

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE  
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in  
Ingegneria dei Materiali**

**EFFETTI DELLA COMPOSIZIONE CHIMICA SULLA  
MICROSTRUTTURA DI ACCIAI NITRURATI**

*Relatore: Prof. Manuele Dabalà*

*Laureando: MARCO CARAI*

ANNO ACCADEMICO 2014 – 2015



# Ringraziamenti

Desidero innanzitutto ringraziare il personale de La Tempera Veneta: il mio *tutor* Andrea Bettio, il *boss* Andrea Forcato, Liliana Simion, Agnese Petracin e tutti gli operai. Perché senza di loro tutto questo lavoro non sarebbe stato possibile, e perché mi hanno accolto a braccia aperte, facendomi quasi sentire a casa.

Ringrazio il mio relatore, Prof. Manuele Dabalà, per la sua collaborazione e disponibilità, il Dott. Massimiliano Carbone per il suo importantissimo aiuto e sostegno in più occasioni, e la Dott.ssa Katia Brunelli per avermi aiutato nelle analisi con il microscopio elettronico.

Ultima, ma non ultima, la mia famiglia. Perché senza di essa non sarei qui a scrivere quello che state leggendo.



# Riassunto

Il lavoro esposto nelle prossime pagine si propone di esaminare l'influenza della composizione chimica sulla microstruttura di acciai a seguito di nitrurazione gassosa.

Questo lavoro di tesi è stato svolto presso La Tempera Veneta di Rubano (PD), mentre parte dell'analisi dei campioni è avvenuta presso il Laboratorio di Metallografia del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi di Padova.



# Indice

<b>INTRODUZIONE .....</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUZIONE ALLA NITRURAZIONE.....</b>	<b>3</b>
1.1 DEFINIZIONE.....	3
1.2 SCOPI DEL TRATTAMENTO.....	3
1.3 DIFFERENZE RISPETTO ALLA CARBOCEMENTAZIONE.....	4
1.4 MATERIALI NITRURABILI .....	4
1.5 TRATTAMENTI COMPLEMENTARI.....	5
1.6 PROCESSI POSSIBILI .....	5
1.6.1 Nitrazione gassosa.....	6
1.6.2 Nitrazione liquida .....	6
1.6.3 Nitrazione ionica.....	7
1.7 CENNI STORICI.....	8
<b>ASPETTI TEORICI DELLA NITRURAZIONE GASSOSA.....</b>	<b>15</b>
2.1 IL DIAGRAMMA FE-N.....	15
2.2 EVOLUZIONE DELLA MICROSTRUTTURA PER IL SISTEMA FE-N .....	17
2.3 IL DIAGRAMMA FE-C-N .....	20
2.4 EVOLUZIONE DELLA MICROSTRUTTURA PER IL SISTEMA FE-C-N .....	21
2.5 ELEMENTI FORMATORI DI NITRURI .....	22
2.7 EVOLUZIONE DELLA MICROSTRUTTURA PER SISTEMI SUPERIORI .....	23
2.8 TERMODINAMICA DELLA NITRURAZIONE: IL DIAGRAMMA DI LEHRER.....	24
<b>SETUP SPERIMENTALE.....</b>	<b>29</b>
3.1 ACCIAI IMPIEGATI.....	29
3.1.1 30MnB3 .....	29
3.1.2 C67 (C70).....	29
3.1.3 11SMnPb37 (AVP).....	30
3.1.4 35SMnPb10 e 36SMnPb14 (PR80).....	30
3.1.5 16NiCrMo5 e 16NiCrMo12.....	31
3.1.6 39NiCrMo3 .....	31
3.1.7 41CrMoAl7 .....	32
3.1.8 42CrMo4 .....	32
3.1.9 AISI/SAE 630 .....	32
3.2 CICLI DI NITRURAZIONE .....	33

3.2 PROCEDURE DI CARATTERIZZAZIONE .....	36
3.2.1 Durezza superficiale.....	36
3.2.2 Microdurezza.....	36
3.2.3 Microscopia ottica .....	40
3.2.4 Microscopia elettronica .....	40
<b>RISULTATI.....</b>	<b>41</b>
4.1 39NiCrMo3 .....	41
4.2 30MnB3.....	44
4.3 35SMnPb10 E 36SMnPb14 (PR80).....	45
4.4 16NiCrMo5 E 16NiCrMo12 .....	47
4.5 41CrMoAl7.....	48
4.6 42CrMo4.....	51
<b>ANOMALIE RICONTRATE .....</b>	<b>55</b>
5.1 C67 (C70) .....	55
5.2 11SMnPb37 (AVP).....	58
5.3 AISI/SAE 630 .....	61
<b>CONCLUSIONI .....</b>	<b>65</b>
<b>APPENDICE.....</b>	<b>67</b>
<b>NOMENCLATURA .....</b>	<b>69</b>
<b>RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....</b>	<b>71</b>



# Introduzione

La nitrurazione è un trattamento termochimico che ha lo scopo di migliorare alcune proprietà superficiali dei materiali metallici, prima tra tutte la durezza, ma anche la resistenza a corrosione ed all'usura. Per ottenere questi risultati viene fatto diffondere azoto all'interno dei pezzi da trattare, mantenendoli in campo ferritico, al contrario di quanto accade con la cementazione che opera in campo austenitico con carbonio.

È un trattamento che ha radici alchemiche risalenti addirittura al VII secolo a.C., eppure soltanto agli inizi del secolo scorso è stato "riscoperto", un po' per caso e un po' per necessità, in maniera indipendente da Adolph Machlet ed Adolph Fry, il primo negli Stati Uniti ed il secondo in Germania. Si trattava di una risposta ad un problema industriale e probabilmente è proprio questo approccio più fenomenologico e finalistico che ha fatto sì che a tutt'oggi non vi sia una soddisfacente conoscenza teorica in merito alla nitrurazione.

Nonostante si sia raggiunta una buona comprensione della termodinamica, della cinetica e dei processi di formazione della microstruttura, alcuni interrogativi restano ancora aperti. Se infatti la termodinamica del sistema puro Fe-N è ben nota, lo stesso non può essere detto del sistema Fe-C-N, per il quale i dati disponibili risalgono ancora agli anni '60. La crescita dei nitruri nella zona dei composti è descritta in maniera soddisfacente in termini di crescita controllata da processi di diffusione, ma mancano esperimenti che confermino i valori dei coefficienti di diffusione e che non dipendano da processi di crescita. Anche e soprattutto gli aspetti cinetici delle reazioni superficiali sono stati studiati poco, nonostante siano di importanza cruciale per una modellizzazione realistica del processo di nitrurazione. Discorsi analoghi possono essere fatti per nitrurazioni di leghe generiche Fe-M, per le quali esistono descrizioni matematiche realistiche, ma ancora manca una comprensione completa del ruolo del carbonio perlomeno sperimentalmente. L'ultimo decennio ha visto gli sforzi maggiori concentrati sullo studio della nitrurazione di acciai inossidabili, ma anche qui finora si sono ottenute solo conoscenze di base.

A questo quadro di carenze teoriche si contrappone una situazione pratica di elevata capacità di controllo del processo industriale ed i relativi risultati, in particolare quando si parla di nitrurazione gassosa.

Questo lavoro di tesi si concentra su aspetti concettualmente “a valle” del trattamento termico in oggetto, valutando cioè come la composizione chimica di un acciaio influenzi le proprietà di interesse di una nitrurazione.

Per fare ciò, verranno raccolte micrografie al fine di evidenziare le microstrutture risultanti a seguito di una nitrurazione gassosa e si eseguiranno prove di microdurezza per quantificare l'evoluzione prestazionale di diverse leghe nel passaggio da superficie a cuore dei pezzi.

Nel Capitolo 1 viene data un'introduzione di massima al trattamento di nitrurazione, per passare alla teoria nel Capitolo 2. Il Capitolo 3 è dedicato alla descrizione della parte sperimentale, comprendendo la descrizione dei materiali impiegati, dell'attrezzatura di processo utilizzata e delle procedure di caratterizzazione. I Capitoli 4 e 5 sono quindi incentrati sull'analisi dei risultati: il Capitolo 5 è riservato ai campioni che si sono comportati in maniera più o meno anomala.

# Capitolo 1

## Introduzione alla nitrurazione

In questo capitolo viene fornita una panoramica introduttiva sulla nitrurazione fornendone una descrizione ed inquadrandola dal punto di vista tecnologico e storico.

### 1.1 Definizione

La nitrurazione è un trattamento termochimico di indurimento superficiale per materiali ferrosi (sia ghise che acciai) che viene svolto in campo ferritico. Nella variante gassosa, durante il trattamento un gas contenente azoto (solitamente ammoniacca) si decompone termicamente, liberando azoto atomico che diffonde attraverso la superficie del pezzo da trattare. Grazie all'azoto atomico precipitano quindi nitruri nello strato di diffusione, i quali conferiscono una durezza superficiale finale molto elevata al pezzo trattato.

### 1.2 Scopi del trattamento

L'aumento della durezza superficiale è lo scopo principale di una nitrurazione. Ci sono però anche altri motivi che possono spingere ad eseguire questo trattamento:

- incremento della resistenza ad usura;
- aumento della resistenza a pressioni di contatto di media entità;
- miglioramento della resistenza a fatica;
- riduzione del coefficiente d'attrito;
- aumento della resistenza al grippaggio;
- mantenimento della durezza a caldo;
- aumento della resistenza a corrosione.

Questi vantaggi rendono la nitrurazione il trattamento d'elezione per pezzi come alberi a camme ed a gomiti, cilindri motoristici, valvole, ingranaggi, matrici da estrusione, perni, anelli per cuscinetti a sfere, pignoni, stampi per plastiche e materiali non ferrosi, viti per estrusione, e più in generale tutti quei componenti che durante la loro vita operativa sono soggetti ad una combinazione di usura e riscaldamento.

Ciascun degli obiettivi elencati è spiegabile in termini della peculiare microstruttura ottenuta a seguito del trattamento, e si rimanda quindi al Capitolo 2 per una trattazione più approfondita.

### 1.3 Differenze rispetto alla carbocementazione

Rispetto alla carbocementazione la durezza ottenibile con una nitrurazione è più elevata, per contro lo strato indurito risulta più sottile. Infatti è possibile raggiungere i 1200 HV superficiali (mentre la cementazione si ferma a 800 HV circa), però la profondità totale del trattamento non supera il millimetro (la cementazione al contrario può penetrare fino a 3 mm). Inoltre la durezza conferita viene successivamente mantenuta anche a temperature elevate, dell'ordine dei 500 °C, mentre nel caso di superfici cementate si assiste ad un calo di durezza già a 200 °C a causa della decarburazione.

Con una nitrurazione lo strato superficiale ottenuto risulta essere indurito per precipitazione e non per trasformazione martensitica. È infatti un trattamento condotto completamente in campo ferritico (contrariamente alla carbocementazione che richiede prima un passaggio alla fase austenitica e poi una tempra che genera martensite), ed in quanto tale la nitrurazione è anche il trattamento termochimico che deforma meno i pezzi e non causa surriscaldamento. Si registra sempre peraltro un aumento delle dimensioni finali, nell'ordine dello 0.01%, dovuto all'aumento di volume dello strato esterno che ha reagito con l'azoto, così come un incremento della rugosità superficiale  $R_a$ .

Economicamente ed organizzativamente parlando, la nitrurazione è un trattamento più costoso e che richiede tempi più lunghi.

### 1.4 Materiali nitrurabili

Come detto al §1.3, l'indurimento generato dalla nitrurazione ha natura prettamente chimica, e pertanto è grandemente influenzato dalla composizione chimica del materiale che si vuole trattare.

I nitruri di ferro sono più duri (e fragili) del ferro tal quale, ma non sono così duri come i nitruri formati da cromo, alluminio, vanadio, e molibdeno (che sono anche meno fragili). Quest'ultimo elemento inoltre riduce il rischio di fragilità alle temperature di nitrurazione. Ecco quindi che, benché tutti i materiali ferrosi possano formare nitruri di ferro in presenza di azoto nascente ed alle temperature adatte, i risultati migliori, in termini di durezza ottenibile, si hanno con acciai contenenti in lega gli elementi citati.

Esempi di acciai nitrurabili sono gli acciai:

- bassolegati contenti alluminio;
- bassolegati a tenore di carbonio medio e contenenti cromo, ad esempio quelli delle serie AISI/SAE 4100, 4300, 5100, 6100, 8600, 8700, 9300;
- da stampi per lavorazioni a caldo con il 5% di cromo, come gli AISI/SAE H11, H12 e H13;
- inossidabili austenitici della serie AISI/SAE 300;
- inossidabili ferritici e martensitici della serie AISI/SAE 400;

- inossidabili indurenti per precipitazione, come l'AISI/SAE 630, 631 e 660.

Nella fattispecie, gli acciai con alluminio in percentuali tra lo 0.85 e l'1.50% sono quelli che registrano le durezze maggiori a seguito di una nitrurazione, mentre gli acciai al cromo godono dello stesso miglioramento solo se il quantitativo di tale elemento è elevato (altrimenti diminuiscono la tenacità). Da notare come durezza e duttilità degli strati nitrurati abbiano andamenti opposti, per cui acciai al cromo nitrurati risulteranno avere una duttilità superficiale maggiore.

## 1.5 Trattamenti complementari

La nitrurazione è un trattamento termico finale, quindi non sono previsti trattamenti termici successivi e tutte le modifiche alla microstruttura devono avvenire precedentemente. Inoltre è necessario arrivare alla nitrurazione con una microstruttura stabile alle temperature di processo (cfr. §1.6.1 e Capitolo 2). Pertanto i pezzi da nitrurare devono generalmente essere prima bonificati, con una temperatura di rinvenimento superiore di almeno 30 °C rispetto alla temperatura di processo. Gli acciai inossidabili invece subiscono prima una solubilizzazione, così come gli acciai PH che inoltre possono seguire un ciclo di invecchiamento (non sempre necessario però, in quanto la nitrurazione stessa può promuovere la precipitazione della fase indurente).

Anche la condizione superficiale dei materiali ha un'importanza cruciale per la buona riuscita di una nitrurazione. Le superfici devono essere pulite e sgrassate, altrimenti la diffusione dell'azoto non sarà ottimale. Stesso dicasi per eventuali bruciature da rettifica, che passivano la superficie ed interferiscono con i processi di diffusione. Bisogna inoltre evitare assolutamente le superfici decarburate, tramite asportazione del sovrametallo interessato, poiché queste favoriscono l'ingrossamento della *coltre bianca* (vd. Capitolo 2), così come delle eccessive deformazioni plastiche (in quanto gli atomi di N e H tendono ad accumularsi nelle dislocazioni impilate al bordo dei grani deformati). Sperimentalmente si verifica come una certa rugosità superficiale incrementi la profondità totale di nitrurazione ottenibile, a parità di tutti gli altri parametri operativi.

## 1.6 Processi possibili

A seconda della provenienza dell'azoto atomico (detto anche *nascente*) si possono distinguere fondamentalmente tre processi di nitrurazione:

- gassosa;
- liquida, detta anche *salina* o *in bagno di sali*;
- ionica, nota anche come *al plasma*.

Si descrivono brevemente i tre approcci.

### 1.6.1 Nitrurazione gassosa

Viene impiegato un gas contenente azoto, solitamente ammoniacca, che viene iniettato nel forno contenente i pezzi da trattare. Alla temperatura di processo, compresa tra i 450 ed i 550 °C, e comunque non oltre i 590 °C (cfr. Capitolo 2), il ferro dei pezzi in forno si comporta da catalizzatore della reazione di dissociazione



L'azoto nascente diffonde quindi attraverso la superficie, formando nitruri di elevata durezza. Non è possibile utilizzare azoto molecolare per due motivi: l'azoto molecolare non riesce a penetrare nell'acciaio (a pressione di 1 atm e 810 °C ne viene assorbito solo uno 0.035%) e la temperatura richiesta per la sua dissociazione sarebbe troppo elevata.

Si tratta della variante sviluppata per prima, agli albori del secolo scorso, ma nonostante questo solo gli ultimi decenni hanno visto un maggiore sforzo teso alla comprensione della cinetica e della termodinamica che governano questo processo. Ad ogni modo, la nitrurazione gassosa odierna è un processo finemente controllabile, in funzione della morfologia e delle proprietà finali che si vogliono ottenere.

Tra i vantaggi, rispetto alle altre tecniche di nitrurazione:

- il potenziale chimico dell'azoto nascente è facilmente controllabile modificando il flusso di ammoniacca in entrata nel forno;
- in generale l'intero processo è altamente controllabile, grazie anche ai moderni controlli computerizzati;
- tutta la superficie dei pezzi viene trattata, ma è altrettanto semplice applicare vernici speciali se è necessario eseguire una nitrurazione differenziale;
- scala bene in dimensioni;
- i costi di impianto sono inferiori.

Tra gli svantaggi:

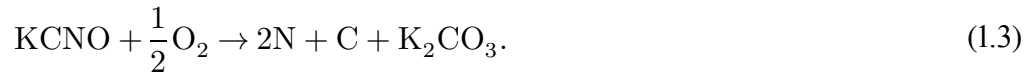
- le condizioni superficiali dei pezzi da trattare influenzano notevolmente la cinetica di reazione ed i risultati finali, richiedendo quindi un'elevata pulizia dei pezzi prima del trattamento;
- può essere necessaria un'attivazione della superficie prima del trattamento, in particolare nel caso di acciai ad alto contenuto di cromo;
- l'uso stesso dell'ammoniaca, che è tossica ed infiammabile.

### 1.6.2 Nitrurazione liquida

In questo caso l'azoto nascente proviene da un bagno salino contenente sali di cianuri. Alla temperatura di processo (tra i 550 ed i 570 °C) si ha (considerando il potassio come elemento base, ma esistono anche varianti con il sodio) la conversione di cianuri in cianati secondo la



e quindi l'ottenimento dei relativi sali dell'acido carbonico e azoto atomico come evidenzia la reazione



Tra i prodotti è visibile anche il carbonio atomico, ed infatti una nitrurazione liquida è a tutti gli effetti un processo di nitrocarburazione.

Tra i vantaggi:

- i tempi brevi, tra le due e le quattro ore, in quanto è il metodo che a parità di tempo garantisce la reattività e la diffusione più elevate;
- la semplicità operativa, poiché basta riscaldare il bagno salino ed i pezzi, immergere questi ultimi ed attendere.

Tra gli svantaggi:

- l'estrema tossicità dei reagenti e dei prodotti di reazione. Nonostante siano stati sviluppati bagni con soli cianati e carbonati alcalini, si libera sempre una frazione di ioni cianuro tossici. Questo impone dei processi di smaltimento dei bagni molto costosi e che superano il vantaggio economico dato dalla brevità del trattamento, rendendolo l'intero processo di fatto svantaggioso e al giorno d'oggi scarsamente praticato.

### 1.6.3 Nitrurazione ionica

Questo processo prevede l'impiego di una camera di reazione, contenente i pezzi da trattare, dove viene praticato il vuoto. La camera viene poi collegata al polo positivo di un generatore di tensione continua, mentre i pezzi al polo negativo. Infine, viene insufflato il gas di processo (non più ammoniaca ma azoto con aggiunte di argon e idrogeno) nella camera, sempre a pressione ridotta (non più di 0.01 atm), mentre viene innalzata la differenza di potenziale erogata dal generatore fino ad alcune centinaia di volt.

In queste condizioni il gas di processo diventa plasma, per il fenomeno della *glow discharge*. Infatti gli elettroni rilasciati dal catodo (i pezzi da trattare) nel tragitto verso l'anodo (le pareti del reattore) risultano accelerati e collidono con il gas, ionizzandolo e scaldandolo. A loro volta gli ioni azoto  $\text{N}^+$  così ottenuti vengono accelerati dal campo elettrico instaurato e bombardano la superficie dei pezzi, scaldandoli e nitrurandoli.

Si tratta del processo sviluppato più di recente (cfr. §1.7) nonché il più versatile, e presenta numerosi vantaggi:

- i tempi di processo sono notevolmente più brevi poiché il processo di diffusione dell'azoto è favorito ed accelerato dal bombardamento ionico;
- la modulazione del gas di processo, iniettando dapprima solo argon e idrogeno e poi anche l'azoto, permette di rimuovere le ultime tracce di ossidi ed impurezze dalla superficie dei pezzi prima che abbia luogo la nitrurazione vera e propria, ed aiuta inoltre a mantenere la stabilità termica del plasma;
- è richiesta meno energia, poiché è sufficiente scaldare solo i pezzi da trattare e non l'intero forno. Tra l'altro, la formazione stessa del plasma ed il bombardamento ionico dei pezzi contribuisce al loro riscaldamento;
- il *range* delle temperature di processo risulta ampliato, poiché la diffusione di azoto avviene già a temperature inferiori (contribuendo ad abbassare ulteriormente la richiesta energetica del processo) ma risulta comunque possibile salire anche fino ai 600 °C;
- l'impiego di gas inerti per l'atmosfera nitrurante riduce l'impatto ambientale;

Per contro, uno svantaggio della nitrurazione ionica è rappresentato da:

- la scarsa finitura superficiale finale in termini di eccessiva rugosità, e dovuta allo *sputtering*, problema peraltro risolvibile con configurazioni d'impianto particolari in cui la tensione catodica non viene applicata direttamente ai pezzi ma ad uno "schermo sacrificale".

I risultati finali sono del tutto comparabili con le altre metodiche descritte, con la formazione di uno strato di composti ed uno strato di diffusione (cfr. Capitolo 2) e la possibilità, intervenendo sui parametri di processo (tensione, corrente, temperatura, pressione e composizione del gas), di regolare i rapporti cristallografici dei nitruri che si formano.

## 1.7 Cenni storici

Primi rudimentali tentativi comparabili all'odierna nitrurazione si possono far risalire all'Alto Medioevo, quando i fabbri effettuavano tempre in bagni di urina di cavallo: l'urea in essa contenuta, portata ad alta temperatura dai pezzi roventi, decomponeva in ammoniaca e quindi azoto. Bisogna però aspettare il XX secolo per giungere ad uno studio più scientifico e meno alchemico di tale processo metallurgico.

Durante i primi anni del '900 infatti Adolph Machlet, ingegnere metallurgico presso la American Gas Company di Elizabeth, nel New Jersey (USA), si accorse che i processi di carbonizzazione portavano a problemi di distorsione ed ossidazione. Il 25 maggio 1906 presentò quindi una domanda di brevetto che prevedeva la sostituzione dell'aria nei forni con ammoniaca, brevetto che venne riconosciuto il 24 giugno 1913 (US Patent 1,065,697). Poco dopo aver presentato tale domanda, Machlet scoprì che l'azoto è parzialmente solubile nel ferro e che il trattamento ad alte temperature in atmosfere a base di ammoniaca generava una superficie relativamente dura negli acciai al carbonio e basso legati e migliorava significativamente la resi-



stenza a corrosione. Cosa più importante, tali risultati non richiedevano né l'impiego di temperature elevate né il rapido raffreddamento. Infatti i pezzi trattati esibivano questi miglioramenti seguendo un raffreddamento libero all'interno dei forni, sempre immersi nell'atmosfera a base di ammoniacca, risultando alla fine privi di distorsioni ed ossidazioni superficiali. Ne ricavò la documentazione per sostenere un'altra richiesta di brevetto il 19 marzo 1908, anch'essa accolta il 24 giugno 1913 (US Patent 1,065,379). Si trattava della nascita, negli Stati Uniti, della nitrurazione come trattamento termochimico ufficialmente riconosciuto. Machlet presentò un'ulteriore richiesta di brevetto il 12 luglio 1907 (accolta poi il 14 aprile 1914, US Patent 1,092,925), introducendo di fatto anche la nitrocarburazione gassosa, ovvero un processo in due fasi che prevedeva un primo trattamento termico in un'atmosfera idrocarbureica addizionata con ammoniacca seguito da un secondo trattamento in sola ammoniacca.

