

UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI TECNICA E GESTIONE DEI SISTEMI INDUSTRIALI
CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN INGEGNERIA MECCANICA E
MECCATRONICA - CURRICULUM MECCANICO

Evoluzione microstrutturale di un acciaio 16MnCr5
indotta da trattamenti di nitrurazione e
nitrocarburazione gassosa

Relatore: Ch.mo Prof. Giulio Timelli

Correlatore: Ing. Daniele Caliarì

Laureando: Francesco Vanzo

Anno Accademico 2015/2016

INDICE

SOMMARIO	iii
INTRODUZIONE	v
Capitolo 1: I TRATTAMENTI TERMOCHIMICI	1
1.1. Rafforzamento dei materiali	1
1.2. Trattamenti termochimici	1
1.2.1. Carbocementazione	1
1.2.2. Pre-ossidazione	2
1.2.3. Nitrurazione gassosa	3
1.2.4. Nitrocarburazione gassosa.....	10
Capitolo 2: PROCEDURA SPERIMENTALE	11
2.1. Materiale analizzato	11
2.2. Attrezzatura e procedura	14
2.2.1. Preparazione campioni	14
2.2.2. Trattamento standard riferimento	15
2.2.3. DOE	17
2.2.4. Preparazione provini metallografici.....	17
2.2.5. Analisi metallografiche	20
Capitolo 3: PRESENTAZIONE DEI RISULTATI	25
3.1. Trattamento (N1)	25
3.1.1. Analisi micrografica.....	26

3.1.2. Profili di microdurezza.....	28
3.1.3. Analisi SEM-linescan EDS	29
3.1.4. Analisi SEM-mappature EBSD	31
3.2. Trattamento (N2)	32
3.2.1. Analisi micrografica.....	33
3.2.2. Profili di microdurezza.....	37
3.2.3. Analisi SEM-linescan EDS	37
3.3. Trattamento (N3)	39
3.3.1. Analisi micrografica.....	40
3.3.2. Profili di microdurezza.....	42
3.3.3. Analisi SEM-linescan EDS	43
3.3.4. Analisi SEM-mappature EBSD	44
3.4. Trattamento (NC).....	46
3.4.1. Analisi micrografica.....	47
3.4.2. Profili di microdurezza.....	49
3.4.3. Analisi SEM-linescan EDS	50
3.4.4. Analisi SEM-mappature EBSD	52
3.5. Trattamento (NCM)	54
3.5.1. Analisi micrografica.....	56
3.5.2. Profili di microdurezza.....	57
3.5.3. Analisi SEM-mappature EBSD	58
CONCLUSIONI	61
BIBLIOGRAFIA	63

SOMMARIO

Oggetto d'analisi di questo elaborato è l'evoluzione microstrutturale indotta da processi termochimici di nitrurazione e nitrocarburazione gassosa su un acciaio 16MnCr5. Lo studio è stato effettuato riproducendo in laboratorio dei trattamenti di nitrurazione e nitrocarburazione gassosa opportunamente interrotti ed andando ad esaminare, di volta in volta, la microstruttura ottenuta. I provini trattati sono stati studiati al microscopio ottico, successivamente ne verrà verificata la durezza mediante microdurometro, ed infine verranno analizzati al SEM.

Nella prima parte dell'elaborato vengono affrontati i trattamenti termochimici e i materiali trattati, tramite una panoramica generale, sia dal punto di vista dei processi che delle proprietà meccaniche. Vengono presentati i principali trattamenti termochimici di interesse industriale e, in particolare, viene analizzato in modo completo il processo di nitrurazione e la cinetica della trasformazione microstrutturale che induce sul materiale.

Successivamente viene descritta la procedura sperimentale utilizzata: vengono presentate le operazioni di preparazione del materiale al trattamento, la strumentazione utilizzata, il DOE, i metodi di analisi dei campioni ed i metodi di raccolta e rielaborazione dei dati al fine di garantire conformità e ripetibilità di tutte le operazioni.

Nell'ultima parte del lavoro vengono riportati i risultati sperimentali ottenuti dalle analisi svolte sui campioni, le micrografie più significative di ogni campione, le mappature EBSD ottenute dall'analisi al SEM, grafici ottenuti dalla rielaborazione dei dati raccolti da analisi EDS e grafici che descrivono il profilo di durezza, da superficie a cuore, di ogni campione.

