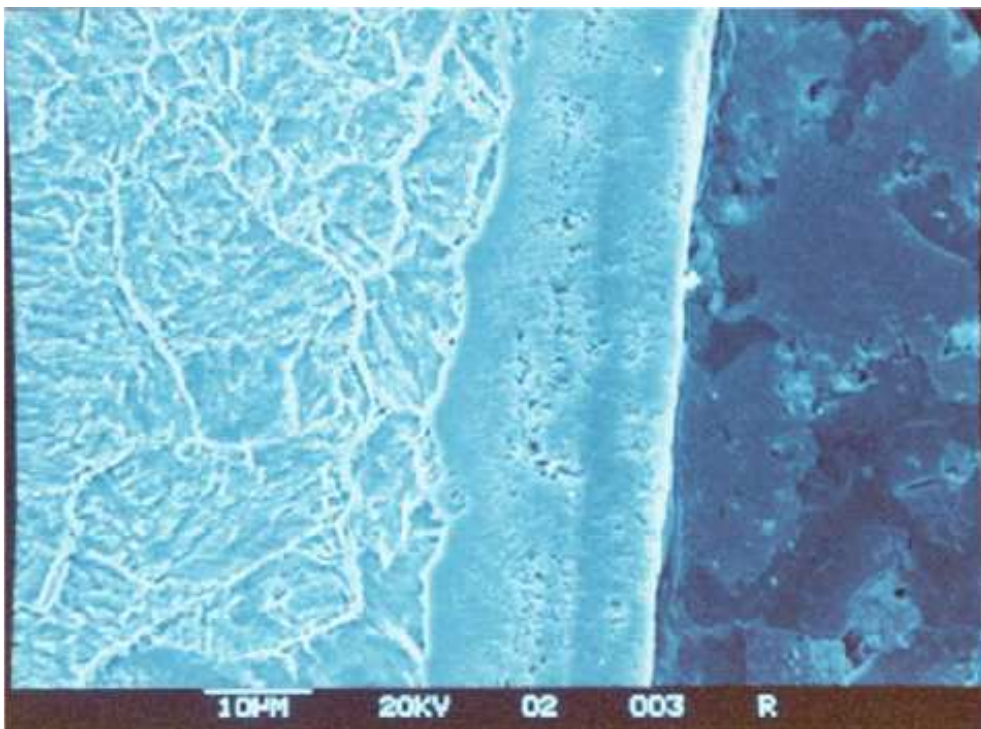


Provino 2 tab4.
1500x

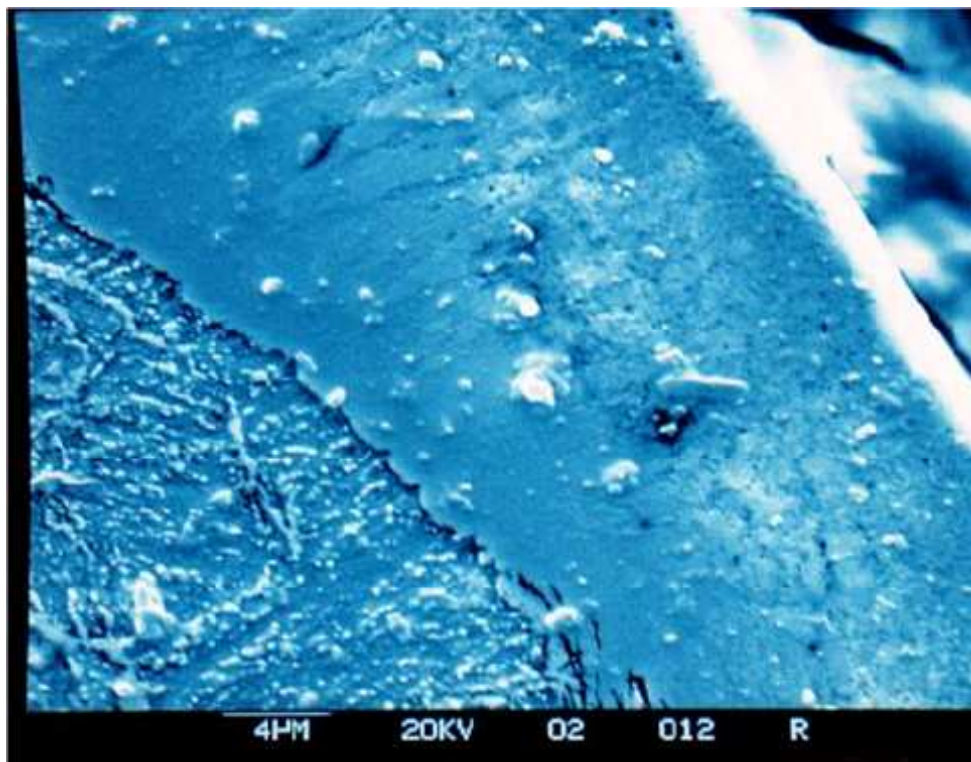
Nitrurazione gassosa dura 60 ore, seguita da trattamento sotto zero (-170°C)
Durezza superficiale media: HV_1 688 .
Aghi di nitruri sotto la coltre bianca