Nonostante l'importanza tecnologica di tali brevetti ed i continui studi in materia di Machlet, il suo lavoro ebbe scarso seguito, sia in patria che oltreoceano. Infatti sempre durante lo stesso periodo, parallelamente ed indipendentemente, un programma di ricerca simile venne avviato presso le Acciaierie Krupp di Essen, in Germania. Il responsabile del progetto, Adolph Fry, riconobbe da subito la solubilità dell'azoto nel ferro ad alte temperature, producendo dati che hanno contribuito alla tracciatura del diagramma di equilibrio ferro-azoto impiegato tutt'oggi. Come Machlet, anche Fry verificò che l'assorbimento di azoto causava un incremento della durezza superficiale, dapprima analizzando un acciaio con lo 0.39% di carbonio ed il 2.85% di cromo. Fry ebbe quindi l'idea di analizzare l'influenza di elementi alliganti quali cromo, molibdeno, vanadio, tungsteno, manganese e titanio sulla durezza finale, scoprendo che acciai calmati con tenori di alluminio fino all'1% risultavano più duri del previsto. Analisi al microscopio rivelavano una struttura composta da nitruri non solo duri ma anche stabili al rinvenimento, e questo spinse Fry a formalizzare una richiesta di brevetto per una serie di acciai, denominati Nitralloy, pensati specificatamente per trattamenti in atmosfera azotata. Tale richiesta fu accettata e così le Acciaierie Krupp furono le prime al mondo a produrre acciai da nitrurazione. Fry presentò un'ulteriore richiesta di brevetto il 29 settembre 1921 (riconosciuta poi il 18 marzo del 1924) che descriveva un "metodo di indurimento di acciai legati tramite nitrurazione". Come per Machlet, il processo da lui proposto si basava sul cracking termico dell'ammoniaca per ottenere l'azoto richiesto, ma senza l'uso dell'idrogeno come diluente. Si trattava quindi di un processo monostadio in fase gassosa del tutto simile a quello impiegato oggi nel caso di nitrurazione gassosa.

Sempre in Europa, verso la fine degli anni '20, anche una compagnia di Sheffield, in Inghilterra, sviluppò un gruppo di acciai dedicati alla nitrurazione sotto l'autorizzazione delle Acciaierie Krupp, denominati come in Germania Nitralloy. La compagnia era la Thomas Firth and John Brown Steelworks, meglio conosciuta come Firth Brown Steels. Gli acciai della Firth Brown erano designati con la sigla "LK" e riconosciuti secondo il British Standard 970 come En 40 A, En 40 B, En 40 C, En 41 A ed En 41 B. Concepiti per la nitrurazione, si trattava di acciai al

cromo-molibdeno. La serie En 41 conteneva alluminio, che generava una superficie molto più dura dopo il trattamento.

**Tabella 1.1.** Composizioni degli acciai da nitrurazione secondo le normative britanniche. La denominazione internazionale degli acciai En 40 A, B e C è 31CrMoV9; per gli acciai En 41 A e B è 34CrAlMo5. Per fosforo e nickel sono riportati i valori massimi ammissibili

	C	Si	Mn	P	Cr	Mo	Ni	V	Al
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
<b>En 40 A</b>	0.20÷0.35	0.10÷0.30	0.40÷0.55	0.05	2.90÷4.00	0.60÷0.80	0.40	-	-
<b>En 40 B</b>	0.20÷0.30	0.10÷0.35	0.40÷0.65	0.05	2.90÷3.50	0.40÷0.70	0.40	0.10÷0.30	-
<b>En 40 C</b>	0.30÷0.50	0.10÷0.35	0.40÷0.80	0.05	2.90÷3.50	0.70÷1.20	0.40	0.10÷0.30	-
<b>En 41 A</b>	0.25÷0.35	0.10÷0.35	0.65 max	0.05	1.40÷1.80	0.10÷0.25	0.40	-	0.90÷1.30
<b>En 41 B</b>	0.25÷0.45	0.10÷0.35	0.65 max	0.05	1.40÷1.80	0.10÷0.25	0.40	-	0.90÷1.30

Le principali differenze tra l'approccio statunitense e quello tedesco alla nitrurazione si possono riassumere nei seguenti punti:

- il processo di Machlet utilizzava l'idrogeno come gas diluente per controllare il potenziale nitrurante sia del gas che dell'acciaio, controllando di conseguenza la metallurgia della superficie risultante;
- Fry invece manipolava il processo tramite l'alligazione dell'acciaio stesso migliorando la durezza a cuore e la resistenza a trazione.

Come già accennato, il processo Machlet non ebbe fortuna negli Stati Uniti, poiché si pensava avesse un'utilità pratica ed un valore commerciale pressoché nulli. Al contrario, in Germania il processo Fry fu molto impiegato all'indomani della Prima Guerra Mondiale, e conobbe un grande successo nel campo aeronautico, tessile, ferroviario, automobilistico ed industriale.

Nel 1926 cominciò a giungere oltreoceano la voce del successo del processo Fry presso gli industriali americani, spingendo la Society of Manufacturing Engineers (SME) ad interessarsi all'approccio tedesco alla nitrurazione. La SME mandò l'allora presidente della società Zay Jeffries di Cleveland, in Ohio, alla volta della Germania per visitare le Acciaierie Krupp e Fry in quell'anno. Fu durante questo incontro che Jeffries invitò Fry a partecipare alla successiva conferenza della SME a Chicago e presentare un articolo sulle tecniche e le applicazioni del suo processo. Fry era impossibilitato ma riconobbe l'importanza di tale invito, e così fu il suo amico e collega Pierre Aubert a tenere la presentazione al suo posto, presentazione che aiutò nella commercializzazione del processo negli USA. L'intervento di Aubert alla conferenza era incentrato sui seguenti punti:

- con il processo di Fry si ottenevano elevate durezza superficiali con distorsioni minime;
- le proprietà a cuore rimanevano inalterate;
- la resistenza ad usura ed i valori di durezza ottenuti risultavano più alti di quelli ottenibili con tutti gli altri processi allora conosciuti;

- la nitrurazione, se condotta a temperature inferiori a quelle di un precedente rinvenimento, non influenzava le proprietà a cuore;
- i componenti nitrurati non esibivano tensioni residue causata dalla tempra come negli altri trattamenti di indurimento superficiale;
- gli acciai legati nitrurati mostravano resistenza all'ossidazione;
- i risultati migliori si ottenevano con acciai induriti, rinvenuti e rettificati prima della nitrurazione.

La presentazione di Aubert fu accolta con grande entusiasmo ed in breve tempo i metallurgisti americani incominciarono ad analizzare i parametri di processo della nitrurazione e gli effetti degli elementi alliganti sul risultato finale. Si riportano alcuni degli studi più importanti.

I metallurgisti H. W. McQuaid e W. J. Ketcham della Timken Detroit Axle Company di Detroit, in Michigan, condussero una serie prove per valutare il (relativamente) nuovo processo di nitrurazione. Furono oggetti di studio l'influenza:

- della temperatura sulla formazione e la profondità del rivestimento;
- degli elementi alliganti nei nuovi acciai Nitralloy;
- della temperatura sulla dilatazione e la distorsione;
- della durata del trattamento sulla profondità e la crescita dei rivestimenti;
- della combinazione di ammoniaca e idrogeno e della diluizione con idrogeno;
- di raffreddamenti lenti e bruschi.

Gli studi richiesero circa due anni, al termine dei quali presentarono un resoconto nel 1928. Si concentrarono per lo più sulla temperatura di processo, in particolare tra i 540 °C ed i 650 °C. Il limite superiore era significativamente più basso delle temperature impiegate da Machlet, che andavano da 480 °C a 980 °C. McQuaid e Ketcham conclusero che temperature di processo più elevate influenzavano la durezza a cuore di acciai legati ma avevano uno scarso effetto sulla nitrurabilità stessa a tali temperature. Scoprirono anche che temperature più elevate aumentavano le probabilità di sviluppare una rete di nitruri, in particolare vicino agli spigoli dei pezzi, a causa della solubilità dell'azoto nel ferro più elevata. Se presenti, tali reti provocano la rottura precoce della superficie a causa di cricature ed esfoliazione.

Arrivarono alla conclusione che la nitrurazione è molto più semplice da controllare della cementazione. Scoprirono anche che le proprietà di resistenza a corrosione per acciai legati e basso legati risultavano estremamente migliorate quando sottoposti a *salt spray test*, e che sostanzialmente qualunque acciaio può essere nitrurato, anche quelli al solo carbonio ed il ferro dolce.

Inoltre McQuaid e Ketcham furono i primi a studiare la coltre bianca e la zona dei composti. Scoprirono che la "struttura bianca" può essere un semplice strato di nitruri di solo ferro oppure avere una composizione chimica più complessa, interessando anche gli elementi in lega. Un'ulteriore conclusione fu che la coltre bianca è sì estremamente dura ma anche molto fragile e

quindi la sua formazione andrebbe evitata se possibile. Studiarono anche l'effetto della decarburazione sulla diffusione dell'azoto e la resistenza meccanica degli strati nitrurati, e i risultati che raccolsero mostrarono che i pezzi da trattare non devono esibire segni di decarburazione superficiale, pena l'esfoliazione dello strato nitrurato dal substrato.

Nello stesso periodo Robert Sergerson, ricercatore presso i laboratori della Central Alloy Steel Corporation di Canton, in Ohio, presentò un articolo (nel luglio 1929) che esaminava il lavoro di Fry su acciai contenenti cromo, alluminio, molibdeno, vanadio e tungsteno. Insieme a McQuaid e Ketcham, Sergerson concluse che la chimica di processo ed il controllo del processo erano molto più semplici che nella cementazione. Esaminò anche l'effetto del riscaldamento successivo alla nitrurazione sulla durezza superficiale, trovando che all'aumentare della temperatura le proprietà risultanti erano sempre decisamente superiori rispetto ai casi di cementazione seguita da tempra. La durezza superficiale di un acciaio al cromo-alluminio decadeva a partire dai 525 °C, e comunque in scarsa misura. Lavorò con molti altri acciai confrontando l'effetto della temperatura sia su acciai nitrurati che cementati e temprati, ottenendo sempre risultati simili. L'attrezzatura che usò per i suoi esperimenti non era dissimile dai moderni forni per nitrurazione gassosa, eccezion fatta per i materiali di costruzione ed i controlli computerizzati. Sergerson esaminò anche gli effetti della temperatura e del flusso di ammoniaca sugli acciai legati, scoprendo che un incremento del flusso di gas a 510 °C non portava a differenze significative nella durezza superficiale e nella profondità efficace. La temperatura da sola invece aveva un effetto opposto su durezza e profondità: al suo aumentare infatti, la profondità aumentava ma la durezza diminuiva. Nel suo lavoro trattò acciai al cromo ed alluminio ed analizzò le differenze causate dalla variazione dei contenuti di alluminio e nickel. Risultò che il nickel non era un formatore di nitruri, ma tendeva a ritardare la diffusione di azoto se presente in quantità significative.

Victor Homerberg fu un professore associato di metallurgia al Massachusetts Institute of Technology e forniva consulenze per la Ludlum Steel Company, mentre J. P. Walsted era un suo dottorando presso la stessa università quando assieme presentarono i risultati delle loro ricerche sulla nitrurazione. Studiarono gli effetti della temperatura fino a 750 °C, arrivando a conclusioni analoghe a quelle di Sergerson. Similmente per quanto riguarda gli effetti della decarburazione superficiale, giungendo agli stessi risultati di McQuaid e Ketcham.

Nei primi tempi di sviluppo della tecnica di nitrurazione si osservava sempre la formazione di una coltre bianca sulla superficie degli acciai trattati. Le analisi identificarono questo strato come un composto multifase, costituito da una fase  $\epsilon$  ed una fase  $\gamma'$ . Buona parte di questa scoperta è da attribuirsi al Carl F. Foe del MIT, che non solo identificò la coltre e le sue caratteristiche, ma sviluppò anche una tecnica per ridurne lo spessore. Oggigiorno tale tecnica è conosciuta con il nome di processo Foe, o processo bi-stadio. Come lascia intuire il nome, il processo Foe si compone di due fasi distinte. La prima parte consiste in un normale ciclo di nitrurazione a circa 500 °C con una dissociazione di ammoniaca compresa tra il 15% ed il 30%

(ovvero l'atmosfera contiene dal 70% all'85% di ammoniaca). Si ottiene così un composto ricco in azoto alla superficie. Completata questa fase, la temperatura del forno viene alzata a 560 °C circa, portando la dissociazione di ammoniaca al 75÷85% e mantenendo questi parametri il più possibile costanti. Questa tecnica viene utilizzata per ridurre la formazione della sola zona dei composti.

Tra la storia delle tecniche di nitrurazione alternative a quella gassosa infine si riporta quella della nitrurazione ionica. Il processo risale al 1932, quando il fisico tedesco Wehnheldt sviluppò il cosiddetto metodo "con scarica a bagliore", non senza incontrare numerose difficoltà nel controllo della scarica stessa. Con l'aiuto del fisico ed imprenditore svizzero Bernhard Berghaus riuscì a stabilizzare il processo, ed assieme fondarono la Klockner Ionen GmbH, specializzata nella produzione di utensili nitrurati. Nonostante questo processo sia stato applicato con successo dagli industriali tedeschi nel corso della Seconda Guerra Mondiale, non venne impiegato diffusamente perché ritenuto troppo complesso, troppo costoso e non sufficientemente affidabile da garantire risultati consistenti e ripetibili. Solo negli anni '70 questo processo venne riconosciuto industrialmente, in particolare in Europa.

L'importanza del processo al plasma va ricercata nel fatto che non è necessaria la decomposizione di un gas per ottenere azoto sulla superficie dell'acciaio. Il processo si basava sulla ionizzazione di azoto molecolare per ottenere ioni azoto. Essendo questa reazione più rapida, i tempi totali di trattamento risultavano accorciati. La nitrurazione inoltre non risultava più vincolata alla presenza di elementi formatori di nitruri in lega, ed infatti oggi si può condurre su praticamente qualunque metallo: acciai, ghise, leghe refrattarie, alluminio e sinterizzati metallici.

Negli Stati Uniti, dopo la Seconda Guerra Mondiale e nel corso degli anni '50, la General Electric Company di Lynn, nel Massachusetts, gestiva un laboratorio denominato Electromechanical Engineering and Physics Unit. Lì Claude Jones e Derek Sturges, insieme a Stuart Martin, svilupparono la prima unità per la nitrurazione ionica negli Stati Uniti ed applicarono con successo il processo a numerosi materiali.



# Capitolo 2

## Aspetti teorici della nitrurazione gassosa

In questo capitolo viene trattato nel dettaglio l'assorbimento di azoto da parte del sistema ferro puro e ferro con carbonio. Si descriverà quindi la peculiare microstruttura risultante. Poiché questo lavoro di tesi verte sulla nitrurazione gassosa, verrà sempre considerata come atmosfera di trattamento una miscela di ammoniaca ed idrogeno.

### 2.1 Il diagramma Fe-N

La solubilità dell'azoto nel ferro è parziale e dipende dalla pressione parziale di  $N_2$  (in ragione di  $\sqrt{p_{N_2}}$ ) e dalla temperatura, come evidenziato dal diagramma di equilibrio Fe-N sperimentale in Figura 2.1, dove si possono distinguere le diverse fasi ottenibili all'equilibrio ed alla pressione di 1 atm. Si possono vedere:

- il ferro  $\alpha$ [N, C], con reticolo CCC, per quantità di azoto comprese tra lo 0.001 e lo 0.115%, ed in cui l'azoto è interstiziale nei siti ottaedrici;
- il nitruro  $\gamma'$ , con reticolo CFC e di stechiometria  $Fe_4N_{1-x}$ , per quantitativi di azoto tra il 5.7 ed il 6.1% a 450 °C;
- il nitruro  $\epsilon$ , di reticolo EC e con stechiometria  $Fe_2N_{1-z}$ , quando il tenore di azoto è compreso tra l'8.25 e l'11%;
- il nitruro  $\xi$ , con struttura ortorombica e formula  $Fe_2N$ , per temperature inferiori a 500 °C e per tenori di azoto tra l'11 e l'11.35%;
- il ferro  $\gamma$ [N, C] oltre i 590 °C, e capace di disciogliere un massimo del 2.8% di azoto a 650 °C;
- un eutettoide di ferrite e nitruri  $\gamma'$  per un quantitativo di azoto pari al 2.35%, noto come *braunite*.

Quest'ultima fase ha l'aspetto di una perlite fine, è molto fragile ed il ciclo di nitrurazione dovrà evitare la sua formazione, dunque non si può operare oltre i 580 °C, restando così in campo ferritico.

Dal diagramma ne consegue che quando il contenuto di azoto supera il limite di solubilità nel ferro  $\alpha$  la prima fase a formarsi è il nitruro  $\gamma'$ , e solo all'aumentare del tenore di azoto può formarsi il nitruro  $\epsilon$ . Bisogna precisare che la stabilità di questo diagramma è valida solo sulla superficie di campioni a contatto con un mezzo nitrurante di potenziale chimico di azoto costante. Si tratta di una precisazione estremamente importante perché in mancanza di questa

condizione, per tempi sufficientemente lunghi e temperature abbastanza elevate, sia la ferrite  $\alpha$  che i nitruri  $\gamma'$  ed  $\epsilon$  danno origine a  $\text{Fe}_3$  ed  $\text{N}_{2,g}$ , ovvero sia le fasi stabili “realmente” stabili del sistema Fe-N: è ampiamente documentata infatti la porosità della coltre bianca nella parte più superficiale (Figura 2.2).

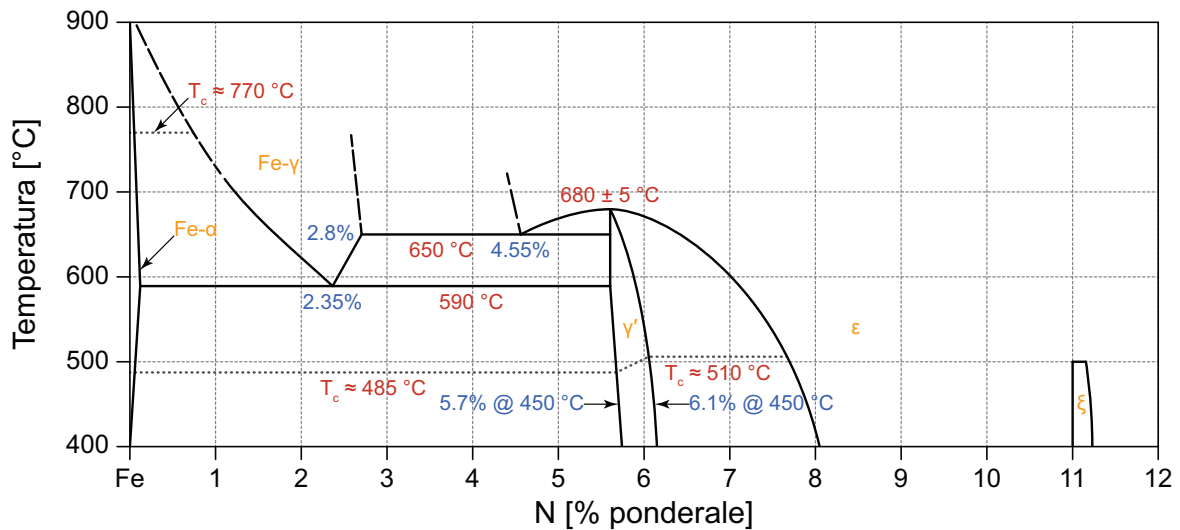
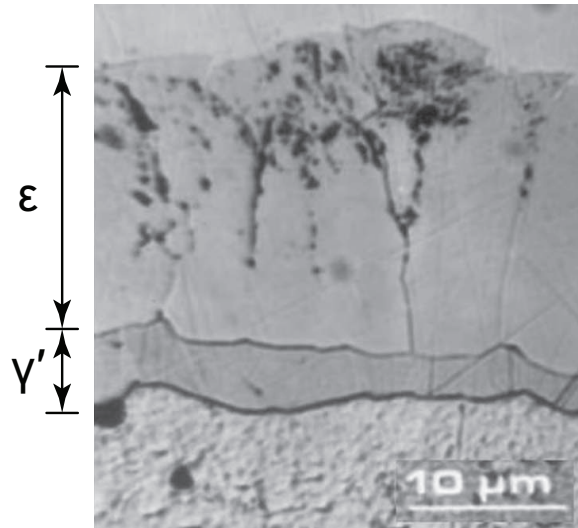


Diagramma Fe-N.eps

**Figura 2.1.** Diagramma di fase sperimentale del sistema Fe-N alla stabilità ad 1 atm



Porosità.eps

**Figura 2.2.** Porosità nel sottostrato  $\epsilon$  sviluppata durante la nitrurazione di un substrato di ferro  $\alpha$  a  $570^\circ\text{C}$  per 7 h e con  $r_N$  pari a  $1.93 \text{ atm}^{-1/2}$  dovuta alla ricombinazione dell'azoto atomico disciolto in  $\text{N}_2$  gassoso, sia ai bordi di grano che internamente ai grani stessi. La porosità è più pronunciata nella parte a contatto con l'atmosfera nitrurante, perché è la parte formata per prima e quella con il contenuto di azoto atomico disciolto più alto. La pressione all'interno dei pori è così elevata che la distorsione locale in prossimità della superficie porta a “fuoriuscite” localizzate di materiale nitrurato. I pori, evolvendosi ai bordi di grano, possono fondersi assieme negli stadi più avanzati della nitrurazione, portando alla formazione di bordi di grano “aperti” ed in diretto contatto con l'atmosfera nitrurante. Immagine OM; sezione trasversale; attacco con Nital all'1%; luce verde; illuminazione obliqua



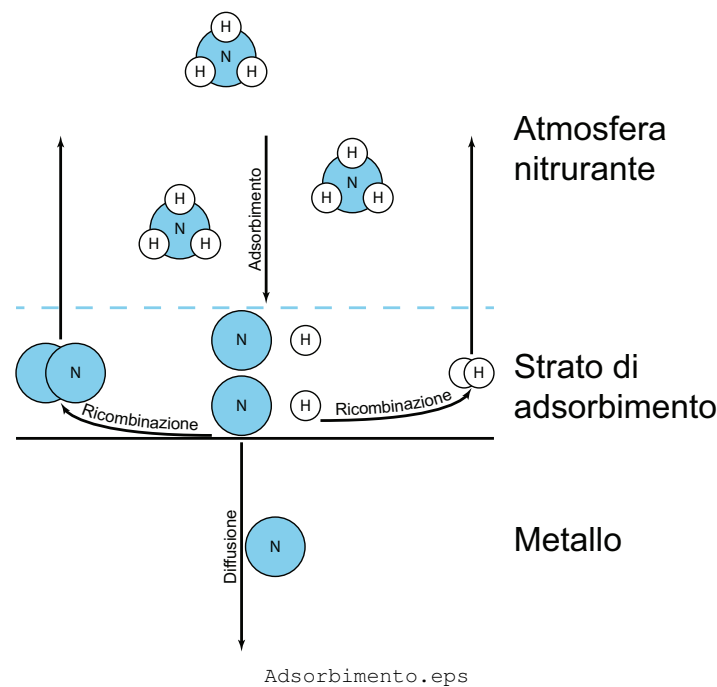
## 2.2 Evoluzione della microstruttura per il sistema Fe-N

Come già accennato nel Capitolo 1, il ferro svolge un'importante funzione catalitica nella dissociazione dell'ammoniaca in azoto durante la nitrurazione.

Nel dettaglio, le molecole di ammoniaca vengono trasportate allo strato limite immediatamente adiacente alla superficie del componente (la linea tratteggiata in azzurro di Figura 2.3) e da qui diffondono poi attraverso lo strato limite fino ad essere adsorbite sulla superficie del pezzo. Qui avviene la decomposizione catalitica secondo la reazione



A questo punto parte della reazione di dissociazione regredisce, per dare azoto ed idrogeno molecolari che si allontanano dalla superficie uscendo dallo strato limite, mentre l'azoto nascente adsorbito passa in soluzione solida nel ferro  $\alpha$ .



**Figura 2.3.** Rappresentazione schematica dei processi che avvengono durante la nitrurazione

La nitrurazione su di un campione di ferro  $\alpha$  porta alla formazione, sulla superficie del pezzo, di due zone distinte: uno *strato di composti* più esterno ed una *zona di diffusione* sottostante. Lo strato di composti, noto anche come *coltre bianca* per via del colore, è a sua volta costituito da nitruri  $\epsilon$  e  $\gamma'$ , mentre la zona di diffusione contiene nitruri  $\gamma'$  aciculari ed azoto in posizione interstiziale.