INTRODUZIONE

I metalli e le loro leghe sono materiali in grado di modificare la propria resistenza, nei confronti delle sollecitazioni meccaniche, a seguito di trattamenti che ne modifichino il precedente ordine strutturale. La pratica di sottoporre le leghe metalliche a cicli termici è un'arte che si tramanda dall'antichità, così come le prime esperienze di quelli che oggi potremmo definire trattamenti termochimici: già dal 1400 a.C. circa, alcune tribù dell'Asia Minore cementavano superficialmente le lame delle loro armi, riscaldandole per lungo tempo e poi sigillandole all'interno di uno spesso involucro di argilla circondate da granuli di carbone di legna.

Oggi giorno trattamenti termici e termochimici vengono sfruttati in larga scala per rispettare il criterio di economicità con cui ogni progettista deve convivere. Mediante appropriati trattamenti termici o termochimici è possibile ottenere componenti in grado di adempiere a compiti in condizioni di lavoro particolarmente critiche, oppure è possibile ottenere componenti che garantiscano le prestazioni minime richieste, partendo da un materiale base piuttosto economico e che quindi, di per sé, non offrirebbe particolari proprietà meccaniche.

Questo lavoro si colloca all'interno di uno studio su trattamenti di nitrurazione e nitrocarburazione in grado di indurre uno strato nitrurato su cui è eventualmente possibile eseguire un successivo step di post-ossidazione: in quest'ultimo caso si otterrebbe un componente con elevata durezza superficiale, una durezza minima richiesta ad una data profondità e resistenza alla corrosione. Durante i trattamenti di nitrurazione e nitrocarburazione si viene a formare in superficie uno strato dei composti, chiamato anche coltre bianca, che costituirà il substrato per il successivo processo di ossidazione. La formazione e la morfologia dello strato di ossido è perciò fortemente influenzata dalla porosità e dalla natura della coltre bianca: se il trattamento di post-ossidazione è realizzato correttamente, si osserverà la parziale decomposizione dei nitruri di ferro in ossidi e la successiva costipazione dei micropori della coltre bianca [1].

L'efficacia del trattamento di post-ossidazione, e di conseguenza la garanzia delle proprietà di resistenza a corrosione del componente, dipende quindi anche dalla microstruttura che si ottiene alla fine dei trattamenti di nitrurazione e nitrocarburazione. Esistono studi e conoscenze sull'evoluzione microstrutturale indotta durante cicli di nitrurazione e nitrocarburazione, ma ci sono ancora ampie lacune su quanto ottenibile con cicli a più stadi e con diversi stati di incrudimento del materiale considerato. Con il presente elaborato ci si propone di studiare l'evoluzione microstrutturale indotta dai trattamenti termochimici di nitrurazione e di nitrocarburazione applicando un ciclo speciale

multistadio su di un acciaio 16MnCr5 che presenti diversi livelli di incrudimento, al fine di cogliere quali siano i parametri di processo maggiormente incisivi e quali risultati essi comportino sulla microstruttura finale.

CAPITOLO 1

I trattamenti termochimici

1.1. Rafforzamento dei materiali

I processi e le tecniche utilizzate per migliorare le caratteristiche meccaniche di un acciaio sono molteplici.

Lavorazioni di deformazione a freddo, trattamenti termici e trattamenti termochimici: sono solo alcuni esempi delle tecniche che le industrie hanno messo a punto negli anni per migliorare le caratteristiche del materiale base. Lo scopo è quello di ottenere componenti in grado di assolvere a compiti particolarmente gravosi, oppure semplicemente realizzare un manufatto che sia sufficientemente resistente partendo da un materiale di base piuttosto economico, opportunamente rafforzato, con conseguente notevole risparmio sulla materia prima.

1.2. Trattamenti termochimici

Con trattamenti termochimici si considera tutti quei trattamenti attivati termicamente che, attraverso processi di diffusione allo stato solido di una o più sostanze, producono una modificazione della composizione chimica e della microstruttura dello strato superficiale dei metalli.

Fra i principali trattamenti termochimici vi sono: nitrurazione, nitrocarburazione e carbocementazione.

Nitrurazione e nitrocarburazione: sono trattamenti termochimici di indurimento superficiale per diffusione rispettivamente di solo azoto, e di azoto e carbonio. Entrambi verranno ripresi in seguito ed analizzati in modo approfondito.

1.2.1. Carbocementazione

La carbocementazione è un trattamento termochimico in cui viene fatto diffondere carbonio attraverso la superficie del materiale base. Lo scopo è quello di indurre un arricchimento superficiale del carbonio fino ad ottenere una concentrazione prefissata ad una profondità definita.