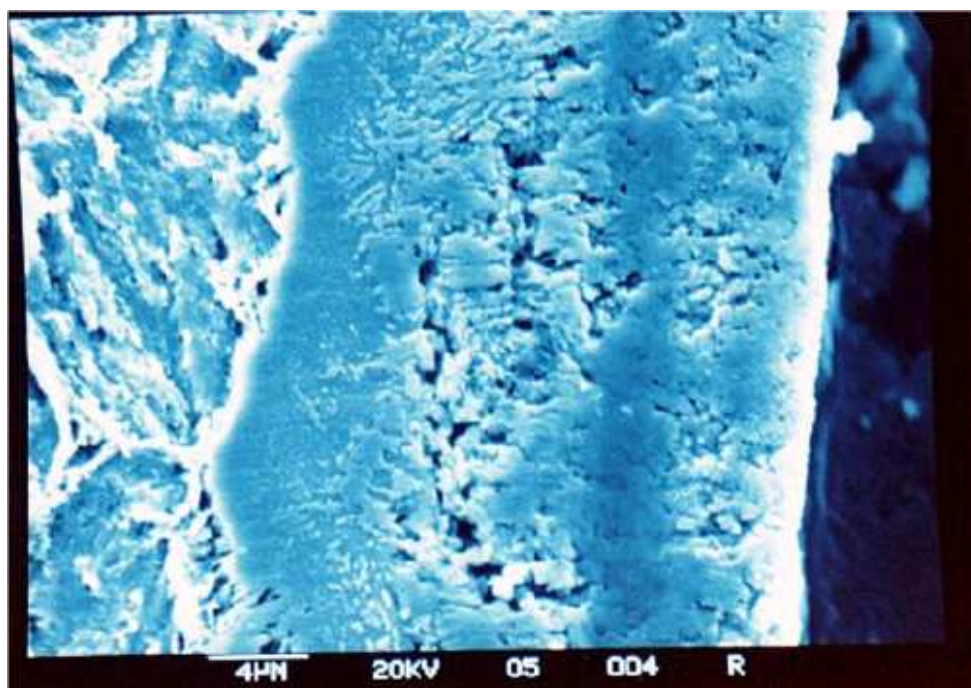
Provino 5bis tab.3 Nitrazione gassosa dura di 120 ore. Durezza superficiale media: $HV_1 552$
 1500x Aghi di nitruri sotto la coltre bianca più grossolani di quelli ottenuti col ciclo di sole 60 ore. Evidenza di un precipitato a bordo grano di probabile fase epsilon.