La formazione della coltre bianca segue una precisa sequenza. Nelle prime fasi della nitrurazione l'azoto viene dissolto dalla matrice ferritica. Nel momento in cui il tenore di azoto raggiunge il limite di saturazione (4% atomico a 592 °C alla superficie) inizia a formarsi nitruro  $\gamma'$ . Non si assiste immediatamente alla nascita di  $\gamma'$  perché deve trascorrere un tempo di incubazione che consenta al livello di azoto sulla superficie di raggiungere il livello critico mentre si svolgono questi tre meccanismi competitivi:

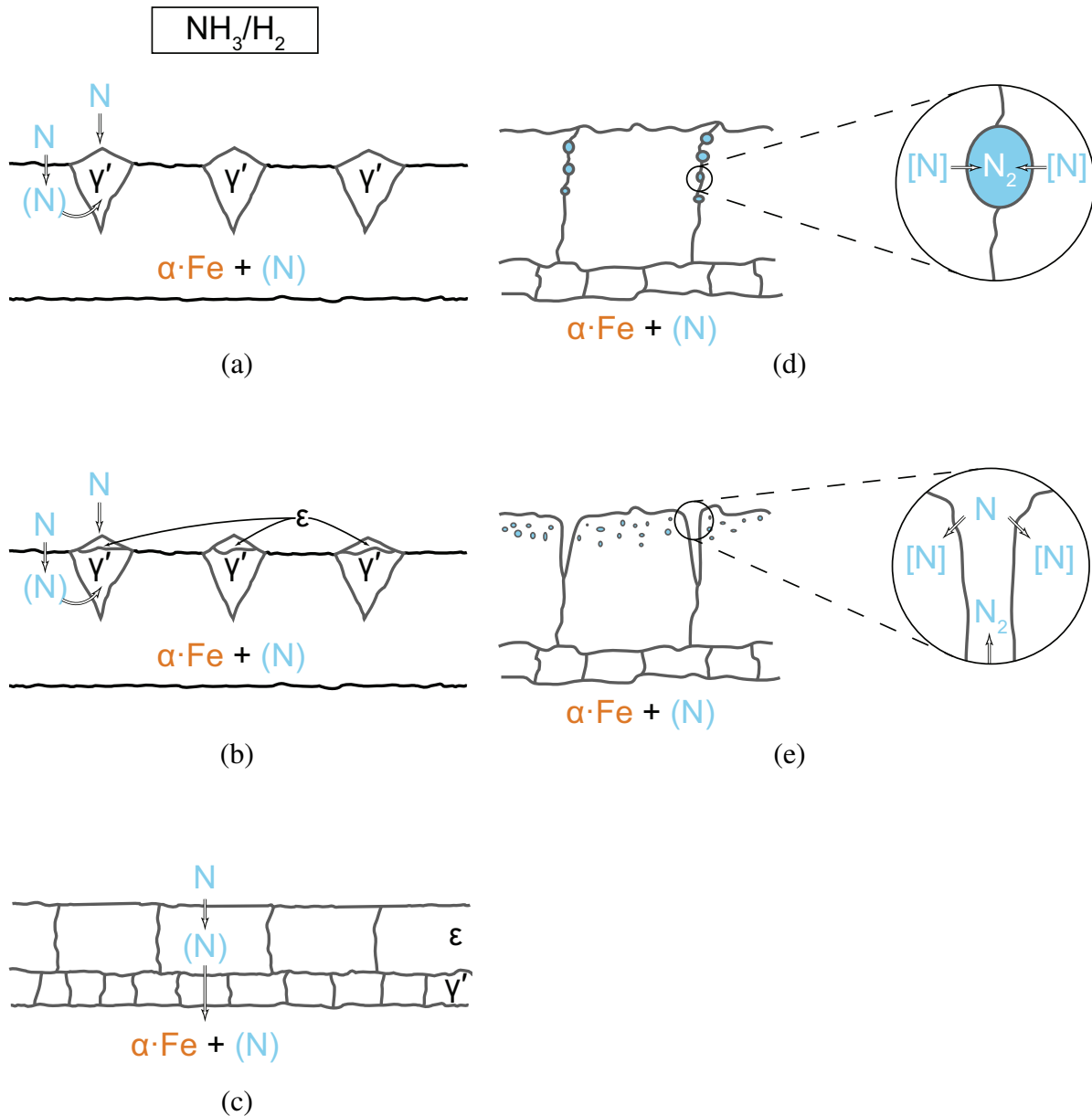
- rifornimento di azoto molecolare tramite dissociazione dall'atmosfera di processo;
- rimozione dell'azoto nascente adsorbito tramite diffusione all'interno del pezzo;
- rimozione dell'azoto nascente per ricombinazione in azoto molecolare e desorbimento dalla superficie.

Inizialmente si formano nuclei isolati di nitruro  $\gamma'$ , che crescono via via grazie all'apporto di azoto molecolare attraverso la ferrite, piuttosto che attraverso il nitruro stesso, in quanto il coefficiente di diffusione dell'azoto nascente attraverso il ferro  $\alpha$  è molto più elevato di quello attraverso il nitruro. Inizialmente quindi avranno una morfologia come in Figura 2.4a, causata da una crescita orientata prevalentemente in direzione normale alla superficie. Con il passare del tempo l'incremento della componente laterale della crescita fa sì che i nuclei di  $\gamma'$  si uniscano, formando uno strato compatto.

Se il potenziale nitrurante dell'atmosfera di trattamento supera un certo valore critico, è possibile che prima della fusione dei nuclei di  $\gamma'$  si formi del nitruro  $\epsilon$  in cima ad essi (Figura 2.4b). Ad ogni modo la formazione dei nitruri non avviene in condizioni di equilibrio perché nelle prime fasi si ha un transiente della concentrazione di azoto adsorbito e quindi inizialmente si forma sempre  $\gamma'$ . Sia i nuclei di  $\epsilon$  che di  $\gamma'$  evolvono fino ad originare due strati distinti e compatti (Figura 2.4c).

A questo punto l'arricchimento in azoto del substrato, con precipitazione di nitruri  $\alpha''$  ( $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ ) e  $\gamma'$ , non è più condizionato dall'atmosfera nitrurante, ma dalla diffusione dell'azoto nello strato di nitruri. La velocità di diffusione dell'azoto è molto più bassa nello strato di  $\gamma'$ , circa dodici volte inferiore rispetto ad  $\epsilon$ , e questo fa sì che sia quest'ultimo ad ispessirsi maggiormente.

Come già anticipato al §2.1, i nitruri non immediatamente in superficie non sono in equilibrio termodinamico e pertanto decompongono in ferro ed azoto molecolare che genera porosità per tempi di nitrurazione sufficientemente lunghi (di solito alcune ore, Figura 2.4d e 2.4e). Il fenomeno è visibile già al microscopio ottico per lo strato di  $\epsilon$  in particolare nei punti formati per primi, mentre richiede un microscopio elettronico per essere apprezzato nella fase  $\gamma'$  e nella zona di diffusione sottostante. La formazione della porosità naturalmente rende più debole e friabile lo strato di composti, però consente anche che all'atmosfera nitrurante di penetrare più all'interno dello strato non più compatto: ciò favorisce l'arricchimento in azoto e fa aumentare la velocità di nitrurazione.

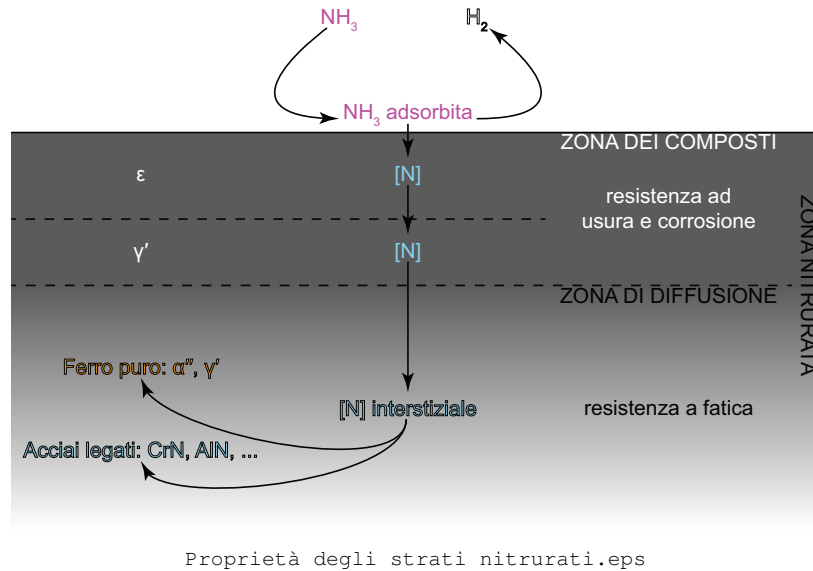


Coltre bianca.eps

**Figura 2.4.** Evoluzione microstrutturale del ferro  $\alpha$  in seguito alla nitrurazione. Inizialmente (a) nuclea  $\gamma'$  alla superficie e cresce tramite l'apporto di azoto nascente attraverso  $\gamma'$  stessa e la ferrite circostante. Contemporaneamente (b) può nascere la fase  $\epsilon$  in cima ai nuclei di  $\gamma'$  prima che questi si siano fusi assieme, tramite accrescimento laterale, formando uno strato compatto. Ne deriva (c) un doppio strato  $\epsilon/\gamma'$ , la cui crescita può proseguire solo grazie alla diffusione di ulteriore azoto atomico attraverso di essi. Per tempi lunghi si ha decomposizione dei nitruri formati ( $\epsilon$  in particolare) immediatamente sotto la superficie (d), con formazione di cavità contenenti azoto molecolare gassoso sia ai bordi di grano sia intragranularmente. I pori ai bordi grano (perpendicolari alla superficie) coalescono (e) formando dei microcanali in diretta comunicazione con l'atmosfera nitrurante

All'assorbimento di azoto si accompagna una dilatazione volumetrica nell'ordine dello 0.01% (cfr. §1.3) che genera uno stato di compressione su tutto lo spessore interessato dal trattamento. Questo stato tensionale unito all'anisotropia microstrutturale ottenuta si riflette nelle differenti

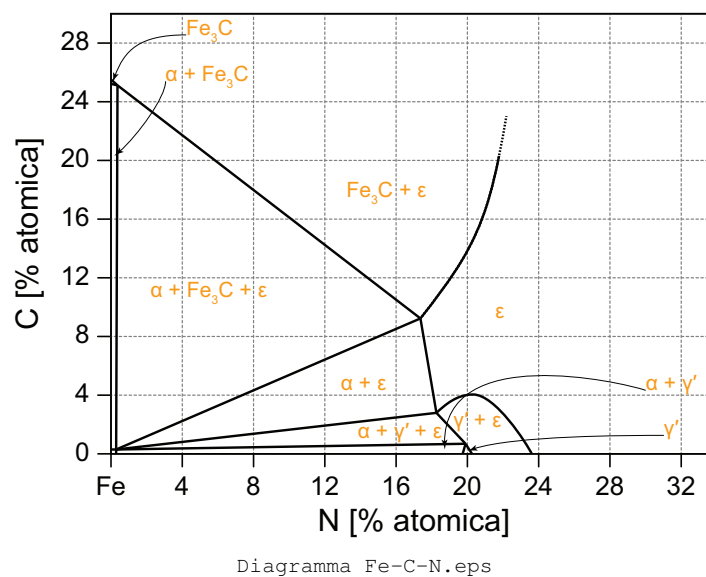
proprietà che la nitrurazione conferisce. La coltre bianca, dura e fragile, è dotata di proprietà anti-corrosione e tribologiche, mentre lo strato di diffusione risulta avere una resistenza a fatica incrementata (vd. Figura 2.5).



**Figura 2.5.** Illustrazione schematica della microstruttura risultante dalla nitrurazione di ferro o di una lega ferrosa e delle relative proprietà risultanti

## 2.3 Il diagramma Fe-C-N

Più rappresentativo dei casi pratici risulta il diagramma di fase del sistema ternario Fe-C-N calcolato in Figura 2.6. Si può notare come in presenza di carbonio sia il nitruro  $\epsilon$  la prima fase che viene a crearsi.



**Figura 2.6.** Diagramma di fase calcolato del sistema Fe-C-N a 580 °C. I campi di  $\alpha$ ,  $\gamma'$  e della cementite non sono rappresentati in scala

Al contrario il nitruro  $\gamma'$  si forma solo per un intervallo relativamente ristretto di bassa concentrazione di carbonio, e comunque coesiste con la fase  $\epsilon$ .

Questo comportamento si può spiegare con la somiglianza cristallografica tra il reticolo ortorombico e quello EC: la cementite dovuta alla presenza di carbonio ha un reticolo ortorombico che si converte facilmente in quello esagonale proprio del nitruro  $\epsilon$ .

## 2.4 Evoluzione della microstruttura per il sistema Fe-C-N

Il sistema ferro-carburo di ferro nel complesso reagisce con l'azoto in maniera diversa da quanto visto al §2.2.

L'interazione tra la ferrite e l'azoto nascente porta alla formazione di nitruro  $\gamma'$ . A questa va aggiunta l'interazione tra azoto nascente e cementite, che provoca la trasformazione del carburo in carbonitruro  $\epsilon$ . Questa trasformazione è facilitata dal fatto esistono sia il nitruro che il carburo di ferro di tipo  $\epsilon$ , che hanno la medesima struttura e le stesse correlazioni di orientazione fra i cristalli di cementite e quelli di carbonitruro  $\epsilon$ . Questa agevole trasformazione della cementite nel carbonitruro durante la nitrurazione degli acciai ne abbassa i tempi di formazione rispetto al corrispondente nitruro  $\epsilon$  durante la nitrurazione del ferro. Nella pratica, nelle condizioni dei processi di nitrurazione industriali, già dopo alcuni minuti di trattamento la crescita della coltre bianca presenta formazione contemporanea di nitruro  $\gamma'$  nelle zone ferritiche e carbonitruro  $\epsilon$  in quelle perlitiche. Di conseguenza viene ad essere diversa anche la costituzione della coltre bianca che si forma e che, a regime, è formata da uno strato superficiale di carbonitruro  $\epsilon$  ricco in azoto, da uno strato intermedio di nitruro  $\gamma'$ , seguito da uno strato di carbonitruro  $\epsilon$  ricco in carbonio, che è lo strato più interno, a contatto con la zona di diffusione.

Questo diverso meccanismo di formazione, oltre a produrre una coltre bianca con una struttura sostanzialmente diversa da quella che si forma durante la nitrurazione del ferro, ha anche altre conseguenze importanti dal punto di vista applicativo. Anzitutto l'agevole trasformazione della cementite in carbonitruro fornisce un'ulteriore possibilità di adsorbimento dell'azoto sulla superficie del pezzo trattato: si ha così un incremento della velocità di nitrurazione. Si ottiene inoltre una coltre bianca generalmente con minore porosità (che diminuisce con l'aumentare del contenuto di carbonio dell'acciaio del substrato) e che di solito è concentrata nella zona centrale, dove prevale la fase  $\gamma'$ .

Il tenore di carbonio infine influenza la morfologia della coltre bianca. Per tenori inferiori allo 0.2% la coltre risulta costituita in prevalenza da uno strato superficiale di nitruro  $\epsilon$  a cristalli colonnari, con una notevole porosità. Per tenori di carbonio superiori, al contrario, si può distinguere un doppio strato di nitruro/carbonitruro  $\epsilon$  con interposto uno strato di nitruro  $\gamma'$  e porosità nettamente inferiore.

## 2.5 Elementi formatori di nitruri

Le leghe ferrose possono essere alligate con uno o più degli elementi (quali alluminio, cromo, vanadio, titanio) che hanno forte affinità con l'azoto. Questa affinità, ossia la facilità con cui si possono formare nitruri, dipende da tre fattori:

- l'energia libera di Gibbs standard di formazione del nitruro,  $\Delta G_f^0$ ;
- lo scarto volumetrico che si realizza quando l'elemento formatore precipita come nitruro, calcolabile in percentuale come

$$\frac{\frac{M_{Me_xN_y}}{x \cdot \rho_{Me_xN_y}} - \frac{m_{aFe}}{\rho_{Fe}}}{\frac{m_{aFe}}{\rho_{Fe}}} \cdot 100 \quad (2.2)$$

e dove  $M$  è la massa molecolare,  $m_a$  è la massa atomica e  $\rho$  è la densità;

- la possibilità che si formi un'interfaccia semicoerente a bassa energia tra nitruro e matrice ferritica.

I nitruri cubici (TiN, CrN e VN) soddisfano l'ultimo requisito poiché precipitano lungo i piani  $\{100\}$  della matrice ferritica, in accordo con la relazione di Bain sull'orientazione tra precipitati CFC e matrici CCC. Sebbene VN e CrN abbiano energie di formazione relativamente basse (rispetto a TiN) la loro precipitazione nella matrice ferritica è facilitata dal basso scarto volumetrico di formazione. TiN si comporta in maniera simile ma per le ragioni opposte, precipitando facilmente grazie all'elevata energia libera di formazione nonostante lo scarto sterico che deriva dalla sua formazione sia elevato.

**Tabella 2.1.** Energia libera di Gibbs standard di formazione per reazione con una mole di  $N_2$  di alcuni nitruri binari ( $Me_xN_y$ ) e relativo scarto volumetrico che si ottiene quando l'elemento  $Me$  passa da disciolto nella matrice ferritica alla forma di nitruro

Nitruro	Sistema cristallografico	$\Delta G_f^0$ Scarto volumetrico	
		[kJ·mol <sup>-1</sup> ]	[%]
$\beta$ -Ge <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Esagonale	-153	144
$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Esagonale	-358	106
AlN	Esagonale	-574	77
AlN	Cubico	-	43
TiN	Cubico	-618	64
VN	Cubico	-381	50
CrN	Cubico	-185	52
$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N <sub>1-x</sub>	Cubico	7	16

La formazione di AlN EC è resa difficile sia dall'elevato scarto volumetrico di formazione sia dall'impossibilità di formare un'interfaccia con la matrice ferritica a bassa energia. Per questi

motivi il nitruro di alluminio precipita in una forma cubica metastabile che risolve questi problemi. Il nitruro di silicio  $\text{Si}_3\text{N}_4$  presenta gli stessi problemi di  $\text{AlN}$ , e quindi precipita in forma amorfa metastabile così da abbassare l'energia interfacciale. Quanto visto spiega la precipitazione dei nitruri di silicio ed alluminio preferenzialmente lungo le dislocazioni, che fungono da siti di nucleazione eterogenea.

## 2.6 Azoto in eccesso

La quantità complessiva di azoto assorbita da una lega Fe-Me durante una nitrurazione  $[\text{N}]_{\text{tot}}$  è solitamente più elevata del valore calcolato per via teorica, indicato come  $[\text{N}]_{\text{norm}}$  e che è la somma dell'azoto necessario per far precipitare tutti gli elementi in lega come nitruri stechiometrici  $[\text{N}]_{\text{MeN}}$  più l'azoto disciolto dalla matrice ferritica all'equilibrio  $[\text{N}]_{\alpha}$ . L'azoto in eccesso  $[\text{N}]_{\text{ecc}}$  viene appunto definito come la differenza tra  $[\text{N}]_{\text{tot}}$  ed  $[\text{N}]_{\text{norm}}$  e può localizzarsi in diverse regioni della lega:

- adsorbito all'interfaccia tra nitruro di elemento formatore e matrice ferritica, indicato come  $[\text{N}]_{\text{int}}$ ;
- come azoto interstiziale disciolto nella ferrite aggiuntivo, a causa della deformazione elastica di tipo idrostatico indotta dallo scarto volumetrico conseguente alla formazione di nitruri (vd. §2.5),  $[\text{N}]_{\text{def}}$ ;
- legato alle dislocazioni,  $[\text{N}]_{\text{disl}}$ .

L'azoto in eccesso che non prende parte al processo di diffusione interstiziale contribuisce alla crescita della coltre bianca e viene chiamato *azoto in eccesso immobile*, somma di  $[\text{N}]_{\text{int}}$  ed  $[\text{N}]_{\text{disl}}$ . Al contrario  $[\text{N}]_{\text{def}}$  contribuisce alla diffusione interstiziale ed è quindi *azoto in eccesso mobile*. La conoscenza quantitativa delle diverse forme di azoto in eccesso è essenziale per elaborare modelli di crescita della zona di diffusione, e la determinazione di isoterme di assorbimento dell'azoto fornisce valori numerici utili per la determinazione dei diversi tipi di azoto in eccesso.

## 2.7 Evoluzione della microstruttura per sistemi superiori

Quanto visto al §2.4 corrisponde, sommariamente, alla situazione che si viene ad avere nella nitrurazione degli acciai al carbonio.

La presenza di elementi in lega, e soprattutto del cromo che, com'è noto, forma carburi e nitruri più stabili di quelli del ferro, e con i nitruri che sono più stabili dei carburi, modifica e complica ulteriormente la formazione e la costituzione della coltre bianca. Mentre è disponibile una descrizione adeguata dell'influenza del cromo sulle trasformazioni che avvengono nella zona di diffusione, non è possibile dare una semplice e completa descrizione dell'influenza del cromo sulla formazione e costituzione della coltre bianca. Ad esempio, in presenza di cromo lo strato di composti è costituito in prevalenza di carbonitruri di tipo  $\epsilon$ , mentre è più limitata, e talvolta esclusa, la presenza del nitruro  $\gamma'$ .

Gli elementi formatori di nitruri (cromo, alluminio, vanadio, titanio) vengono incorporati nella coltre come fasi ternarie di tipo Fe-Me-N oppure come inclusioni particellari di nitruro. Nella zona di diffusione, invece, gli elementi alliganti che hanno più affinità con l'azoto reagiscono con l'azoto interstiziale per precipitare come nitruri. Quindi il tempo di incubazione per la formazione della fase  $\gamma'$  in superficie aumenta e quando si ha la chiusura della coltre i nitruri degli elementi formatori disciolti nella matrice ferritica risultano essere già formati.

Nel caso di elementi in lega che hanno una solubilità limitata nei nitruri di ferro e che precipitano come nitruri nella matrice ferritica con più difficoltà si possono considerare diversi meccanismi competitivi:

- i nitruri  $\gamma'$  non nucleano finché tutti gli elementi formatori non hanno dato nitruri;
- i nitruri  $\gamma'$  sono costretti a nucleare in condizioni di para-equilibrio;
- si formano porosità a causa della formazione di  $N_2$ .

## 2.8 Termodinamica della nitrurazione: il diagramma di Lehrer

Si può considerare la nitrurazione in un'atmosfera mista di ammoniaca e idrogeno come la somma delle reazioni



e



che insieme porgono



dove  $[N]$  rappresenta l'azoto disciolto nel substrato ferroso. Il raggiungimento dell'equilibrio in 2.4 implica il verificarsi di un equilibrio locale esclusivamente sulla superficie del metallo.

L'Equazione 2.3 implica che

$$\frac{1}{2}\mu_{N_{2,g}} = \mu_{N_s} \quad (2.6)$$



dove  $\mu_{N_{2,g}}$  e  $\mu_{N_s}$  rappresentano rispettivamente il potenziale chimico dell'azoto molecolare nell'atmosfera e dell'azoto atomico nel substrato solido. Assumendo un comportamento ideale dei gas o, perlomeno, adottando un coefficiente di fugacità costante, dalla 2.6 consegue che

$$\frac{1}{2}\mu_{N_{2,g}}^0 + \frac{1}{2}RT \ln \left[ \frac{p_{N_2}}{p^0} \right] = \mu_{N_s}^0 + RT \ln[a_{N_s}] \quad (2.7)$$

con  $\mu_i^0$  potenziale chimico del componente  $i$  ( $i = N_{2,g}$  o  $N_s$ ) allo stato di riferimento,  $R$  costante universale dei gas,  $T$  temperatura assoluta,  $p_{N_2}$  pressione parziale del gas all'Equazione 2.3 ed all'Equazione 2.4,  $p^0$  la pressione di  $N_2$  allo stato di riferimento ed  $a_{N_s}$  l'attività dell'azoto nel substrato. Viene posto  $\mu_{N_s}^0$  in maniera che

$$\frac{1}{2}\mu_{N_{2,g}}^0 = \mu_{N_s}^0 \quad (2.8)$$

ottenendo quindi

$$a_{N_s} = \sqrt{\frac{p_{N_2}}{p^0}}. \quad (2.9)$$

Utilizzando le costanti di equilibrio  $K$  dell'Equazione 2.4 e dell'Equazione 2.5 si può scrivere

$$K_{Eq.2.4} = \frac{p_{N_2}^{\frac{1}{2}} \cdot p_{H_2}^{\frac{3}{2}}}{p_{NH_3} \cdot p^0}, \quad (2.10)$$

$$K_{Eq.2.5} = \frac{a_{N_s} \cdot p_{H_2}^{\frac{3}{2}}}{p_{NH_3} \cdot \sqrt{p^0}} \quad (2.11)$$

da cui consegue

$$a_{N_s} = K_{Eq.2.4} \cdot \sqrt{p^0} \cdot r_N = K_{Eq.2.5} \cdot \sqrt{p^0} \cdot r_N \quad (2.12)$$

definendo il *potenziale di nitrurazione*

$$r_N \equiv \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{\frac{3}{2}}} \quad (2.13)$$

ove  $p_{NH_3}$  e  $p_{H_2}$  sono le pressioni parziali rispettivamente dell'ammoniaca e dell'idrogeno.