Le condizioni termodinamiche del trattamento sono quelle per cui l'acciaio si trova in campo austenitico (850-950°C ca.). Si ricercano tale condizioni in quanto la fase gamma (austenite) dell'acciaio è molto più ricettiva nei confronti del carbonio rispetto alla fase alfa (ferrite alfa): ciò si traduce in tempi di trattamento minori per ottenere il gradiente e la profondità efficace desiderata. Il trattamento termico comunemente abbinato alla cementazione è la tempra seguita da uno o più

trattamenti termici di distensione. La carbocementazione viene effettuata con lo scopo di far coesistere in un componente due proprietà molto diverse che solitamente si escludono: durezza e tenacità.

La superficie, arricchita di carbonio e temprata, presenta struttura martensitica che conferisce elevata durezza, inoltre la trasformazione austenite-martensite avviene con un aumento del volume specifico del 4%: ciò comporta uno stato di tensione superficiale di compressione. Durezza e stato tensionale di compressione determinano un incremento sostanziale delle caratteristiche di resistenza ad usura e del comportamento a fatica del componente trattato.

Obiettivo della carbocementazione è quello di arricchire la superficie di carbonio, mentre il meccanismo di rinforzo è poi quello di un trattamento termico ottenendo due strutture diverse tra cuore e superficie del componente: per tal motivo l'acciaio ideale da cementazione è un acciaio a basso tenore di carbonio, in primo luogo perché un elevato gradiente della percentuale favorisce la diffusione del carbonio, ed in secondo poiché un acciaio a basso C mantiene maggior tenacità a cuore anche post-trattamento termico.

1.2.2. Pre-ossidazione

Non si tratta di un trattamento termochimico a se stante, è solitamente un trattamento che si effettua sui componenti prima di una nitrurazione o nitrocarburazione per ottimizzarne l'efficacia. La nucleazione di nitruri è sensibile alle condizioni superficiali del componente. Spesso si effettua una ossidazione della superficie prima di un trattamento di nitrurazione per promuoverne l'uniformità chimica e stimolare la nucleazione di nitruri riducendo, di fatto, il tempo di incubazione alla nucleazione. Gli effetti di un trattamento di ossidazione si spiegano con una accelerazione del processo di dissociazione dell'ammoniaca sulla superficie del componente e con lo sviluppo di vapore acqueo come conseguenza della decomposizione dell'ossido di ferro precedentemente indotto [12] (Figura 1.1). L'immagine di seguito mostra la quantità di nitruri precipitati, su una superficie non pre-ossidata dopo, 15 minuti di trattamento (Figura 1.1 a) e la quantità di nitruri precipitati, su una superficie pre-ossidata, dopo soli 5 minuti di trattamento (Figura 1.1 b)

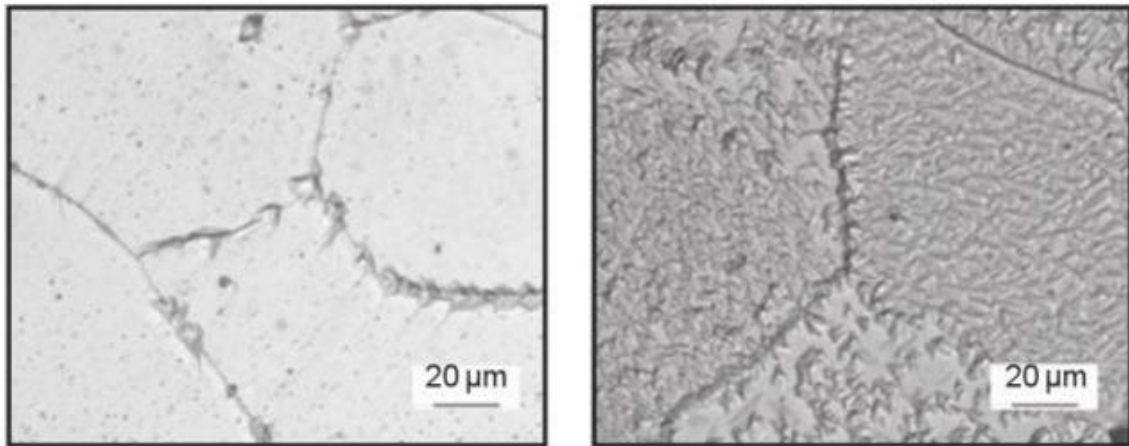


Figura 1.1: (a) superficie non pre-ossidata 15' nitrurazione; (b) superficie pre-ossidata 5' nitrurazione [12]

1.2.3. Nitrurazione gassosa

Nitrurazione: trattamento termochimico in cui viene fatto diffondere azoto all'interno della superficie del materiale base. Lo scopo è quello di indurre un arricchimento superficiale di azoto comportando un notevole rinforzo del materiale di base.