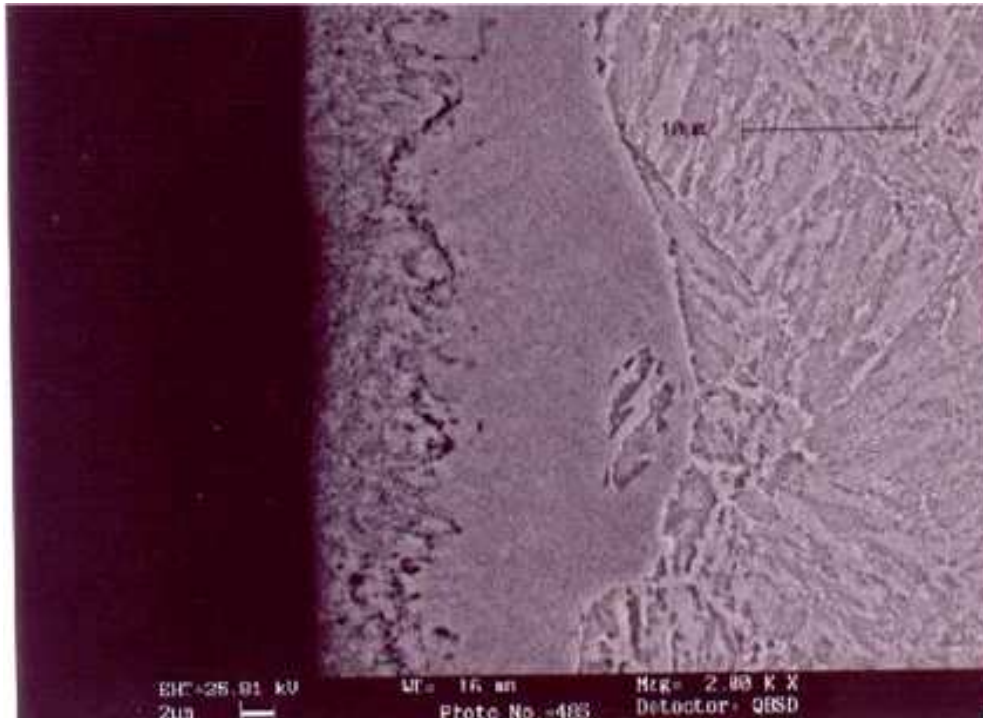
Provino 5bis tab.3. Idem come sopra.
 1500x



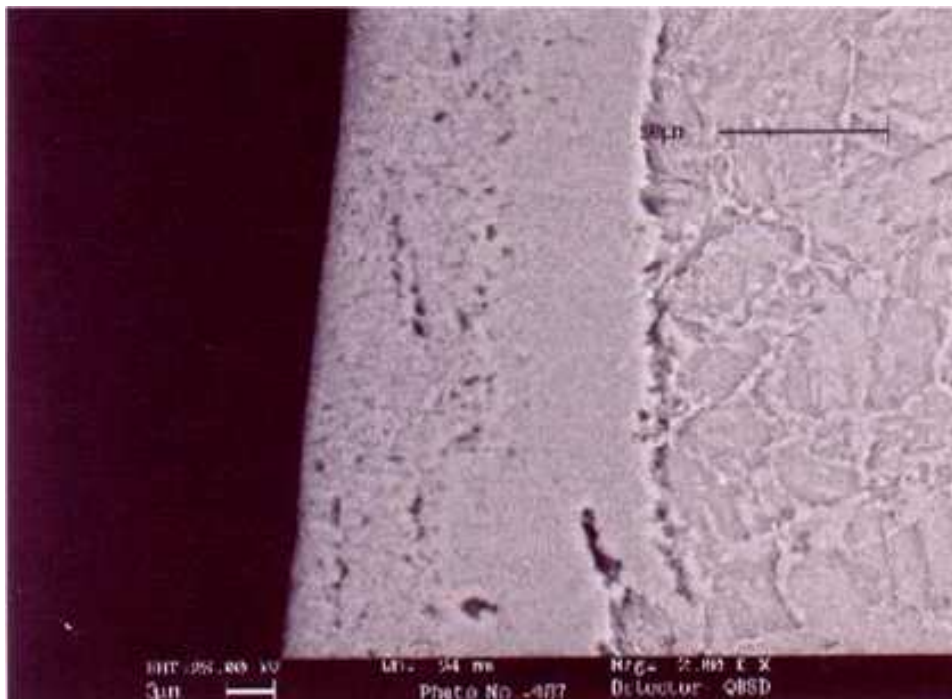
Provino 2 tab 4 Stesso provino di pag.7 ma ingrandito 4000x . Nitrurazione di 60 ore e trattamento sotto zero.



Provino 5bis tab 3 Nitrurazione gassosa dura di 120 ore. Stesso provino di pag. 7 ma con ingrandimento x4000



Provino 1 tab 2. Nitrazione gassosa dura, 60 ore. Durezza media superficiale: HV₁ 605
2000x
Aghi di nitruri sotto la coltre bianca



Provino
Tab.5 x1800 . Nitrocarburazione gassosa morbida a 550° C per 46 ore. Durezza media
superficiale HV₁ 668. Si nota sotto la coltre bianca la stessa morfologia dei nitruri
già notata nel provino 5bis tab3, nitrurato per un tempo molto lungo: aghi di
nitruri sotto la coltre bianca più grossolani di quelli ottenuti col ciclo più corto
con evidenza di un precipitato a bordo grano di probabile fase epsilon.