Le regioni di stabilità di fase per il sistema ferro-azoto possono essere visualizzate in un diagramma con la temperatura in ordinata ed il potenziale chimico dell'azoto contenuto nell'atmosfera che circonda il pezzo in ascissa, ma solo dal momento in cui si è raggiunto l'equilibrio locale alla superficie del campione. Questo diagramma del potenziale non va confuso con un classico diagramma di fase all'equilibrio già trattato in §2.1 e §2.3.

La trattazione appena fatta dimostra l'esistenza di una corrispondenza biunivoca tra il potenziale chimico dell'azoto nascente nel solido  $\mu_{N_s}$ , l'attività dell'azoto nascente nel solido  $a_{N_s}$  ed il potenziale di nitrurazione  $r_N$ . Pertanto si preferisce non tracciare l'ipotetico diagramma temperatura-potenziale, bensì gli equivalenti temperatura-attività dell'azoto (diagramma di attività) o temperatura-potenziale di nitrurazione. Quest'ultimo viene indicato con il nome di "diagramma di Lehrer", in onore dello studioso che per primo lo presentò.

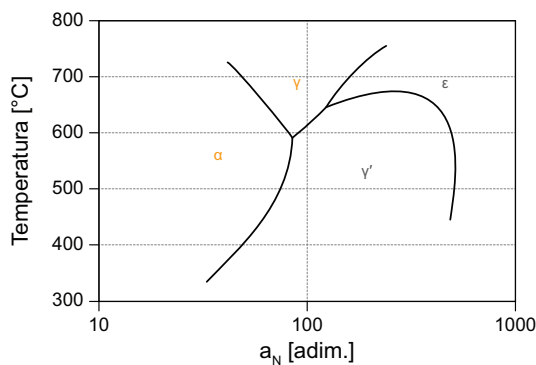


Diagramma di Lehrer (a).eps

(a)

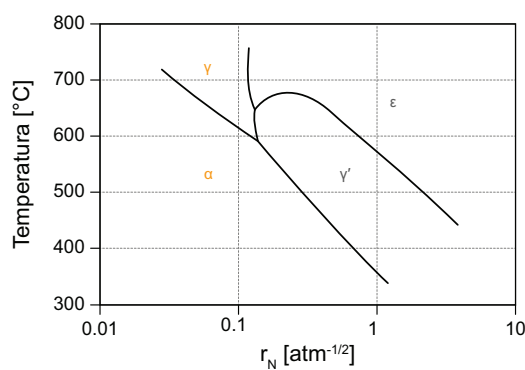


Diagramma di Lehrer (b).eps

(b)

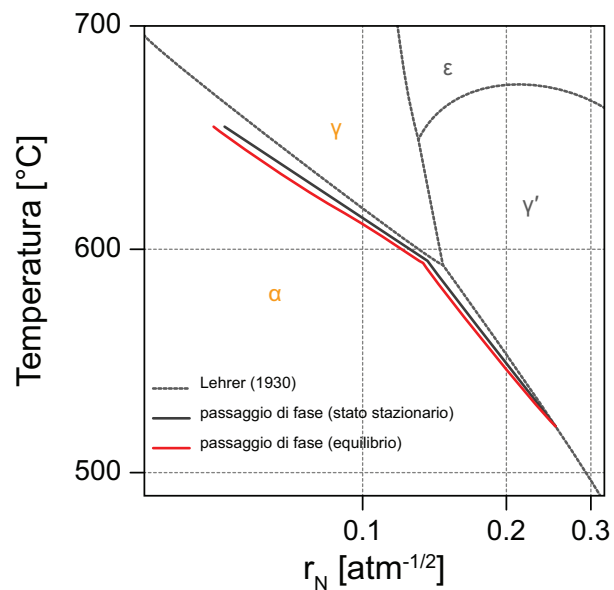


Diagramma di Lehrer (c).eps

(c)

**Figura 2.7.** Diagramma temperatura-attività dell'azoto (a) e diagramma di Lehrer temperatura-potenziale di nitrurazione (b). Nel riquadro (c) invece sono sovrapposti una parte del diagramma di Lehrer originale ed le modifiche proposte risultanti da esperimenti più recenti sugli stati stazionari e gli equilibri locali ipotetici

Dalla data della prima pubblicazione, nel 1930, ad oggi, sono state apportate solo modifiche marginali, quali l'aggiunta delle linee di isoconcentrazione di azoto nelle varie fasi.

Va sottolineato che in questi diagrammi non esiste una *superficie* bifasica come nel classico diagramma di equilibrio ferro-azoto, poiché ad ogni temperatura i potenziali chimici dell'azoto (così come le attività dell'azoto ed i potenziali di nitrurazione) sono i medesimi per le due fasi ferro-azoto che si trovano in equilibrio con l'atmosfera nitrurante circostante. In altre parole la regione di stabilità di due fasi è rappresentata nel diagramma di Lehrer, da una *linea*. Similmente, l'eutettoide dove le tre fasi solide ferro  $\alpha$ [N], ferro  $\gamma$ [N] e nitruro  $\gamma'$  sono in equilibrio l'una con l'altra e con l'atmosfera nitrurante, è esattamente un *punto* sul diagramma di Lehrer. Dal punto di vista pratico, grazie al diagramma di Lehrer è possibile ottenere microstrutture specifiche impostando il giusto potenziale di nitrurazione, che in termini reali vuol dire miscelare nelle giuste proporzioni l'ammoniaca e l'idrogeno dell'atmosfera di processo.

Per esempio, quando si vuole promuovere la crescita esclusiva di nitruri nello strato di diffusione, evitando quindi la formazione di coltre bianca, si opera nella regione  $\alpha$  del diagramma di Lehrer. Tale operazione si chiama *nitrurazione interna* ed è impiegata per esempio per le molle ed in tutti quei campi dove è richiesto l'incremento della resistenza a fatica senza lo sviluppo di nitruri superficiali fragili.



# Capitolo 3

## Setup sperimentale

In questo capitolo si descrivono gli acciai usati e le procedure di trattamento e caratterizzazione.

### 3.1 Acciai impiegati

Si riportano gli acciai impiegati in questo lavoro di tesi, fornendo per ognuno una breve descrizione delle proprietà e la composizione chimica.

#### 3.1.1 30MnB3

Paragonabile ad un acciaio legato al carbonio destinato a trattamento termico come il C30, è un acciaio da bonifica temprabile in acqua, non adatto a pezzi complessi o di grandi dimensioni.

Tabella 3.1. Composizioni chimica di un acciaio 30MnB3

C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	B
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
0.26÷0.32	0.10÷0.20	0.80÷1.00	0.040 max	0.040 max	0.10÷0.20	0.02÷0.06	0.002÷0.006

Il campione è stato fornito sotto forma di laminato.

#### 3.1.2 C67 (C70)

Si tratta di un acciaio al solo carbonio, duro. L'elevato tenore di carbonio rende agevole la tempra e conferisce resistenza all'usura. Infatti il C70 è indicato per la fabbricazione di lame e taglienti.

Tabella 3.2. Composizioni chimica di un acciaio C70

C	Si	Mn	P	S
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
0.65÷0.73	0.15÷0.35	0.60÷0.90	0.025 max	0.020 max

Il campione è stato fornito dalla TCM come particolare piegato e punzonato.

### 3.1.3 11SMnPb37 (AVP)

Acciaio speciale nato per essere utilizzato per lavorazioni meccaniche ad alta velocità grazie all'elevato indice di lavorabilità. Il maggior campo di utilizzo rimane la produzione di minuteria, particolari lavorati o torniti con asportazione di truciolo. L'uso finale non deve richiedere elevate resistenze meccaniche. Per l'elevato tenore di zolfo e fosforo questo tipo di acciaio non è destinato a trattamento termico e nemmeno raccomandato per la saldatura. L'aggiunta di piombo consente di adottare elevate velocità di taglio, da cui la sigla AVP (*alta velocità, al piombo*).

**Tabella 3.3.** Composizioni chimica di un acciaio 11SMnPb37

C	Si	Mn	P	S	Pb
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
0.14 max	0.05 max	1.00÷1.50	0.11 max	0.34÷0.40	0.20÷0.35

Il campione è stato fornito dalla Meccanica Veneta, codice AE040-Op55, sotto forma di particolare tornito.

### 3.1.4 35SMnPb10 e 36SMnPb14 (PR80)

Acciaio da bonifica con medio carbonio, ad elevato contenuto di manganese e risolfurato, destinato alle lavorazioni meccaniche ad alta velocità ed al trattamento di bonifica. Possiede accettabile temprabilità, sebbene non in linea col contenuto di manganese, che in larga parte è precipitato come solfuro. L'elevato contenuto di zolfo abbassa la saldabilità, per l'alto rischio di cricche a caldo.

**Tabella 3.4.** Composizioni chimica degli acciai 35SMnPb10 e 36SMnPb14 (PR80)

C	Si	Mn	P	S	Pb
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
0.14 max	0.05 max	1.00÷1.50	0.11 max	0.34÷0.40	0.20÷0.35

I campioni sono stati forniti rispettivamente dalla Tecnoveneta (codice G009660) e dalla b&m. Quest'ultimo è stato trattato dopo bonifica.

### 3.1.5 16NiCrMo5 e 16NiCrMo12

L'acciaio legato al NiCrMo è largamente impiegato per parti di macchine sottoposte all'usura (ingranaggi e pignoni di ogni tipo per gli usi più severi, alberi a camme, semiassi d'autoveicoli, boccole, perni, stampi per materie plastiche, cilindri rigati per filatura) che richiedono elevata durezza superficiale (62÷64 HRC), buona tenacità a cuore, ottime caratteristiche meccaniche, minime deformazioni alla tempra e hanno dimensioni fino a 100 mm di spessore. Spesso questo acciaio viene impiegato solamente temprato e disteso in sostituzione degli acciai da bonifica poiché, a parità di durezza e di caratteristiche tensili, possiede una maggiore tenacità.

**Tabella 3.5.** Composizioni chimica di acciai 16NiCrMo5 e 16NiCrMo12

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
<b>16NiCrMo5</b>	0.11÷0.18	0.10÷0.40	0.50÷0.90	0.040 max	0.035 max	0.70÷1.10	0.10÷0.20	1.10÷1.50
<b>16NiCrMo12</b>	0.13÷0.19	0.15÷0.40	0.40÷0.70	0.035 max	0.035 max	0.80÷1.00	0.30÷0.40	2.70÷3.20

I campioni sono stati forniti dalla Spiral Ingranaggi, codici 80.0278 e F20.10.0378, come ingranaggi.

### 3.1.6 39NiCrMo3

Acciaio di elevata resistenza meccanica, all'urto, alla fatica, di ottima durezza, tenacità, resistenza all'usura ed al calore (fino a 400 °C), insensibile alla fragilità di rinvenimento, con discreto comportamento alle temperature inferiori a 0 °C. Tra gli acciai speciali destinati a bonifica è uno dei più noti ed utilizzati. È largamente impiegato nell'industria automobilistica, meccanica ed aeronautica in genere per la sua composizione equilibrata atta a garantire una buona temprabilità per spessori fino a 100 mm e una discreta lavorabilità allo stato ricotto. È quindi adatto per pezzi molto sollecitati anche dinamicamente a flessione, torsione, trazione, fatica ed usura, indeformabili al trattamento termico, con durezza superficiale simile a quella di uno strato cementato. Le principali applicazioni riguardano alberi, mandrini, semiassi d'automezzi, bielle, bilancieri, ingranaggi di trasmissione, valvole d'aspirazione, ghiere, tiranti.

**Tabella 3.6.** Composizioni chimica di un acciaio 39NiCrMo3

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
0.35÷0.43	0.40 max	0.50÷0.80	0.025 max	0.035 max	0.60÷1.00	0.15÷0.25	0.70÷1.00

I campioni sono stati forniti dalla 3B, TFM e Zangherlini in varie forme.

### 3.1.7 41CrMoAl7

È un acciaio appositamente studiato per subire il trattamento di nitrurazione. È adatto per pezzi di grandi dimensioni sottoposti ad elevate sollecitazioni alternate e/o pulsanti; dopo bonifica e nitrurazione la durezza superficiale dello strato nitrurato supera i 950 HV. La presenza di molibdeno conferisce a questo acciaio l'indispensabile insensibilità alla fragilità da rinvenimento.

**Tabella 3.7.** Composizioni chimica di un acciaio 41CrMoAl7

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
0.38÷0.45	0.40 max	0.40÷0.70	0.025 max	0.035 max	1.50÷1.80	0.20÷0.35	0.80÷1.20

Il campione è stato fornito sotto forma di sezione di barra trafilata.

### 3.1.8 42CrMo4

Acciaio con buona temprabilità, poco sensibile al surriscaldamento e non soggetto alla fragilità di rinvenimento. È l'acciaio da bonifica più utilizzato in virtù di buona resistenza, fucinabilità e lavorabilità alle macchine utensili. È adatto a tutti gli impieghi a caldo fino alla temperatura di 500 °C poiché resistente allo scorrimento plastico. Può anche essere temprato superficialmente o nitrurato per elevarne la resistenza all'usura e alla fatica per pezzi non soggetti a pressioni specifiche troppo elevate. È impiegato nella produzione di ingranaggi, alberi e tiranti.

**Tabella 3.8.** Composizioni chimica di un acciaio 42CrMo4

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
0.38÷0.45	0.40 max	0.60÷0.90	0.025 max	0.035 max	0.90÷1.20	0.15÷0.30

Il campione è stato fornito sotto forma di barretta.

### 3.1.9 AISI/SAE 630

È un acciaio inossidabile martensitico indurente per precipitazione, indicato anche come 17-4 PH (PH, *precipitation hardening*). L'elevato contenuto di cromo e nickel conferisce una



resistenza a corrosione più elevata rispetto ad un acciaio inossidabile al solo cromo. Il rame incrementa la proprietà di indurimento per precipitazione.

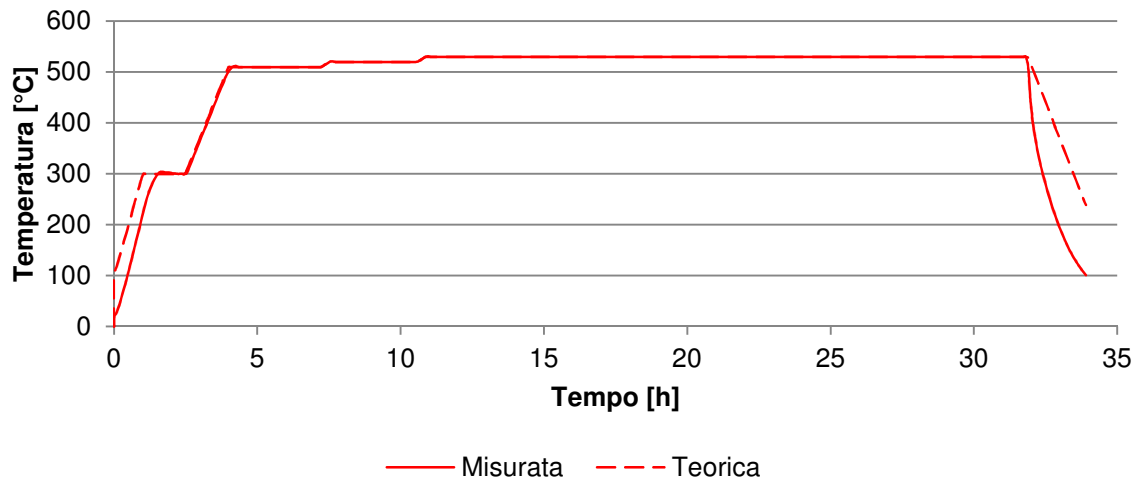
**Tabella 3.9.** Composizioni chimica di un acciaio AISI/SAE 630

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Nb+Ta
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
0.07 max	1.00 max	1.00 max	0.040 max	0.030 max	15.00÷17.50	3.00÷5.00	3.00÷5.00	0.15÷0.45

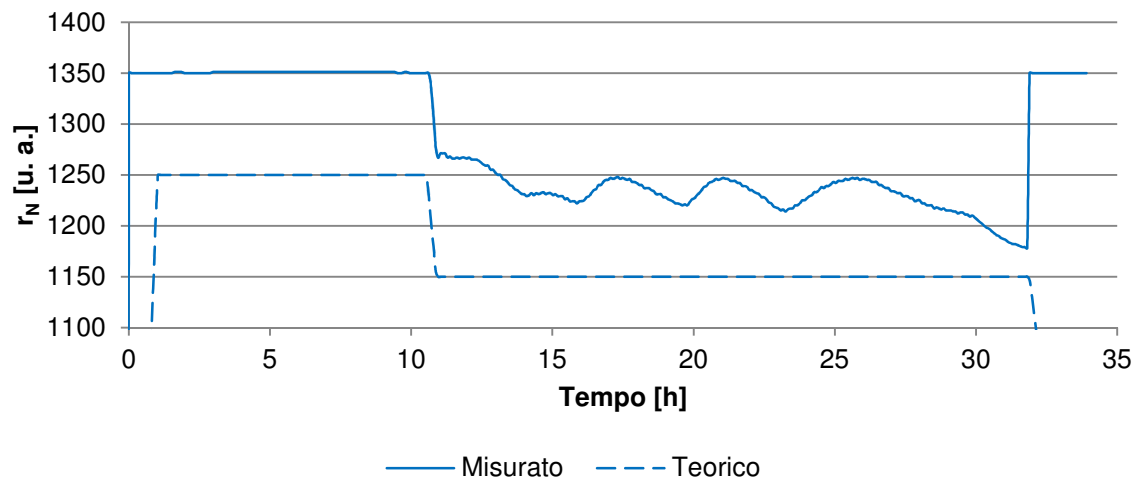
Il campione è stato fornito in forma di perno cavo filettato.

### 3.2 Cicli di nitrurazione

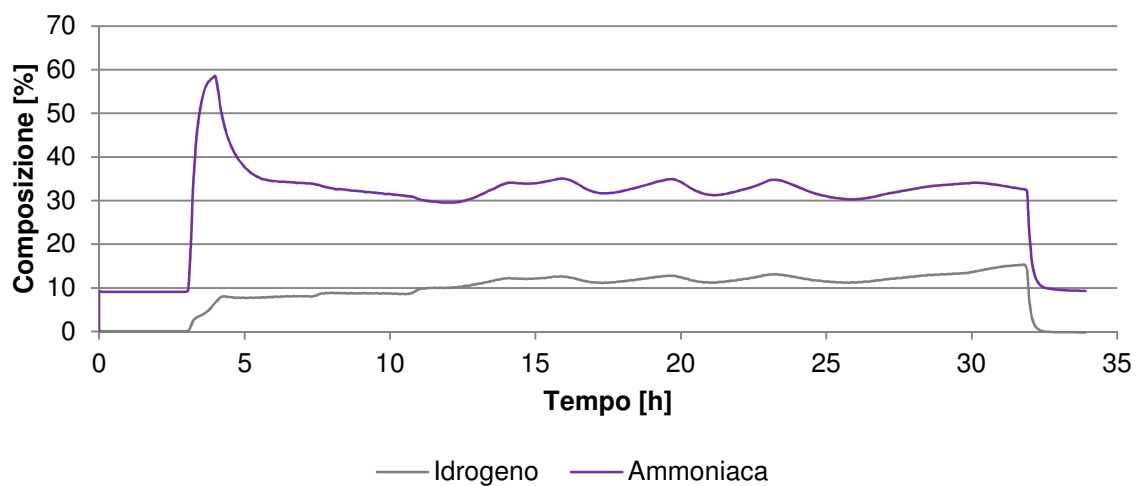
Il forno ha operato secondo due possibili cicli, uno di circa 34 ore e che d'ora in poi verrà identificato come "lungo", ed un altro di 19 ore denominato "breve". Si riportano in Figura 3.1 e Figura 3.2 i rispettivi profili di processo. Se non diversamente specificato, ciascun campione è da intendersi trattato secondo il ciclo lungo. I cicli sono stati condotti utilizzando un forno a pozzo industriale.



(a)



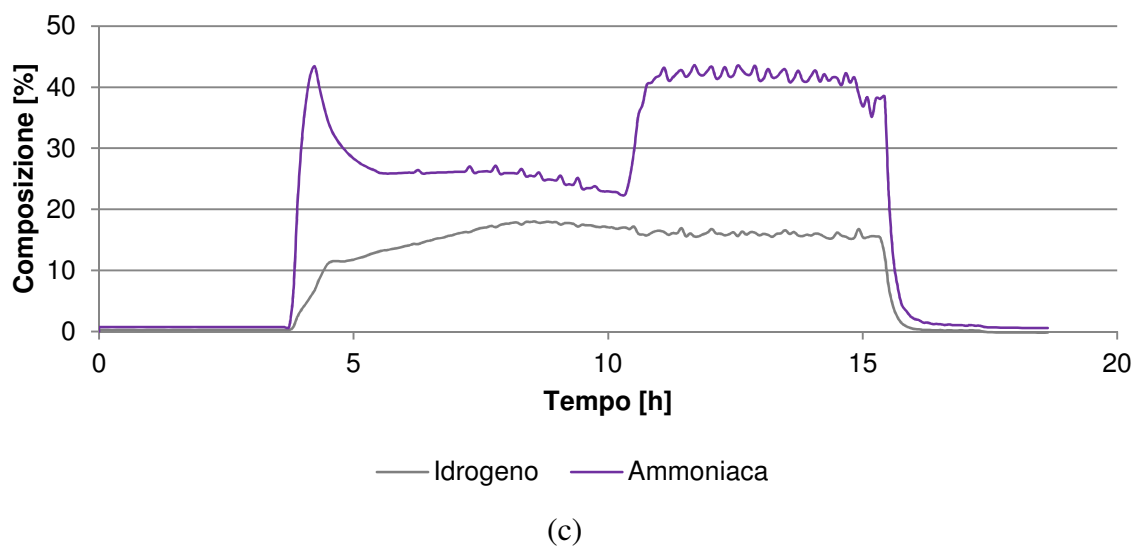
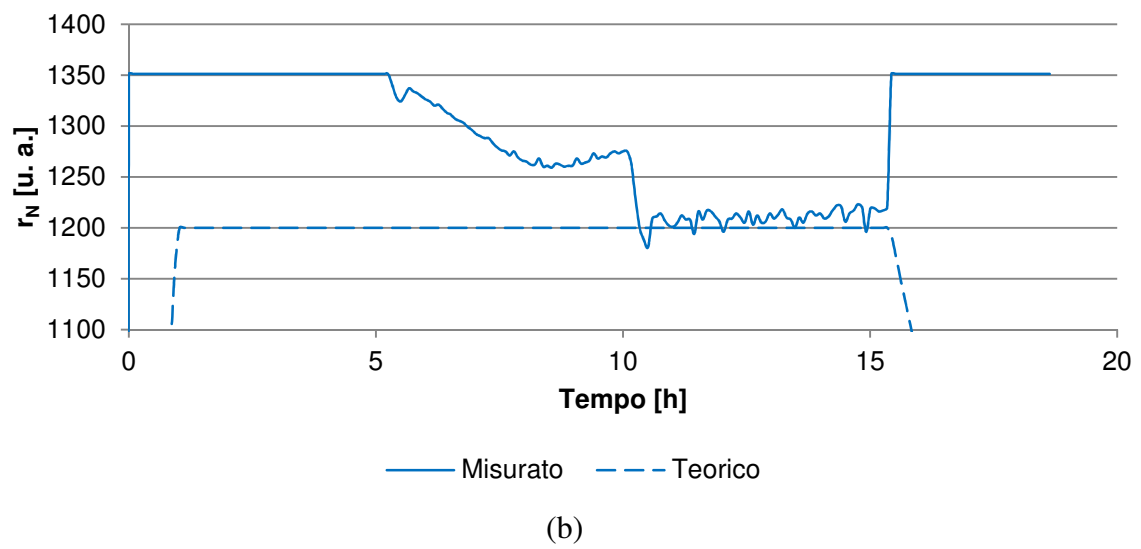
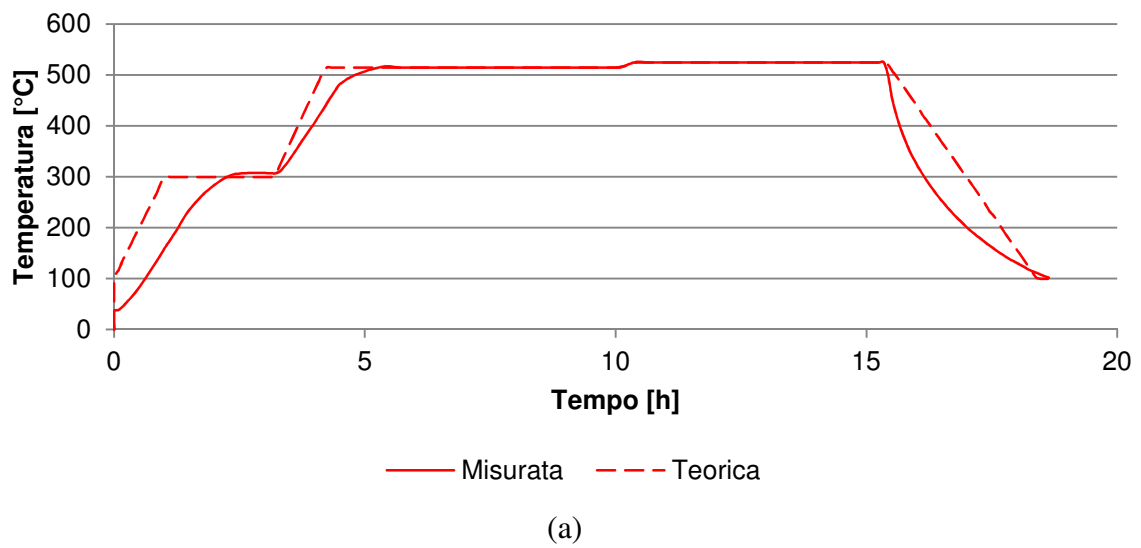
(b)



(c)

Ciclo lungo.xlsx

**Figura 3.1.** Profili di temperatura (a),  $r_N$  (b) e composizione dell'atmosfera nitruante (c) in funzione del tempo per il ciclo "lungo"



Ciclo breve.xlsx

**Figura 3.2.** Profili di temperatura (a),  $r_N$  (b) e composizione dell'atmosfera nitruante (c) in funzione del tempo per il ciclo "breve"

## 3.2 Procedure di caratterizzazione

Tutti i campioni trattati sono stati caratterizzati tramite, nell'ordine, le seguenti prove:

- durezza superficiale;
- microdurezza;
- microscopia ottica;
- microscopia elettronica, solo per i campioni risultati in qualche modo anomali.

Si descrivono nel dettaglio questi esami.

### 3.2.1 Durezza superficiale

La durezza superficiale dei pezzi in esame è stata misurata nella scala Rockwell superficiale HR15N per mezzo di un durometro delle Officine Galileo.

Tale prova prevede l'uso di una punta conica diamantata come indentatore, caricata con 15 kgf totali. La riduzione di carico rispetto ad una prova HRC (150 kgf) permette di non “sfondare” il pezzo e consente quindi di avere una risposta limitata agli strati più superficiali, che sono poi quelli effettivamente interessati dalla nitrurazione.

Una prova Vickers (peraltro possibile) avrebbe permesso di essere ancora più selettivi, potendo ridurre il carico ancor di più, però avrebbe comportato almeno due grossi svantaggi, parzialmente legati:

- i tempi di caratterizzazione sarebbero aumentati notevolmente, perché alla fase di carico e scarico segue un'analisi d'immagine che non sempre può essere automatizzata;
- i risultati ottenuti sarebbero stati affetti da notevole incertezza perché l'analisi d'immagine su una superficie nitrurata risulta influenzata negativamente dalla rugosità della stessa e dalla bassa luminosità dell'immagine, che comportano un SNR complessivo basso e conseguentemente elevata dispersione dei risultati.

Tradotto in termini pratici, una prova HR15N si svolge in circa 12 secondi con una semidisersione dei risultati di 1 punto, mentre una prova Vickers richiede circa 1 minuto e presenta una semidisersione dei risultati di 60 punti.

Prima della misurazione i pezzi sono stati leggermente e rapidamente spazzolati.

### 3.2.2 Microdurezza

Successivamente i campioni sono stati tagliati, inglobati in resina, levigati con il sistema di dischi Struers MD-Allegro™ ed infine lucidati con pasta diamantata da 3 μm.

Le prove di microdurezza Vickers per ottenere i profili di durezza, noti anche come “cuciture”, sono state condotte con un durometro EMCOTEST DuraScan 20, seguendo le normative UNI 11153-2:2006 ed UNI EN ISO 6507-1:2006.

Tali normative definiscono la *profondità efficace di nitrurazione* come la distanza dalla superficie del campione alla quale la durezza è 100 HV più alta della durezza a cuore, e *profondità*

*totale di nitrurazione* come la distanza dalla superficie del campione alla quale non si hanno più variazioni di durezza rispetto al cuore. Sono inoltre stabiliti i carichi di prova, pari a 0.2 kgf per campioni con profondità efficace fino a 0.2 mm, e 0.5 kgf per profondità superiori.

Particolare attenzione è stata posta poi nel rispettare le prescrizioni di distanza di un'impronta dall'altra e dal bordo del campione stesso, per le quali i centri di due impronte devono essere alla distanza di almeno 3 volte la diagonale maggiore ed un'impronta deve distare almeno 2.5 volte la diagonale maggiore dal bordo del campione. Questa precauzione è necessaria poiché ogni misura genera un incrudimento localizzato che può influenzare altre misurazioni nell'intorno. Tutte le impronte prese, infine, devono giacere lungo un "corridoio" non più largo di 0.9 mm.

Queste limitazioni, unite al fatto che le impronte chiaramente aumentano di dimensione passando dalla zona della coltre bianca verso il cuore (la durezza del metallo diminuisce), ha imposto una strategia particolare da applicare di volta in volta per poter ottenere una cucitura con una risoluzione arbitraria. Sostanzialmente, visto che le impronte non possono essere troppo ravvicinate lungo la stessa linea, vengono "distribuite" su linee parallele secondarie procedendo a zig-zag, come descritto di seguito.

Per prima cosa viene rilevata la durezza a cuore (media di due misurazioni) con un carico di 0.5 kgf (visto che il ciclo lungo, per esperienza maturata dall'Azienda, produce sempre profondità efficaci superiori agli 0.2 mm). In questo modo si ottiene sia il valore di durezza efficace (100 HV in più) del campione sia la massima dimensione d'impronta  $d_{max}$  che si incontrerà durante la prova.

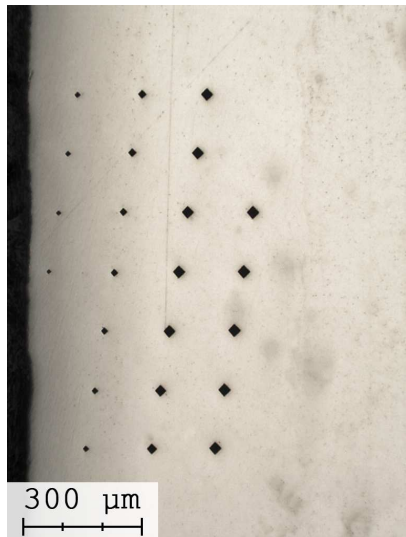
Quindi vengono prese alcune misure "di tentativo" nell'intervallo tra 75 e 125  $\mu\text{m}$  per stabilire la distanza dalla superficie alla quale far partire la prova. Infine come risoluzione spaziale del profilo viene stabilito, in maniera arbitraria, un valore di 25  $\mu\text{m}$ , che per esperienza è più piccolo di ogni impronta misurata nella scala HV<sub>0.5</sub>. Con tutti questi dati è possibile quindi elaborare il *pattern* della cucitura.

Operando in vantaggio di sicurezza si considerano tutte le impronte come se avessero dimensione di  $d_{max}$ , e quindi la minima distanza a cui possono giacere è  $3 \times d_{max}$ , che corrisponderà ad un certo numero  $n$  di intervalli da 25  $\mu\text{m}$ . Successivamente, ponendo la superficie nitrurata sulla sinistra ed il cuore del campione sulla destra, prendendo come riferimento una generica impronta è possibile calcolare il punto preciso in cui dovrà trovarsi la successiva tramite la banale applicazione del teorema di Pitagora

$$h = \sqrt{(3 \times d_{max})^2 - (25 \mu\text{m})^2}, \quad (3.1)$$

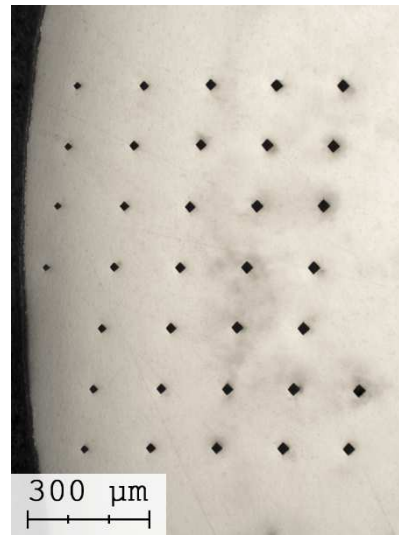
dove i 25  $\mu\text{m}$  costituiscono lo spostamento fisso (imposto dalla risoluzione spaziale) verso destra ed  $h$  rappresenta lo spostamento verticale. Questa sarà la distanza a cui giacciono le  $n$  linee parallele necessarie per distribuire le varie impronte in modo che non siano troppo vicine. Per

esigenze di simmetria si preferisce distribuire le linee in modo da averne metà sopra la “linea maestra” della prima impronta e metà sotto. Perché questo numero sia il medesimo,  $n$  viene arrotondato per difetto all’intero pari più vicino qualora sia dispari. Il risultato è una serie di impronte prese a zig-zag procedendo dalla superficie al cuore (Figura 3.3).



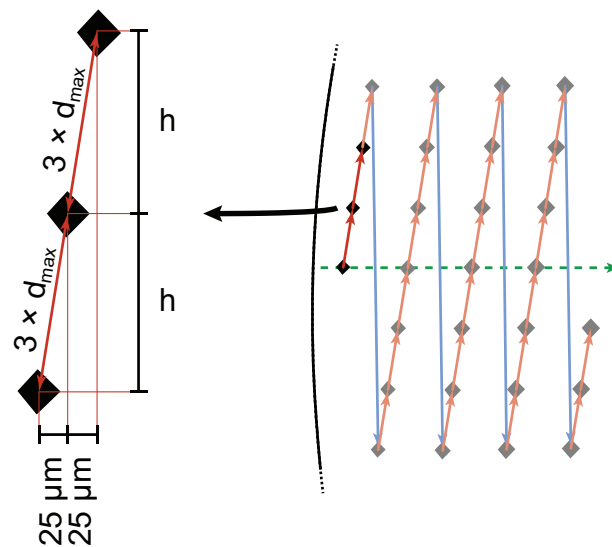
Cucitura UNI 11153-2-2006 [Bordo dritto - 4x].tif

(a)



Cucitura UNI 11153-2-2006 [Bordo curvo - 4x].tif

(b)



Cucitura UNI 11153-2-2006 [Bordo curvo - 10x].eps

(c)

**Figura 3.3.** Micrografia di una cucitura su un campione con bordo dritto (a), con bordo curvo (b) e schema del percorso compiuto dall’indentatore (c). Si noti come ogni singolo spostamento (freccie rosse e blu) abbia la medesima componente orizzontale. In verde è evidenziata la “linea maestra”. (a) e (b): immagini OM; sezioni trasversali; nessun attacco; luce bianca; illuminazione verticale

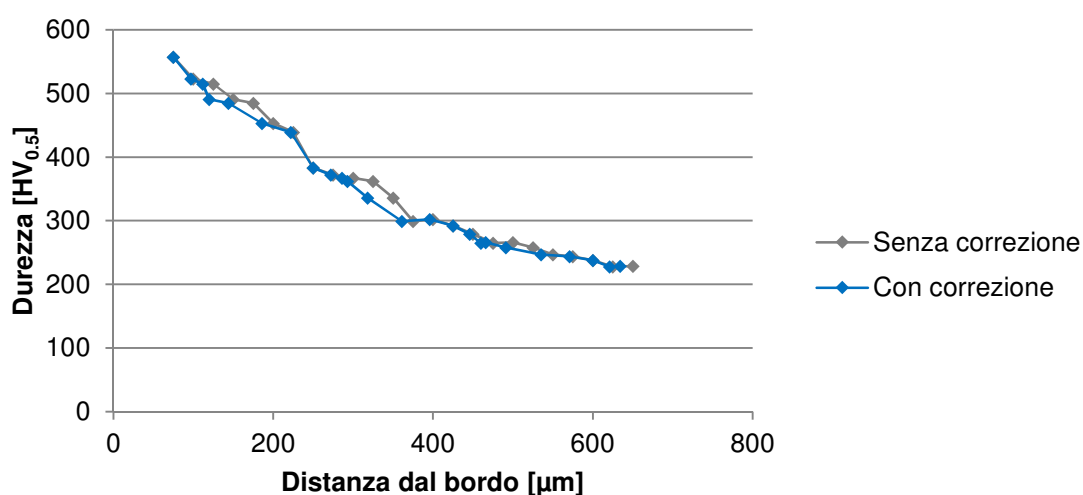
Nel caso di campioni con bordo curvo le impronte che non giacciono sulla linea maestra avranno una distanza dal bordo diversa da quella teorica, come si può notare dalle Figure 3.3b e 3.3c. Se si considera il caso in cui tale fenomeno dovrebbe essere più evidente, ossia in un campione di 7 mm di diametro ed impronte distanti fino a 450  $\mu\text{m}$  dalla linea maestra per una coordinata  $x$  teorica di 150  $\mu\text{m}$ , si ha una distanza reale dal bordo pari a

$$\frac{7 \cdot 1000}{2} - \sqrt{\left(\frac{7 \cdot 1000}{2} - 150\right)^2 + 450^2} \approx 120 \quad (3.1)$$

$\mu\text{m}$ , con una differenza quindi non trascurabile di 30  $\mu\text{m}$  e che tende ad aumentare proseguendo verso il centro del campione. Viene considerata questa distorsione a posteriori, calcolando l'effettiva distanza a cui si trova ciascuna impronta rispetto alla superficie e correggendo di conseguenza il profilo di durezza. Per automatizzare queste operazioni è stato scritto il seguente codice di calcolo eseguito poi in Wolfram Mathematica<sup>®</sup>, versione 10.2 a 64 bit. In input vengono date le coordinate di ciascun impronta ( $x$  ed  $y$ ) ed il diametro del campione ( $d$ ), le prime in  $\mu\text{m}$  ed il secondo in mm. Il sistema di riferimento è quello individuato dalla linea maestra come asse  $x$ , orientato verso il cuore come in Figura 3.3c.; il risultato ottenuto è quello di Figura 3.4.

```
x = $x(*nm*);
y = $y(*nm*);
d = $d(*mm*);

r = d * 1000 / 2;
xcorretta = N[r - Sqrt[(r - x)^2 + y^2]]
```



7 mm.xlsx

**Figura 3.4.** Profilo di microdurezza di un campione con diametro pari a 7 mm prima e dopo la correzione dei valori d'ascissa

Poiché si è notato che i profili raccolti secondo normativa non forniscono informazioni sulle zone più prossime alla superficie (poiché iniziano ad almeno 100  $\mu\text{m}$  dal bordo), è stato deciso di effettuare due misurazioni aggiuntive, fuori norma, con un carico di 0.05 kgf ad una distanza di 30 e 60  $\mu\text{m}$  dal bordo e lungo la linea maestra. Si forniscono queste misurazioni più per scrupolo, poiché la scala Vickers è lineare fino a carichi di 0.2 kgf e quindi queste misure “leggere” non sarebbero direttamente confrontabili con quelle raccolte secondo normativa.

### 3.2.3 *Microscopia ottica*

Il microscopio ottico metallografico impiegato è un Leitz a cui è stato montato un sensore di immagine USB Moticam 1000 da 1.3 Mpixel.

Per ovviare alla talvolta non perfetta planarità dei campioni le immagini raccolte sono state processate con il programma di *focus stacking* PICOLAY, versione 2015-04-23.

Per ottenere le immagini panoramiche che documentano l'evoluzione microstrutturale dalla superficie al cuore, invece, è stata utilizzata la funzionalità di *photo merging* di Adobe® Photoshop® CS6 Extended, versione 13.0 a 64 bit. Sempre con quest'ultimo è stata ridotta la gamma dinamica delle immagini, rimossa la dominante di colore arancione causata dal sistema di illuminazione del microscopio (poiché il bilanciamento del bianco del software di gestione non era sufficiente) ed effettuata l'analisi d'immagine.

### 3.2.4 *Microscopia elettronica*

Il microscopio elettronico impiegato è un Leica Cambridge Steroscan 440 dotato di sonda per microanalisi Philips PV 800 EDS.



# Capitolo 4

## Risultati

In questo capitolo vengono presentati i risultati raccolti. Per ogni acciaio si riportano le durezze superficiali misurate dopo il trattamento, un profilo di microdurezza e micrografie per evidenziare la microstruttura risultante.

### 4.1 39NiCrMo3

Poiché questo è stato un materiale ricorrente durante il lavoro di tesi si è deciso di integrare, all'interno delle analisi elencate in Capitolo 3, delle considerazioni sulla ripetibilità di processo e la significatività delle misurazioni ottenibili con la strumentazione di laboratorio descritta. I dati seguenti provengono da campioni consegnati da tre fornitori diversi in tre momenti diversi e sottoposti allo stesso ciclo di nitrurazione, eseguito però in tre giorni diversi.

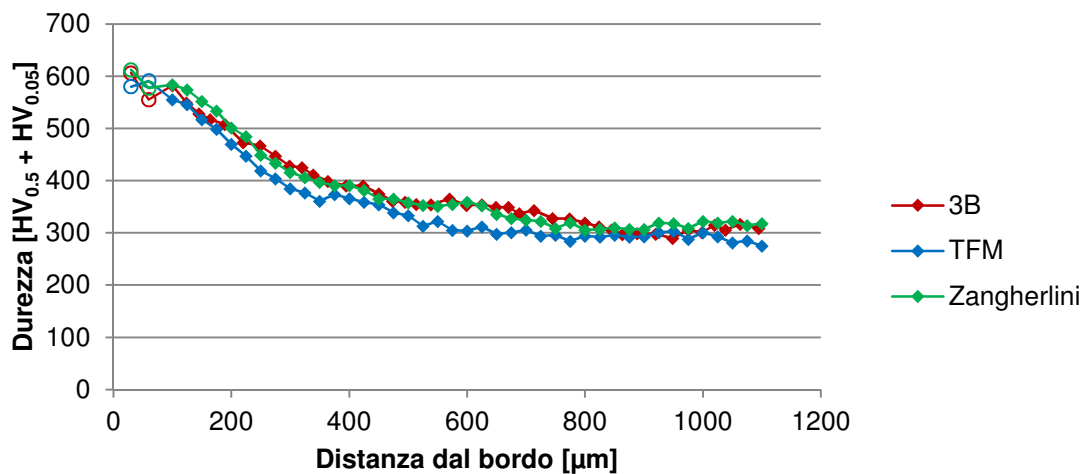
L'analisi delle durezze superficiali rivela un'eccellente ripetibilità del processo, con un valore medio delle durezze avente una dispersione di meno di un punto HR15N, inferiore alla dispersione delle misure effettuate per ogni singolo campione (circa due punti HR15N).

Una considerazione simile può essere fatta per le prove di microdurezza, le quali evidenziano valori di profondità efficace compresi in un intervallo di 20  $\mu\text{m}$ . In termini di paragone, le specifiche tecniche di un componente da trattare ammettono tolleranze dieci volte meno stringenti, ossia 200  $\mu\text{m}$ . Questo vuol dire che effettivamente il processo è stabile e ripetibile. Sempre dai profili di durezza si può vedere che, per una determinata distanza, i valori cadono in un range di circa 65 punti Vickers. Non è possibile stabilire un'equivalenza diretta tra le scale HR15N e HV (esistono tabelle utili allo scopo che però forniscono risultati sempre leggermente diversi), però secondo una stima di massima 65 punti HV ai valori di durezza riportati corrisponde approssimativamente a due punti HR15N, che corrispondono proprio alla dispersione dei valori per ciascun campione.

Si assumono pertanto questi valori come riferimenti valutare la significatività dei prossimi risultati riportati in questa tesi.

**Tabella 4.1.** Durezze superficiali rilevate su tre diversi campioni di 39NiCrMo3 provenienti da tre diversi fornitori dopo nitrurazione

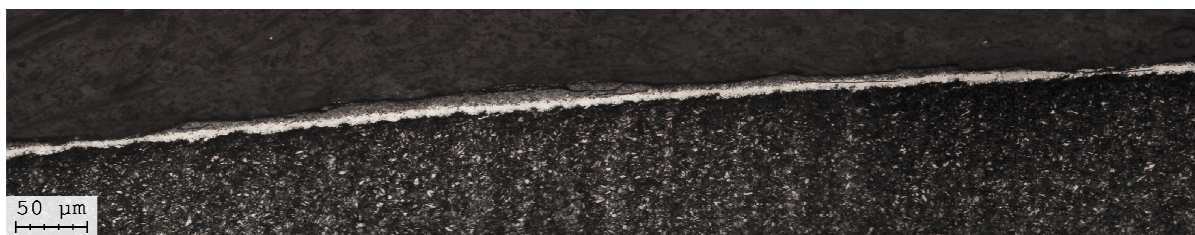
	Durezza [HR15N]					Media
	#1	#2	#3	#4	#5	
<b>3B</b>	87	88	87	87	88	87.4
<b>TFM</b>	86.25	89	87.25	88.75	88.75	88
<b>Zangherlini</b>	89	87	87	87.25	86.5	87.35



39NiCrMo3 [Vari].xlsx

**Figura 4.1.** Profili di microdurezza per tre diversi campioni di 39NiCrMo3 provenienti da tre diversi fornitori dopo nitrurazione. Spessore efficace per 3B: 295 µm; spessore efficace per TFM: 280 µm; spessore efficace per Zangherlini: 295 µm

Anche le microstrutture risultanti sono simili, e rispecchiano i processi di formazione visti nel Capitolo 2. La coltre bianca è visibilmente costituita da due strati (Figura 4.2): uno strato inferiore più chiaro, costituito dalla fase  $\gamma'$  e spesso approssimativamente 5 µm, ed uno strato più superficiale composto da nitruri  $\epsilon$ . Questi ultimi presentano una crescita in termini di spessore maggiore, raggiungendo anche i 10 µm, e appaiono più scuri al microscopio ottico. Inoltre essendo maggiormente interessati dalla formazione di porosità, molto spesso questo strato non è integro, ma appare invece “scheggiato” rivelando lo strato compatto sottostante.



39NiCrMo3 - 3B [Coltre - 20x].tif

**Figura 4.2.** Dettaglio della coltre bianca su un campione di 39NiCrMo3. Immagine OM; sezione trasversale; attacco Nital 4%; luce bianca; illuminazione verticale

Procedendo verso l'interno dei campioni si può distinguere la zona di diffusione, che appare più scura. All'interno risaltano per contrasto, come segni ondulati più chiari, delle pseudo-lamelle di cementite formatesi a bordo grano. La formazione di tali strutture è una conseguenza della formazione di nitruri: all'interno di ciascun grano gli elementi in lega, che prima formavano carburi coerenti di tipo  $M_{23}C_6$  e  $M_7C_3$ , precipitano in un secondo momento come nitruri incoerenti. Si verifica quindi un rilascio di carbonio, che può diffondere in superficie portando a decarburazione, oppure verso l'interno del pezzo. In generale però si ha diffusione preferenziale ai bordi di grano. L'orientazione, prevalentemente parallela alla superficie del pezzo, è una conseguenza dello stato tensionale indotto dalla nitrurazione e che influenza la fase di nucleazione della cementite: nella fattispecie, risulta avvantaggiata la nucleazione di cementite lungo i piani meno sollecitati, ossia quelli paralleli alla superficie.



39NiCrMo3 - TFM - Cod. X [Panorama - 20x].tif

(a)



39NiCrMo3 - Zangherlini - Cod. X [Panorama - 20x].tif

(b)

**Figura 4.3.** *Microstrutture dei campioni di 39NiCrMo3 (a, b). Sono visibili inclusioni longitudinali di zolfo in (b), per rendere più lavorabile il pezzo (il quale presenta infatti una filettatura). Immagini OM; sezioni trasversali; attacco Nital 4%; luce bianca; illuminazione verticale*

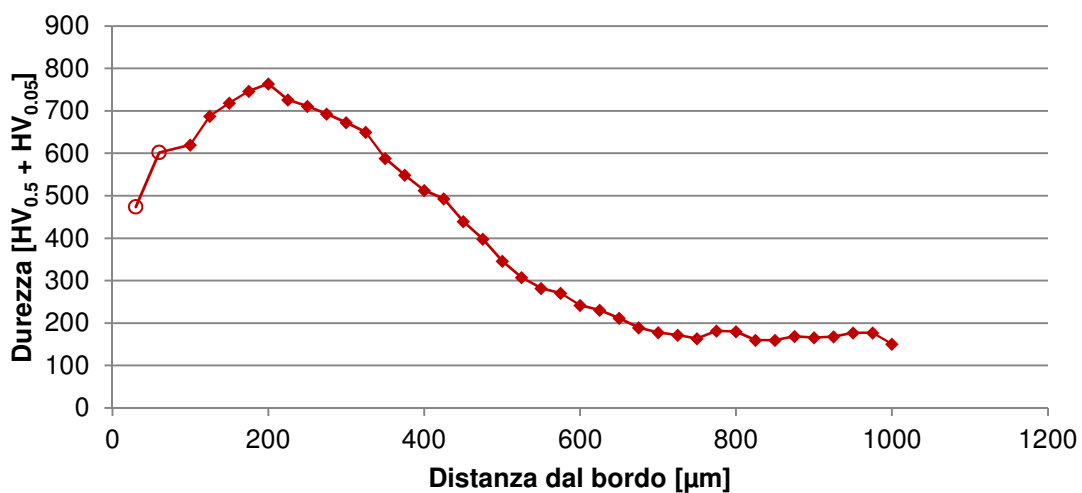
La zona di diffusione segue abbastanza il profilo della superficie, variando in spessore tra i 50 ed i 200  $\mu\text{m}$ . Le microstrutture riportate in Figura 4.3 sono di martensite rinvenuta a grano fine, tipiche degli acciai da bonifica. Il bandeggio è un artefatto dell'attacco chimico.

## 4.2 30MnB3

Per questo acciaio la nitrurazione è stata effettuata dopo una tempra, condotta a 880 °C per 50 minuti, seguita da distensione a 190 °C.

**Tabella 4.2.** Durezze superficiali rilevate sul campione di 30MnB3 dopo la nitrurazione

Durezza [HR15N]					
#1	#2	#3	#4	#5	Media
78	80	82	81.5	81.5	80.6

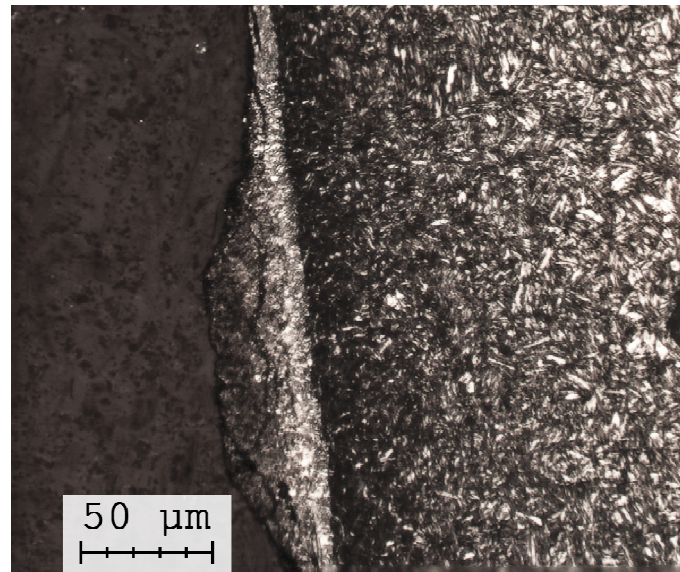


30MnB3.xlsx

**Figura 4.4.** Profilo di microdurezza del campione in 30MnB3 dopo il trattamento. Spessore efficace: 590 µm

La cucitura evidenzia come il picco di durezza si trovi a 200 µm dalla superficie. Non è un caso, visto che pezzi laminati come questo soffrono spesso di decarburazione e quindi si ottiene un calo della prestazione in superficie ed uno sviluppo abnorme della coltre bianca (30 µm).

La microstruttura in questo caso presenta una struttura lamellare costituita da ferrite e perlite, senza orientazioni preferenziali e con un ingrossamento della grana procedendo a cuore che va di pari passo con una progressiva estinzione della zona di diffusione. Poiché il meccanismo di rafforzamento dell'azoto diffuso è quello di Orowan, è ragionevole pensare che maggiori tenori di azoto nella zona di diffusione blocchino i bordi di grano, impedendo quindi un accrescimento della grana cristallina.



30MnB3 [Coltre - 20x].tif

**Figura 4.5.** Evoluzione della microstruttura del campione in 30MnB3 dopo il ciclo di nitrurazione. Immagine OM; sezione trasversale; attacco Nital 4%; luce bianca; illuminazione verticale

### 4.3 35SMnPb10 e 36SMnPb14 (PR80)

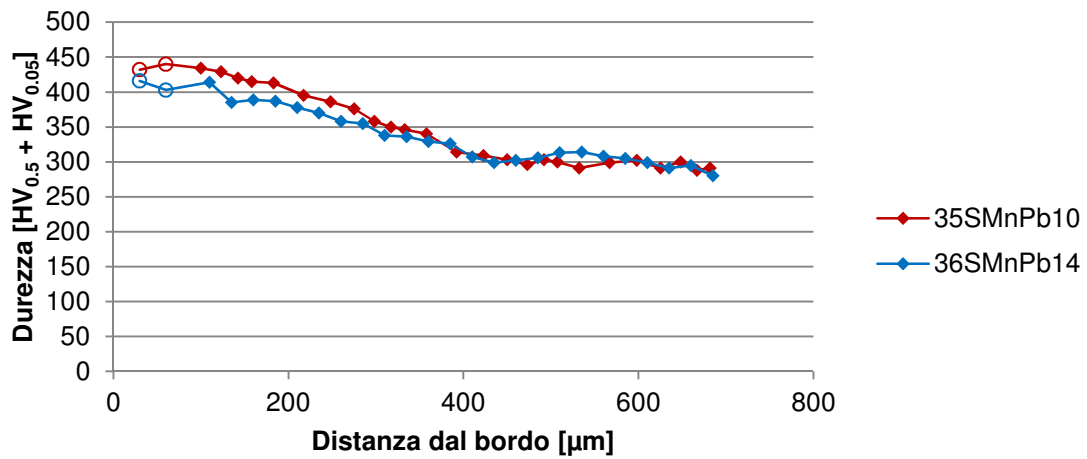
Essendo di fronte a variazioni minime della composizione chimica anche i risultati non sono molto differenti.

**Tabella 4.3.** Durezze superficiali rilevate sui campioni di 35SMnPb10 e 36SMnPb14 (PR80) prima e dopo la nitrurazione

	Durezza [HR15N]					Media
	#1	#2	#3	#4	#5	
<b>35SMnPb10</b>	79	79	81	80.5	81	80.1
<b>36SMnPb14</b>	78	80	82	81.5	81.5	80.6

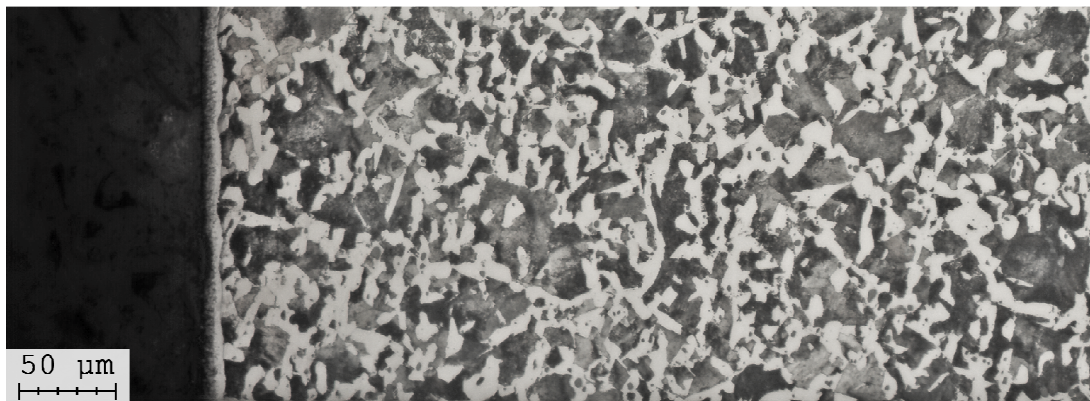
I profili di durezza non presentano un marcato andamento sigmoide, evidenziando uno spessore totale di nitrurazione intorno ai 600  $\mu\text{m}$ , con solo una zona più scura nei primi 50  $\mu\text{m}$ .

Le micrografie non evidenziano sostanziali differenze tra le due composizioni. In entrambi i casi è presente una matrice ferritica che accoglie una fase perlitica di forma irregolare con dimensioni medie di 30  $\mu\text{m}$ . Nel 35SMnPb10 sono visibili le inclusioni solfuree sotto forma di punti circolari, in quanto è stata campionata una sezione trasversale del pezzo. Il 36SMnPb14 invece proviene da una vite tagliata longitudinalmente, per questo motivo la microstruttura è presenta una leggera tessitura orizzontale. La coltre bianca ha uno spessore contenuto, attorno ai 10  $\mu\text{m}$ , con porosità superficiale. La precipitazione di cementite è molto difficile da cogliere: si nota a malapena nel 35SMnPb10.



35SMnPb10 e 36SMnPb14.xlsx

**Figura 4.6.** Profilo di microdurezza dei campioni in 35SMnPb10 e 36SMnPb14 (PR80) dopo il trattamento. Spessore efficace per il 35SMnPb10: 235 μm; spessore efficace per il 36SMnPb14: 205 μm



35SMnPb10 - Tecnoveneta - Cod. G009660 [Panorama - 20x].tif

(a)



36SMnPb14 - b&m - Cod. X [Panorama - 20x] [Fondo].tif

(b)

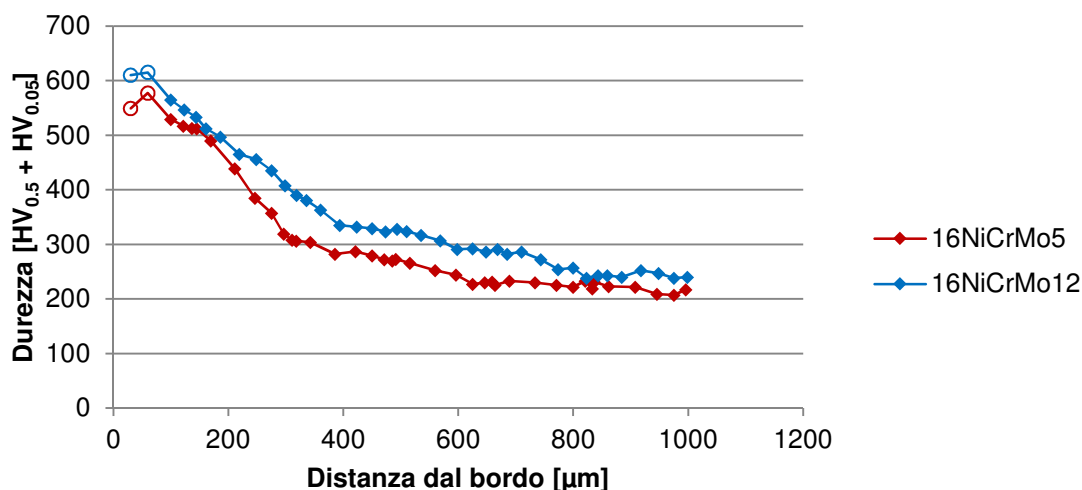
**Figura 4.7.** Microstruttura del campione di 35SMnPb10 (a) e 36SMnPb14 (b). Immagini OM; sezioni trasversali; attacco Nital 4%; luce bianca; illuminazione verticale

#### 4.4 16NiCrMo5 e 16NiCrMo12

Il 16NiCrMo12 ammette un contenuto più che doppio di nickel e tenori più alti dello 0.10% di molibdeno rispetto al 16NiCrMo5. Il nickel non è un elemento formatore di nitruri, il che può spiegare la durezza superficiale leggermente inferiore registrata dal primo materiale, anche se la differenza è poco significativa per quanto visto al §4.1.

**Tabella 4.4.** Durezze superficiali rilevate sui campioni di 16NiCrMo5 e 16NiCrMo12 dopo la nitrurazione

	Durezza [HV]					Media
	#1	#2	#3	#4	#5	
16NiCrMo5	653	682	664	707	645	670
16NiCrMo12	629	655	633	621	615	631



16NiCrMo5 e 16NiCrMo12.xlsx

**Figura 4.8.** Profili di microdurezza dei campioni in 16NiCrMo5 e 16NiCrMo12 dopo il trattamento. Spessore efficace per il 16NiCrMo5: 310  $\mu\text{m}$ ; spessore efficace per il 16NiCrMo12: 390  $\mu\text{m}$

Le microstrutture risultanti sono differenti: il 16NiCrMo5 ha l'aspetto di una martensite rinvenuta (dovuta probabilmente al trattamento termico precedente) con una zona di diffusione stimabile attorno ai 70  $\mu\text{m}$ . Il 16NiCrMo12 esibisce una grana cristallina più fine. Sono ben evidenti, in questo caso, i nitruri precipitati a bordo grano e la zona di diffusione che appare estendersi fino a 250÷300  $\mu\text{m}$  dalla superficie. La minore dimensione dei grani offre una superficie di bordo grano maggiore, e pertanto maggiori possibilità per l'azoto di penetrare in profondità. Questo può spiegare la maggiore profondità efficace raggiunta nel campione di 16NiCrMo12. C'è da precisare però che non si tratta, secondo questa ipotesi, di un'influenza di tipo chimico, ma di una conseguenza del trattamento termico precedente.



16NiCrMo5 - Spiral Ingranaggi - Cod. 80.0278 [Panorama - 20x].tif

(a)



16NiCrMo12 - Spiral Ingranaggi - Cod. F20.10.0378 [Panorama - 20x].tif

(b)

**Figura 4.9.** *Microstruttura del campione di 16NiCrMo5 (a) e 16NiCrMo12 (b). Immagini OM; sezioni trasversali; attacco Nital 4%; luce bianca; illuminazione verticale*

## 4.5 41CrMoAl7

Per questo acciaio è stata studiata anche l'influenza dei trattamenti termici che precedono la nitrurazione. Le condizioni pre-trattamento sono state le seguenti:

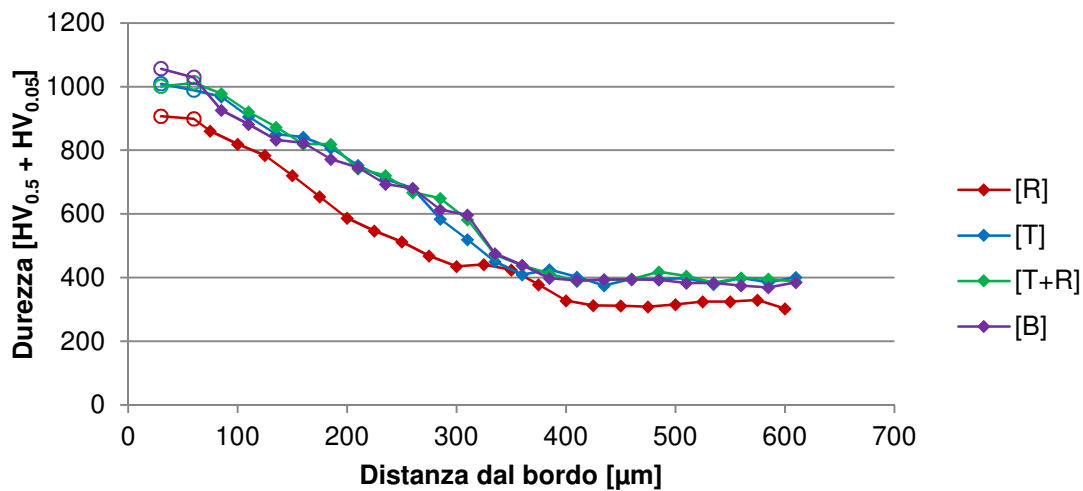
- come fornito, ovvero ricotto ([R]);
- dopo tempra a 880 °C per 50 minuti ([T]);
- dopo [T] e rinvenimento a 190 °C ([T+R]);
- dopo [T] e rinvenimento a 650 °C ([B]).

Questo è l'unico acciaio in esame contenente alluminio, e come noto dalla letteratura i nitruri di questo elemento sono durissimi. Le analisi di durezza lo confermano.



**Tabella 4.5.** Durezze superficiali rilevate sui campioni di 41CrMoAl7 dopo la nitrurazione

	Durezza [HR15N]					Media
	#1	#2	#3	#4	#5	
[R]	92	93	91.75	93	93	92.55
[T]	92	92.5	92	93	93	92.5
[T+R]	94	93	92	92	93.5	92.9
[B]	93	93.5	93	93.5	92	93



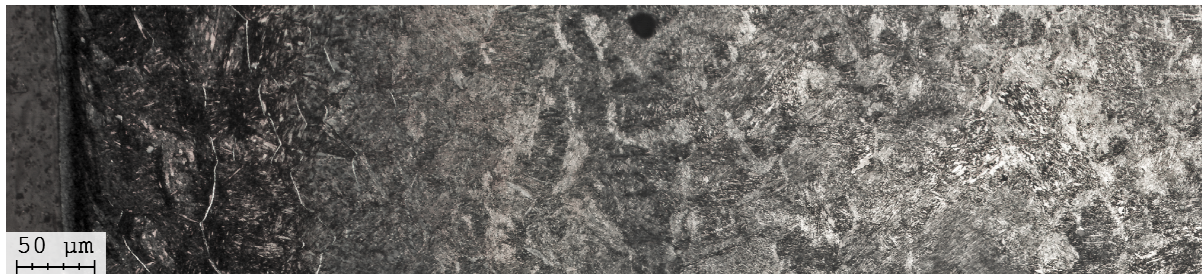
41CrMoAl7.xlsx

**Figura 4.10.** Profili di microdurezza dei campioni di 41CrMoAl7 dopo il trattamento. Spessore efficace per [R]: 340 µm; spessore efficace per [T]: 330 µm; spessore efficace per [T+R]: 330 µm; spessore efficace per [B]: 330 µm

Sempre le analisi di durezza testimoniano come la storia termica che precede la nitrurazione abbia un effetto praticamente nullo su durezza superficiale e profondità efficace ottenibile.

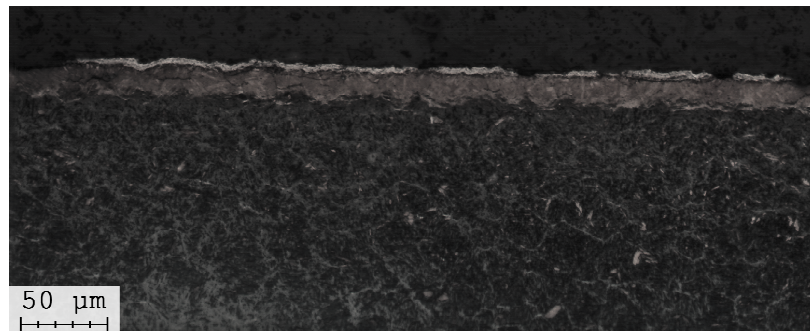
Le microstrutture invece risultano influenzate dal trattamento termico precedente. Il campione ricotto esibisce a cuore una struttura perlitica a grano grosso, mentre in superficie presenta una zona di diffusione di circa 150 µm in cui risalta la cementite a bordo grano che forma una rete molto grossolana. I campioni successivi invece presentano la tipica struttura di martensite rinvenuta con grana molto più fina. Contemporaneamente, la zona di diffusione si estende fino a 200 µm.

La morfologia della coltre bianca risulta differente da quanto visto finora, perché è lo strato inferiore  $\gamma'$  a risultare più spesso.



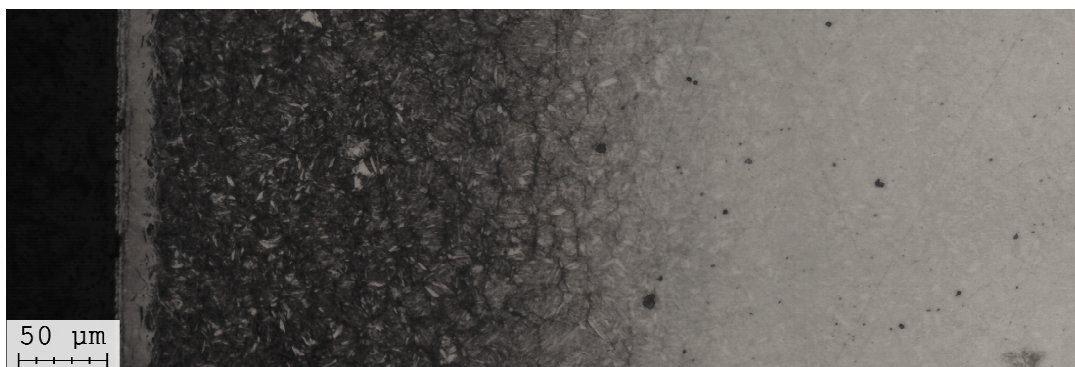
41CrMoAl7 [Panorama - 20x] [Esterno].tif

(a)



41CrMoAl7 [Coltre - 20x] [Esterno].tif

(b)



41CrMoAl7 [Panorama - 20x] [Tempra + rinvenimento].tif

(c)



41CrMoAl7 [Panorama - 20x] [Bonifica].tif

(d)

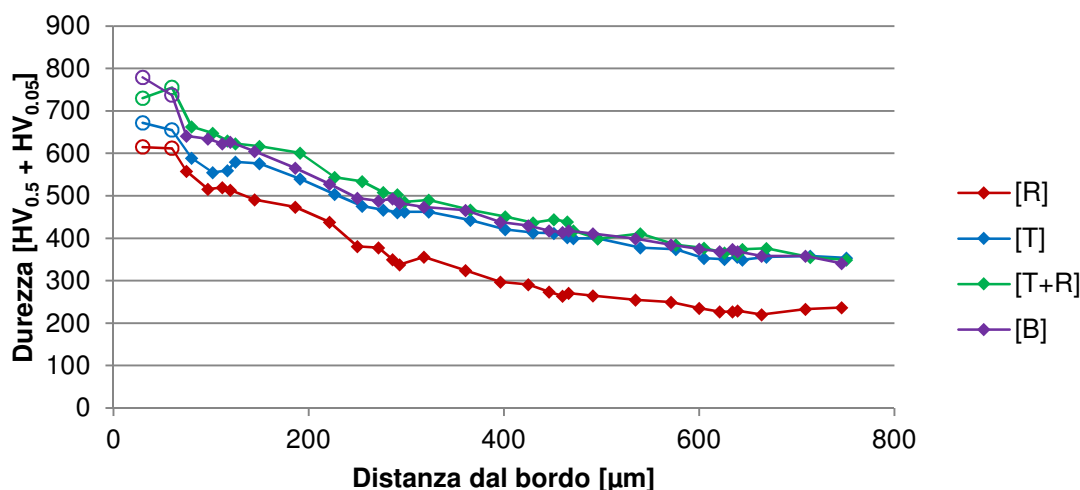
**Figura 4.11.** *Microstrutture dei campioni di 41CrMoAl7 (a, b, c, d). Immagini OM; sezioni trasversali; attacco Nital 4%; luce bianca; illuminazione verticale*

## 4.6 42CrMo4

Anche per questo acciaio è stata studiata anche l'influenza dei trattamenti termici precedenti la nitrurazione, applicando le stesse condizioni viste al §4.5.

**Tabella 4.6.** Durezze superficiali rilevate sui campioni di 42CrMo4 dopo la nitrurazione

Durezza [HR15N]						
	#1	#2	#3	#4	#5	Media
[R]	83.75	85	84.75	84.5	85.5	84.7
[T]	87.5	87.5	86.5	87	88	87.3
[T+R]	88	87	90	85	87	87.4
[B]	86	87	86.5	85.5	87	86.4



42CrMo4.xlsx

**Figura 4.12.** Profilo di microdurezza dei campioni di 42CrMo4 dopo il trattamento. Spessore efficace per [R]: 350  $\mu\text{m}$ ; spessore efficace per [T]: 350  $\mu\text{m}$ ; spessore efficace per [T+R]: 370  $\mu\text{m}$ ; spessore efficace per [B]: 390  $\mu\text{m}$

In questo caso si nota un'influenza maggiore della storia termica antecedente alla nitrurazione. Il campione trattato da ricotto infatti mostra l'incremento in durezza superficiale inferiore, mentre gli altri campioni risultano comparabili. Le considerazioni sulla profondità efficace sono invece differenti. Benché i campioni [R] e [T] presentino lo stesso valore è da notare come la differenza di durezza a cuore sia di oltre 100 punti Vickers, per cui è da intendersi che la penetrazione dell'azoto è avvenuta in entità simile tra i due campioni, ma non che totalizzino la stessa durezza. Risultano più direttamente confrontabile nel complesso la terna di campioni [T], [T+R] e [B], che evidenzia un possibile progressivo aumento della profondità efficace.



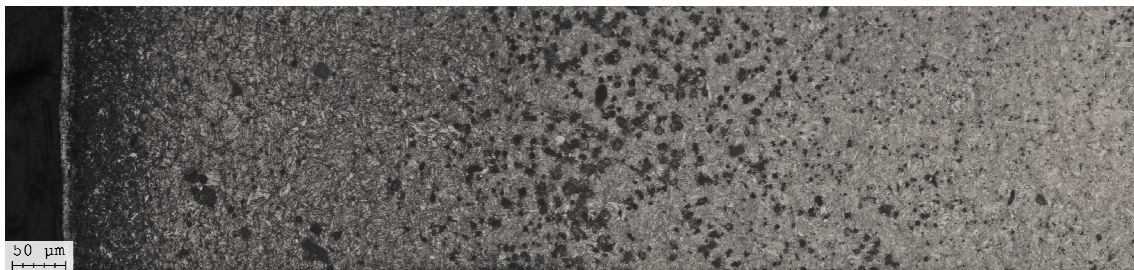
42CrMo4 [Panorama - 20x].tif

(a)



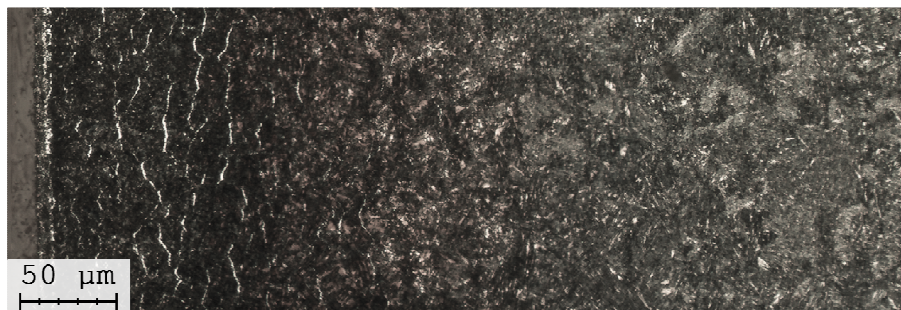
42CrMo4 [Panorama - 20x] [Tempra].tif

(b)



42CrMo4 [Panorama - 20x] [Tempra + rinvenimento].tif

(c)



42CrMo4 [Panorama - 20x] [Bonifica].tif

(d)

**Figura 4.13.** Microstrutture dei campioni di 42CrMo4 (a, b, c, d). Immagini OM; sezioni trasversali; attacco Nital 4%; luce bianca; illuminazione verticale

L'analisi microstrutturale evidenzia anche per questo materiale un'influenza della storia termica. La struttura perlitica successiva alla ricottura (Figura 4.13a) è estremamente più fine, solo a tratti risolvibile con il microscopio ottico e comunque si manifesta oltre i 50  $\mu\text{m}$  dal bordo, non prima. È possibile che l'azoto abbia un'influenza in questo, come evidenziato al §4.2.

I trattamenti successivi portano ad una struttura di martensite rinvenuta analoga a quanto visto in §4.5, ma con spessori della zona di diffusione leggermente più contenuti. Anche lo spessore della coltre bianca è notevolmente inferiore, non superando i 12  $\mu\text{m}$ .



# Capitolo 5

## Anomalie riscontrate

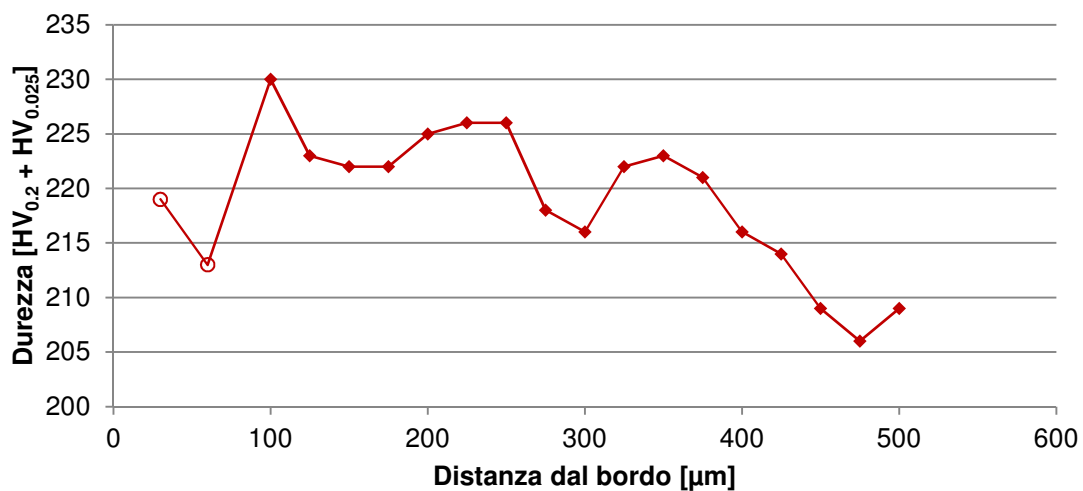
In questo capitolo vengono presentati e discussi i risultati anomali. Vista la particolarità dei campioni in esame, si riportano e giustificano eventuali variazioni alle procedure di caratterizzazione.

### 5.1 C67 (C70)

Questo acciaio ha subito un incremento di durezza superficiale nell'ordine dei 130 punti Vickers. Tale informazione, unita al profilo di microdurezza visibile in Figura 5.1 rivela che la nitrurazione ha interessato solo gli strati più superficiali del pezzo

**Tabella 5.1.** Durezze superficiali rilevate sul campione di C67 (C70) prima e dopo la nitrurazione

	Durezza [HV <sub>0.5</sub> ]								Media
	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	
<b>Prima</b>	179	178	167	188	172	184	181	167	177.00
<b>Dopo</b>	286	302	291	328	304	306	313	324	306.75

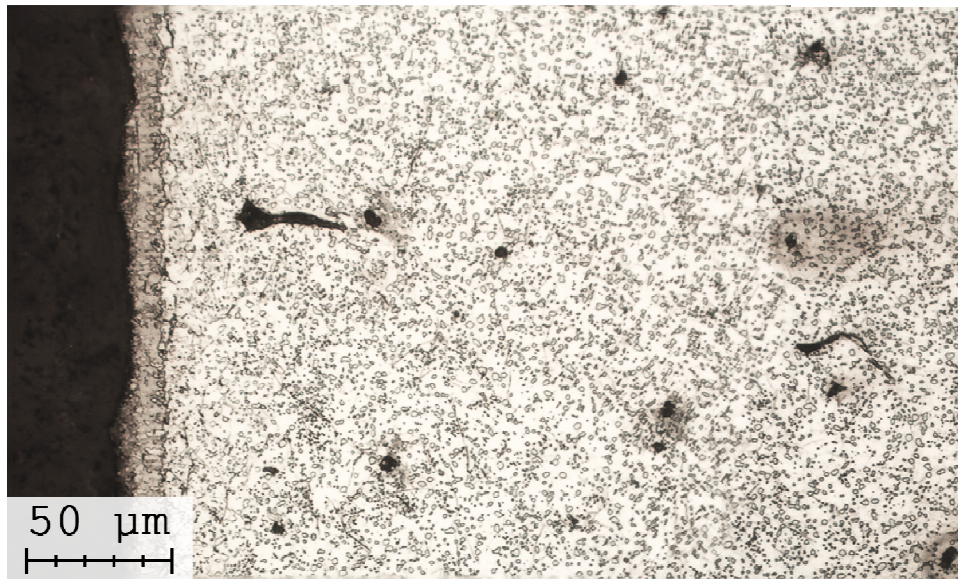


C67 (C70) - TCM - Cod. X.xlsx

**Figura 5.1.** Profilo di microdurezza del campione in C67 (C70) dopo il trattamento

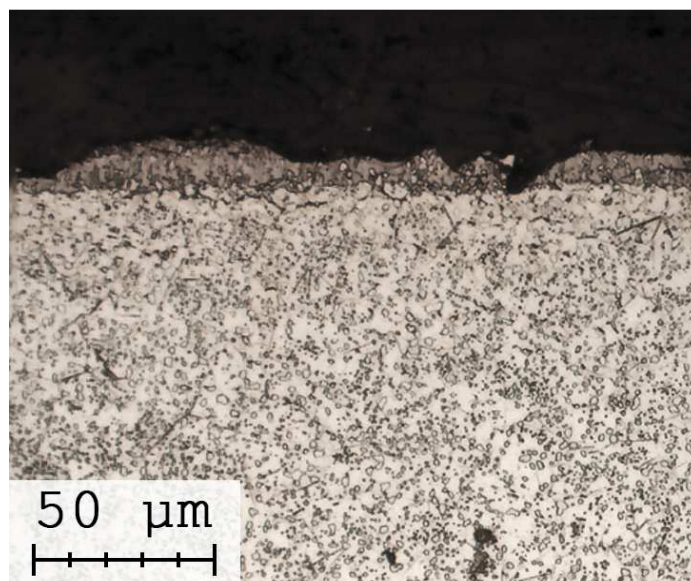
L'esame al microscopio ottico evidenzia invece una matrice ferritica con carburi sferoidizzati. Tale microstruttura è compatibile con la durata del trattamento e l'elevata percentuale di carbonio del materiale.

La micrografia in Figura 5.2 evidenzia una coltre bianca di spessore irregolare compreso tra i 10 ed i 20  $\mu\text{m}$ . Il dettaglio in Figura 5.3 evidenzia meglio la non compattezza della coltre bianca, assieme alle segregazioni di nitruri a bordo grano nei 25  $\mu\text{m}$  sottostanti.



C67 (C70) - TCM - Cod. X [Panorama - 20x].tif

**Figura 5.2.** Evoluzione della microstruttura del campione in C67 (C70) dopo la nitrurazione. Immagine OM; sezione trasversale; attacco Nital 4%; luce bianca; illuminazione verticale

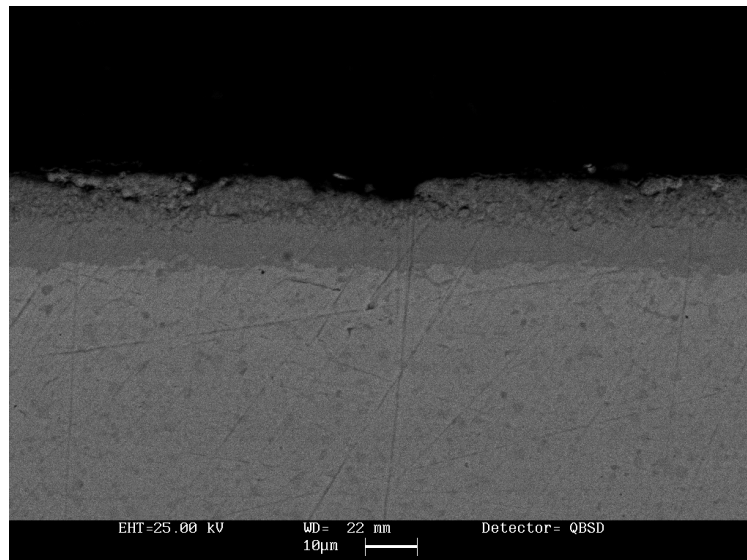


C67 (C70) - TCM - Cod. X [Panorama - 20x].tif

**Figura 5.3.** Dettaglio della coltre bianca e dello strato sottostante nel campione in C67 (C70) dopo la nitrurazione. Immagine OM; sezione trasversale; attacco Nital 4%; luce bianca; illuminazione verticale



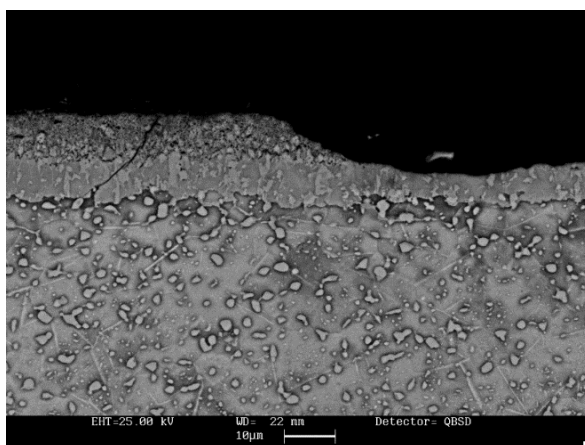
Al microscopio elettronico risulta chiaro che l'irregolarità dello spessore della coltre è da imputarsi alla porosità sviluppata, evidenziata nella Figura 5.4.



C67 (C70) - TCM - Cod. X [SEM].tif

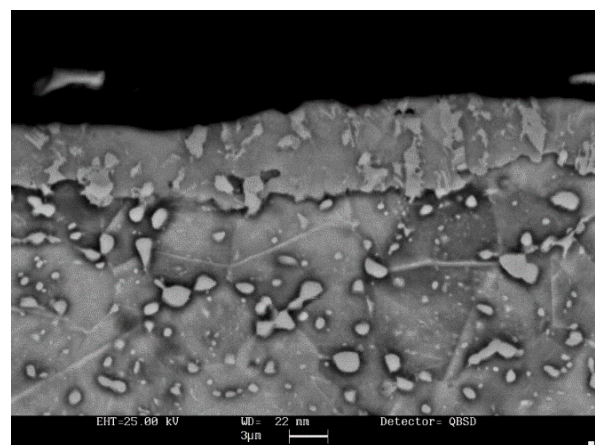
**Figura 5.4.** Dettaglio della coltre bianca e dello strato sottostante nel campione in C67 (C70) dopo la nitrurazione. Immagine SEM; sezione trasversale; nessun attacco; modalità ad elettroni retrodiffusi

Come visto al §2.1 e §2.2 tempi di trattamento prolungati permettono all'azoto assorbito di raggiungere l'equilibrio termodinamico in forma gassosa, generando quindi la porosità visibile in figura come la metà superiore della coltre, di aspetto rugoso. Coalescendo i pori possono arrivare a far "saltare" piccoli blocchi di coltre, generando incavi come al centro della foto, oppure possono formare bolle comunicanti tramite canali, come visibile più a sinistra.



C67 (C70) - TCM - Cod. X [1] [SEM].tif

(a)



C67 (C70) - TCM - Cod. X [1] [SEM].tif

(b)

**Figura 5.5.** Dettaglio della coltre bianca e dello strato sottostante nel campione in C67 (C70) dopo la nitrurazione, a diversi ingrandimenti (a, b). Immagini SEM; sezione trasversale; attacco Nital 4%; modalità ad elettroni retrodiffusi

La Figura 5.5, ottenuta sempre al SEM dopo attacco chimico, evidenzia la presenza di nitruri aciculari di ferro dispersi nella matrice ferritica. Non è chiaro però perché la diffusione di azoto sembra essere limitata.

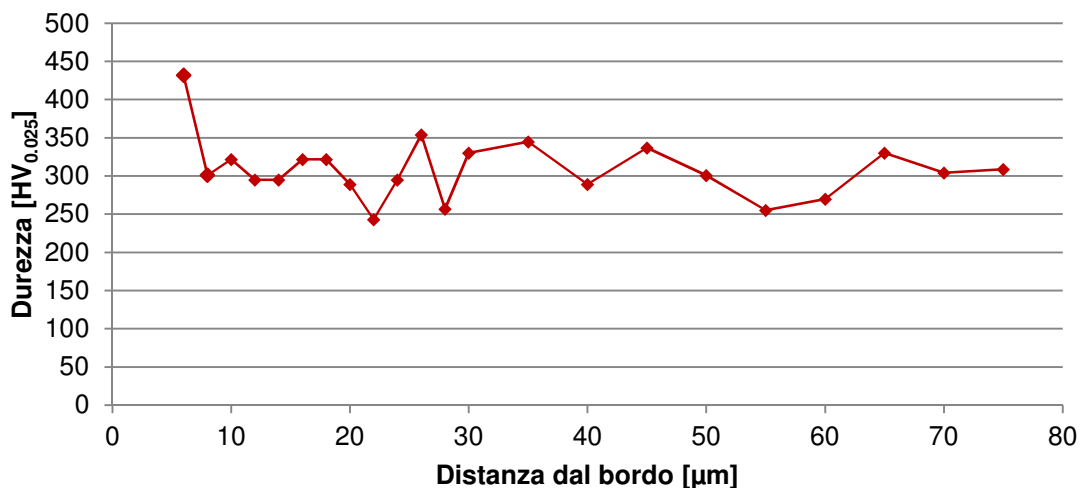
## 5.2 11SMnPb37 (AVP)

Si tratta dell'unico campione che ha subito il ciclo breve di nitrurazione, poiché lo spessore efficace richiesto dev'essere compreso tra i 12 ed i 25  $\mu\text{m}$ . In virtù di ciò la durezza superficiale è stata misurata nella scala Vickers e con il carico più basso possibile, ovvero 0.025 kgf. Come spiegato al §3.2.1 una misura del genere è affetta da notevole incertezza, da cui la dispersione dei risultati.

**Tabella 5.2.** Durezze superficiali rilevate sul campione di 11SMnPb37 (AVP) dopo la nitrurazione

Durezza [HV <sub>0.025</sub> ]										
#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	Media
706	806	824	737	677	906	975	737	824	677	787.9

Per il profilo di microdurezza sarebbe stato impossibile operare completamente secondo normativa. Si è deciso di utilizzare quindi il medesimo carico Vickers impiegato sulla superficie, e di effettuare le misure ogni 2  $\mu\text{m}$  per i primi 30  $\mu\text{m}$  partendo da 6  $\mu\text{m}$  dalla superficie, spostandosi verticalmente a sufficienza per non risentire di eventuali incrudimenti localizzati.

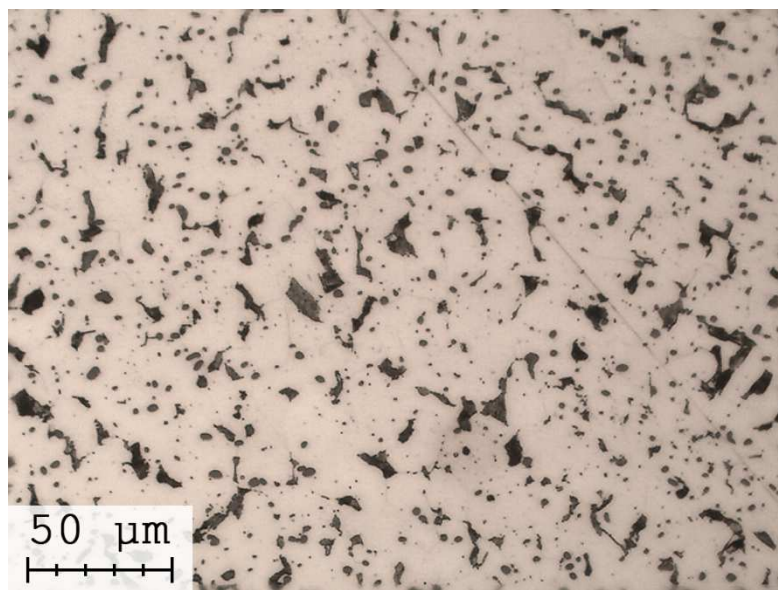


11SMnPb37 - Meccanica veneta - Cod. AE040-Op55.xlsx

**Figura 5.6.** Profilo di microdurezza del campione in 11SMnPb37 (AVP) dopo il trattamento

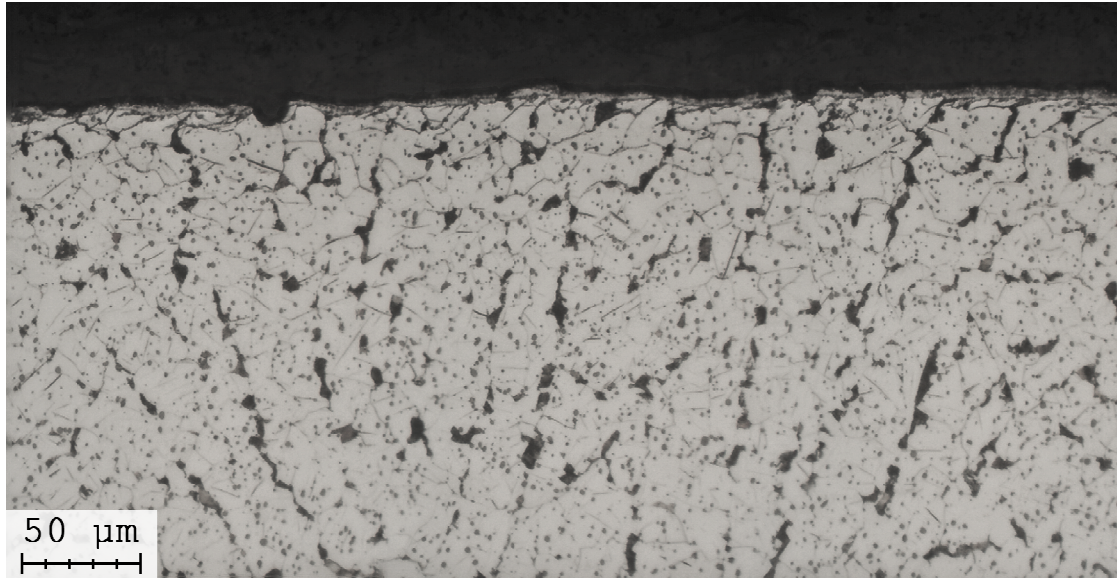
Si può notare che effettivamente un trattamento più breve interessa di meno gli strati più interni del pezzo. La durezza a cuore misurata è pari a 240 HV, il che porta il limite di durezza efficace a 340 HV. Nonostante le misurazioni siano affette da una dispersione non trascurabile per via della dimensione ridotta delle impronte, si può affermare che lo spessore efficace sia inferiore ai 10  $\mu\text{m}$ .

Microstrutturalmente parlando si è di fronte ad una matrice di ferrite proeutetoidica con segregazioni perlitiche, di forma irregolare, probabilmente l'evoluzione di una struttura precedentemente normalizzata. Sono presenti inclusioni di zolfo e piombo (come previsto dalla composizione) di aspetto tondeggianti (vd. Figura 5.7), più frequenti a ridosso della superficie che non al cuore (vd. Figura 5.8), dove sono anche maggiormente evidenti i bordi di grano.



11SMnPb37 - Meccanica veneta - Cod. AE040-Op55 [Cuore - 20x].tif

**Figura 5.7.** *Microstruttura a cuore del campione in 11SMnPb37 (AVP) dopo il ciclo breve di nitrurazione. Immagine OM; sezione trasversale; attacco Nital 4%; luce bianca; illuminazione verticale*

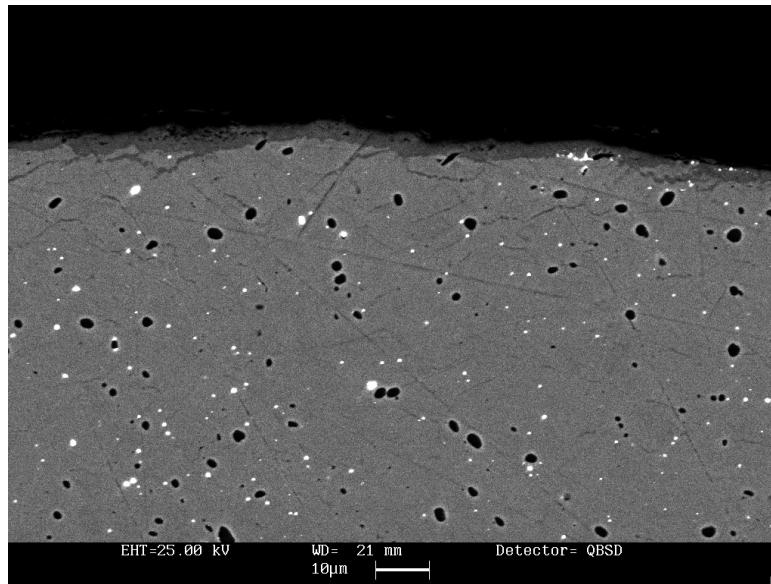


11SMnPb37 - Meccanica veneta - Cod. AE040-Op55 [Coltre - 20x] (2).tif

**Figura 5.8.** *Microstruttura in superficie del campione in 11SMnPb37 (AVP) dopo il ciclo breve di nitrurazione. Immagine OM; sezione trasversale; attacco Nital 4%; luce bianca; illuminazione verticale*

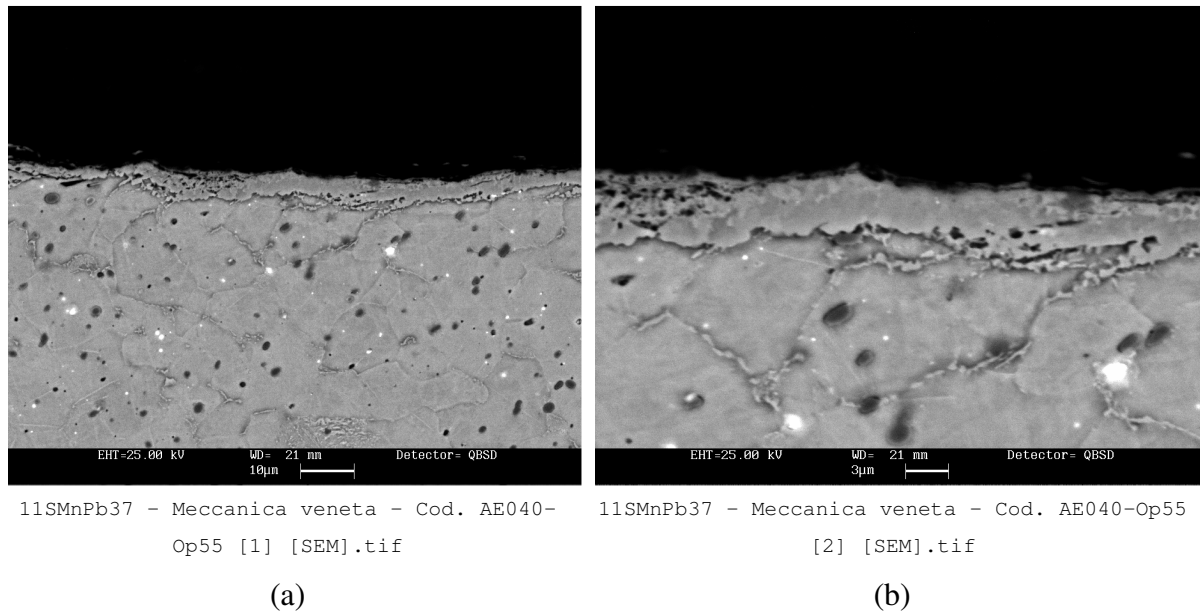
La disposizione apparentemente regolare delle zone perlitiche è da imputarsi alla tecnologia di produzione del pezzo.

Poiché il microscopio ottico non permette di risolvere in maniera adeguata la zona dei composti, si riportano quindi delle immagini raccolte al SEM.



11SMnPb37 - Meccanica veneta - Cod. AE040-Op55 [SEM].tif

**Figura 5.9.** *Evoluzione della microstruttura del campione in 11SMnPb37 (AVP) dopo il ciclo breve di nitrurazione. Immagine SEM; sezione trasversale; nessun attacco; modalità ad elettroni retrodiffusi*



**Figura 5.10.** Evoluzione della microstruttura del campione in 11SMnPb37 (AVP) dopo il ciclo breve di nitrurazione a diversi ingrandimenti progressivi (a, b) Immagini SEM; sezione trasversale; attacco Nital 4%; modalità ad elettroni retrodiffusi

È evidente la presenza della coltre bianca, con blanda porosità non generalizzata ed uno spessore di circa  $4\ \mu\text{m}$ , e la penetrazione dell'azoto con conseguente precipitazione di nitruri a bordo grano nei  $50\ \mu\text{m}$  sottostanti, quasi a formare una “maglia”. Durante la prova di microdurezza si è assistito ad una sensibile variabilità dei risultati ed un'ulteriore ragione di ciò può essere il fatto che le dimensioni delle impronte misurate sia comparabile con la lunghezza dei bordi di grano nitrurati: questo vuol dire che un'impronta non rileva più un'influenza media dei nitruri bensì un effetto localizzato. Sempre analizzando la Figura 5.10 si possono notare nuovamente le inclusioni di zolfo (noduli scuri) e piombo (macchie bianche).

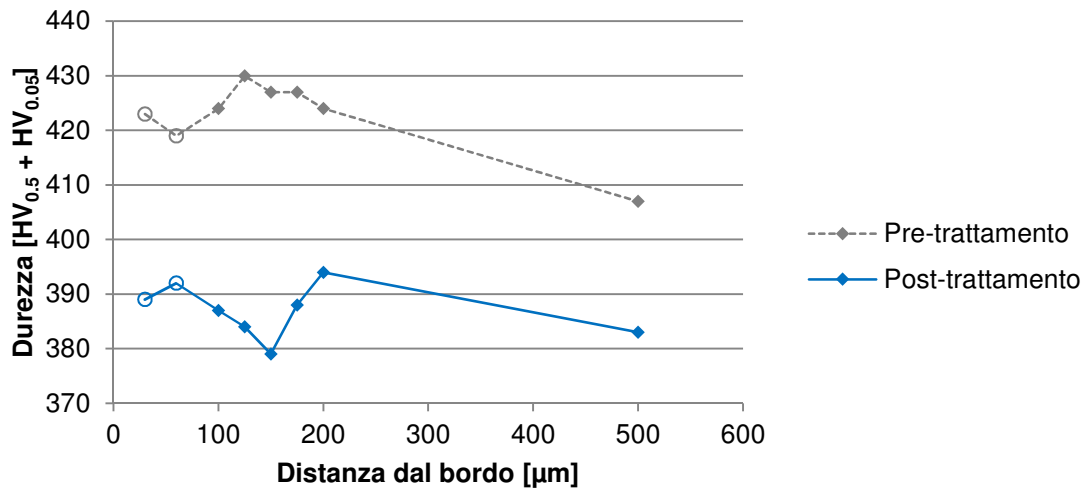
### 5.3 AISI/SAE 630

Così come il C67, anche questo acciaio non ha mostrato alcun incremento di durezza superficiale, al contrario c'è stato un calo di circa due punti HR15N.

**Tabella 5.3.** Durezze superficiali rilevate sul campione di AISI/SAE 630 prima e dopo la nitrurazione

	Durezza [HR15N]										
	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	Media
<b>Prima</b>	78	78	79	78	78	80	80	80	79	78	78.80
<b>Dopo</b>	75	77	76	76	74	77.5	78	77	78	78	76.65

Ad occhio nudo non si è neppure visto il tipico colore grigio satinato dovuto ad una nitrurazione, e l'esame in sezione non ha fatto altro che confermare che il trattamento non ha attecchito.



AISI-SAE 630.xlsx

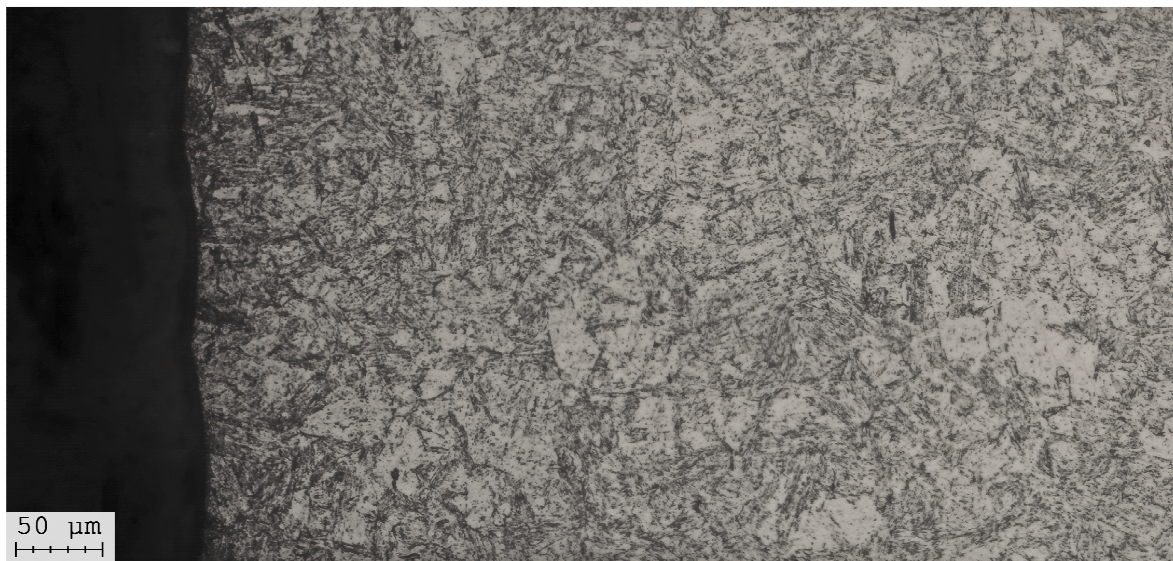
**Figura 5.11.** Profilo di microdurezza del campione in AISI/SAE 630 prima e dopo il trattamento

La cucitura riportata in Figura 5.11 è volutamente incompleta perché uno scarto di 5 punti HV<sub>0.2</sub> tra durezza a cuore ed in prossimità del bordo è praticamente trascurabile. Si è invece notato un colorito bluastrò, dovuto a fenomeni di diffrazione degli ossidi superficiali. La temperatura del ciclo è compatibile con il colore osservato.

L'esame al microscopio ottico rivela una microstruttura principalmente di martensite rinvenuta con diverse zone ferritiche. La tonalità più scura in prossimità del bordo suggerisce la presenza di una zona di transizione, comunque non confermata dalle prove di durezza. L'analisi al microscopio elettronico mostra invece alcune segregazioni di nitruri di cromo Cr<sub>2</sub>N preferenzialmente a bordo grano.

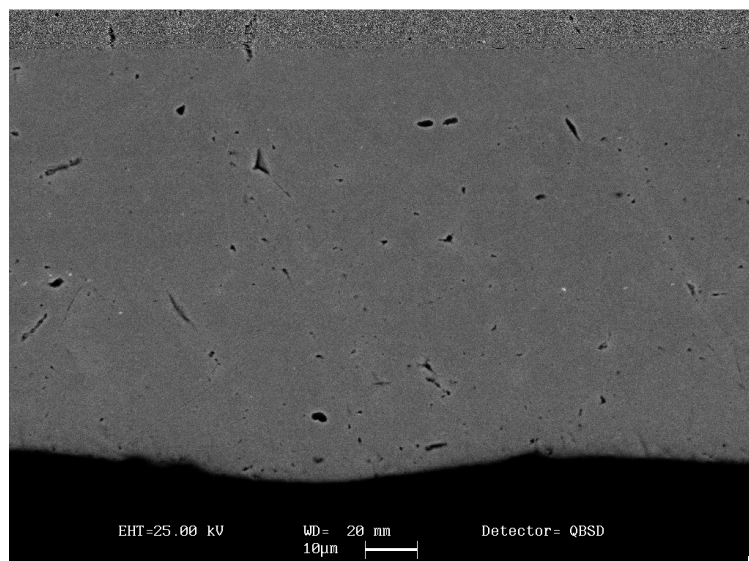
Si propongono allora due concause, composizione e ciclo termico, per spiegare gli effetti citati. È noto che il nickel inibisce la diffusione di azoto. Il tenore relativamente elevato in questo caso può giustificare l'aspetto esteriore di "non avvenuta nitrurazione" ed il mancato incremento di durezza. È plausibile che sempre il nickel promuova la formazione di nitruri di cromo negli strati più esterni, ovvero entro i 120 µm circa dalla superficie, spiegando quindi la zona più scura vista al microscopio ottico.

La storia termica invece, con un'esposizione per circa 20 ore a 530 °C, ha promosso l'accrescimento dei precipitati che conferiscono durezza. Questo spiega il calo di durezza registrato, in quanto l'effetto indurente dipende dalle dimensioni dei precipitati e registra un massimo solo per un valore critico, che nel caso di un acciaio 17-4 PH corrisponde ad un trattamento di un'ora a 482 °C (stato di fornitura H900).



AISI-SAE 630 [Panorama - 20x].tif

**Figura 5.12.** *Evoluzione della microstruttura del campione in AISI/SAE 630 dopo la nitrurazione. Immagine OM; sezione trasversale; attacco elettrochimico con acido ossalico a 6 V; luce bianca; illuminazione verticale*



AISI-SAE 630 [SEM].tif

**Figura 5.13.** *Evoluzione della microstruttura del campione in AISI/SAE 630 dopo la nitrurazione. Immagine SEM; sezione trasversale; nessun attacco; modalità ad elettroni retrodiffusi*





# Conclusioni

Il lavoro di tesi svolto ha avuto lo scopo di analizzare le diverse microstrutture derivanti da un trattamento di nitrurazione gassosa al variare della composizione chimica dei materiali trattati. Ne è emerso che la composizione chimica ha un effetto sulla morfologia della coltre bianca, con gli acciai da bonifica che mostrano gli spessori più elevati. La diffusione dei nitruri in questi materiali risulta apprezzabile, mentre non è visibile negli acciai automatici.

Il trattamento termico che precede una nitrurazione risulta altresì essere influente, in quanto la dimensione della grana cristallina determina poi la capacità dell'azoto di diffondere verso l'interno del pezzo. Una nitrurazione condotta a seguito di una ricottura risulterà meno performante in termini di durezza ottenibile e profondità di trattamento efficace, però si tratta di effetti che possono essere mascherati da una composizione chimica ad hoc, come nel caso di un acciaio 41CrMoAl7.

Tra i campioni presi in esame tre hanno esibito un comportamento anomalo che ha richiesto un'indagine aggiuntiva al microscopio elettronico.

Un acciaio C70 ha sviluppato coltre bianca ma non durezza negli strati sottostanti, probabilmente a causa del tenore di carbonio troppo elevato.

Un acciaio automatico 11SMnPb37 ha subito un trattamento di durata ridotta, il che ha limitato in spessore tutti gli effetti visibili. Un'indagine al SEM ha comunque rilevato la presenza di una coltre bianca di 3  $\mu\text{m}$  ed uno spessore efficace di nitrurazione non superiore ai 10  $\mu\text{m}$ . Queste informazioni nel complesso confermano la dipendenza dal tempo dei risultati ottenibili da una nitrurazione.

Infine un acciaio AISI/SAE 630, inossidabile martensitico ad elevato tenore di cromo e nickel, non ha esibito alcun segno di nitrurazione. Per questo comportamento si propongono due cause: da una parte l'elevato tenore di nickel che ha impedito la nitrurazione in quanto il nickel non è un elemento formatore di nitruri (l'energia di formazione dei relativi nitruri è positiva, il che rende il processo termodinamicamente impossibile), dall'altra il ciclo termico troppo lungo ed a temperatura troppo elevata che ha causato l'accrescimento delle fasi indurenti, annullandone il loro effetto.



# Appendice

## Figura 3.1

Dati: Dati\Ciclo lungo.xlsx

## Figura 3.2

Dati: Dati\Ciclo breve.xlsx

## Figura 3.4

Dati: Dati\7 mm.xlsx

Dati: Dati\42CrMo4.xlsx

*Notebook:* Utilità\Correzione ascisse.nb

## Figura 4.1

Dati: Dati\39NiCrMo3 - 3B - Cod. X.xlsx

Dati: Dati\39NiCrMo3 - TFM - Cod. X.xlsx

Dati: Dati\39NiCrMo3 - Zangherlini - Cod. X.xlsx

Dati: Dati\39NiCrMo3 [Vari].xlsx

*Notebook:* Utilità\Correzione ascisse.nb

## Figura 4.4

Dati: Dati\30MnB3.xlsx

## Figura 4.6

Dati: Dati\35SMnPb10 e 36SMnPb14.xlsx

Dati: Dati\35SMnPb10 - Tecnoveneta - Cod. G009660.xlsx

Dati: Dati\36SMnPb14 - b&m - Cod. X.xlsx

*Notebook:* Utilità\Correzione ascisse.nb

## Figura 4.8

Dati: Dati\16NiCrMo5 e 16NiCrMo12.xlsx

Dati: Dati\16NiCrMo5 - Spiral Ingranaggi - Cod. 80.0278.xlsx

Dati: Dati\16NiCrMo12 - Spiral Ingranaggi - Cod. F20.10.0378.xlsx

*Notebook:* Utilità\Correzione ascisse.nb

**Figura 4.10**

Dati: Dati\41CrMoAl7.xlsx

**Figura 4.12**

Dati: Dati\42CrMo4.xlsx

*Notebook:* Utilità\Correzione ascisse.nb

**Figura 5.1**

Dati: Dati\C67 (C70) - TCM - Cod. X.xlsx

**Figura 5.6**

Dati: Dati\11SMnPb37 - Meccanica veneta - Cod. AE040-Op55.xlsx

**Figura 5.11**

Dati: Dati\AISI-SAE 630.xlsx

# Nomenclatura

$a_{N_s}$	=	attività dell'azoto atomico nel solido (-)
$d_{max}$	=	diagonale d'impronta massima ( $\mu\text{m}$ )
$M$	=	massa molecolare (u. m. a.)
$M_a$	=	massa atomica (u. m. a.)
$p^0$	=	pressione allo stato di riferimento (Pa)
$p_{N_2}$	=	pressione parziale dell'azoto gassoso (atm)
$R$	=	costante universale dei gas ( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$R_a$	=	rugosità media (nm)
$r_n$	=	potenziale di nitrurazione ( $\text{atm}^{-1/2}$ )
$T$	=	temperatura assoluta (K)

## Lettere greche

$\Delta G_f^0$	=	energia libera di Gibbs standard di formazione del nitruro ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$\mu_i^0$	=	potenziale chimico del componente $i$ allo stato di riferimento ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$\mu_{N_{2,g}}$	=	potenziale chimico dell'azoto gassoso ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$\mu_{N_{2,g}}^0$	=	potenziale chimico dell'azoto gassoso allo stato di riferimento ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$\mu_{N_s}$	=	potenziale chimico dell'azoto atomico nel solido ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$\mu_{N_s}^0$	=	potenziale chimico dell'azoto atomico nel solido allo stato di riferimento ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$\rho$	=	densità ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )

## Acronimi

AVP	=	alta velocità, al piombo
AISI	=	Istituto Americano del Ferro e dell'Acciaio ( <i>American Iron and Steel Institute</i> )
CCC	=	cubico a corpo centrato ( <i>body-centered cubic</i> )
CFC	=	cubico a facce centrate ( <i>face-centered cubic</i> )
EC	=	esagonale compatto ( <i>hexagonal</i> )
EDS	=	spettroscopia a dispersione d'energia di raggi X ( <i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> )
EN	=	Norma Europea ( <i>European Norm</i> )
ISO	=	Organizzazione internazionale per la normazione ( <i>International Organization for Standardization</i> )
OM	=	microscopio ottico ( <i>optical microscope</i> )

- PH = indurente per precipitazione (*precipitation hardening*)
- SAE = Associazione degli Ingegneri dell'Automobile  
(*Society of Automobile Engineers*)
- SEM = microscopio elettronico a scansione (*scanning electron microscope*)
- SME = Associazione degli Ingegneri della Manifattura  
(*Society of Manufacturing Engineers*)
- SNR = rapporto segnale/umore (*signal-to-noise ratio*)
- UNI = Ente nazionale italiano di unificazione
- USB = bus seriale universale (*universal serial bus*)

# Riferimenti bibliografici

- Brini, W. (2001). Anomalie in strati ottenuti da nitrurazione. *Tesi di Laurea in Ingegneria Meccanica*, DIMEG, Università degli Studi di Padova.
- Calliari, I., Dabalà, M., Rebuffi, G., Ramous, E. ed E. Gianotti (2003). La coltre bianca negli strati nitrurati in acciai a vario contenuto di carbonio. *La Metallurgia Italiana*, **4**, 37-42.
- Jegou, S. (2009). Influence des éléments d'alliage sur la genèse des contraintes résiduelles d'aciers nitrurés. *Ph.D. Thesis*, Arts et Métiers ParisTech (Francia).
- Jegou, S., Kubler, R., Barrallier, L. e F. Roch (2008). Phase Transformations Involving Residual Stresses During Gaseous Nitriding of Steel. Presentato a *57th Annual Conference on Applications of X-ray Analysis - Denver X-ray Conference*, Denver (U.S.A.), 4-8 Agosto.
- Karami, M. K. ed A. Kohanzadehmaranlou (2012). Influence of Ni, Mn, and Cu on the nitride formation in 20Cr alloys relevant to modern stainless steels. *Tesi di Laurea in Ingegneria dei Materiali*, Istituto Reale di Tecnologia.
- Meka, S. R. (2011). Nitriding of iron-based binary and ternary alloys: microstructural development during nitride precipitation. *Tesi di Laurea in Scienze Naturali*, Università di Stoccarda.
- Mittemeijer, E. J. (2013). Fundamentals of Nitriding and Nitrocarburizing. *ASM Handbook*, **4A**, 619-646.
- Pye, D. (2003). Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing. ASM International, Materials Park, Ohio (USA), pp.3-10.
- Rampin, I. (2010). Studio dell'evoluzione microstrutturale di leghe metalliche sottoposte a trattamenti superficiali. *Ph.D. Thesis*, Università degli Studi di Padova (Italia).
- Somers, M. A. J. (2013). Nitriding and Nitrocarburizing; Current Status and Future Challenges. Presentato a *Heat Treat & Surface Engineering Conference & Expo 2013*, Chennai (India), 16-18 maggio.
- Traskine, V. Y., Bochenkov, S. E., Skvortsova, Z. N. e L. Barrallier (2005). Physicochemical Mechanics of Structural Transformations in Nitrided Steel. *Colloid J.*, **67**, 97-102.
- Yang, M. (2012). Nitriding – fundamentals, modeling and process optimization. *Ph.D. Thesis*, Worcester Polytechnic Institute (U.S.A.).

## Siti web

<http://gncmetalli.com/> (ultimo accesso: 02/09/2015)

<http://www.aqm.it/> (ultimo accesso: 06/10/2015)

<http://www.bssa.org.uk/> (ultimo accesso: 07/10/2015)

<http://www.ccsteels.com/> (ultimo accesso: 06/10/2015)  
<http://www.ciasacciai.it/> (ultimo accesso: 06/10/2015)  
<http://www.ims.it/> (ultimo accesso: 06/10/2015)  
<http://www.is.mpg.de/> (ultimo accesso: 10/10/2015)  
<http://www.itisravenna.gov.it/> (ultimo accesso: 28/09/2015)  
<http://www.metallurgicaveneta.it/> (ultimo accesso: 06/10/2015)  
<http://www.northamericanstainless.com/> (ultimo accesso: 06/10/2015)  
<http://www.snar.it/> (ultimo accesso: 06/10/2015)  
<http://www.steelnumber.com/> (ultimo accesso: 06/10/2015)  
<http://www.totalmateria.com/> (ultimo accesso: 06/10/2015)  
<http://www.unife.it/> (ultimo accesso: 01/09/2015)  
<https://elichenuove.files.wordpress.com/> (ultimo accesso: 23/09/2015)  
<https://www.ingmo-old.unimore.it/> (ultimo accesso: 28/09/2015)