Nel processo di nitrurazione gassosa, il componente viene posto in atmosfera di ammoniaca e l'apporto atomico alla superficie dell'acciaio è ottenuto mediante dissociazione termica dell'ammoniaca, secondo la reazione $2\text{NH}_3 \Rightarrow 2\text{N} + 3\text{H}_2$, catalizzata dalla superficie del componente stesso in trattamento. [2] (Figura 1.2)

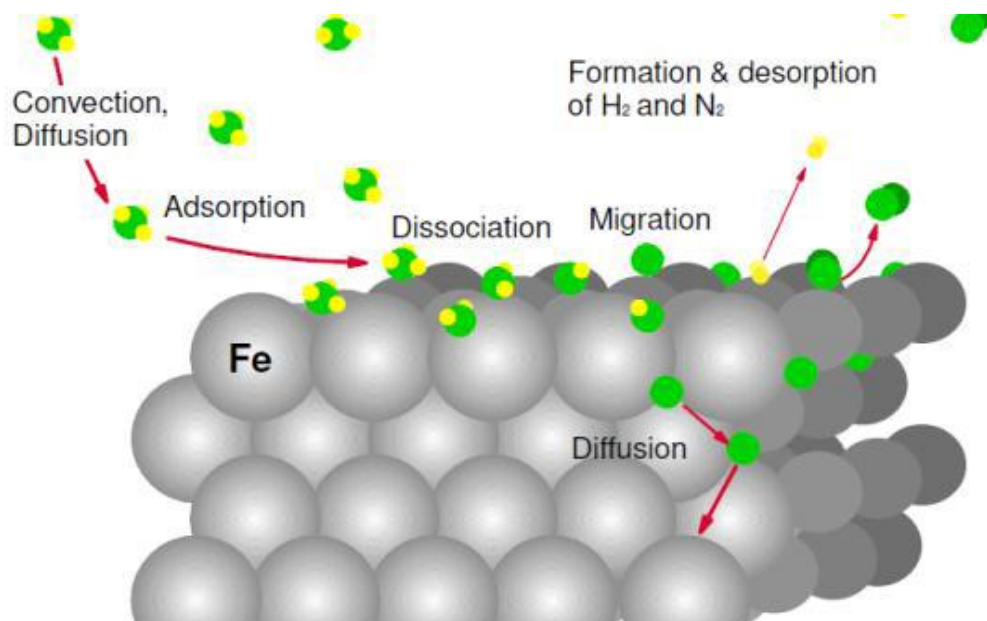


Figura 1.2: dissociazione ammoniacale e diffusione azoto nel solo una parte dell'ammoniaca substrato [2]

Non tutta l'ammoniaca presente si dissocia, inoltre se l'azoto nascente (forma attiva) non diffonde nell'acciaio, tende a trasformarsi in azoto molecolare N₂ (forma inattiva) che non viene assorbito dall'acciaio: l'azoto molecolare è quasi insolubile nell'acciaio date le dimensioni della molecola di azoto e del reticolo cristallino dell'acciaio. Durante il trattamento di nitrurazione è pertanto necessario rinnovare l'atmosfera nitrurante con un flusso continuo di ammoniaca affinché vi sia una continua dissociazione di ammoniaca e quindi produzione di azoto atomico. Si definisce *grado di dissociazione* il rapporto tra ammoniaca dissociata e l'ammoniaca aggiunta. Per i motivi appena elencati il grado di dissociazione è molto importante al fine del processo in quanto influenza la velocità di diffusione: un elevato ricambio di ammoniaca comporterà sempre un elevato gradiente di concentrazione di azoto fra atmosfera e substrato del componente e quindi una elevata forza motrice al processo della diffusione.

Le condizioni termodinamiche del trattamento sono quelle per cui l'acciaio si trovi in campo ferritico-alfa (490-650° ca.). La dimensioni degli atomi di azoto sono molto inferiori rispetto a quelle del carbonio e può quindi diffondere in maniera efficace all'interno di un substrato a reticolo CCC come quello della ferrite-alfa.

La relazione fra azoto e ferro è descritta dal diagramma di stato Fe-N (Figura 1.3).

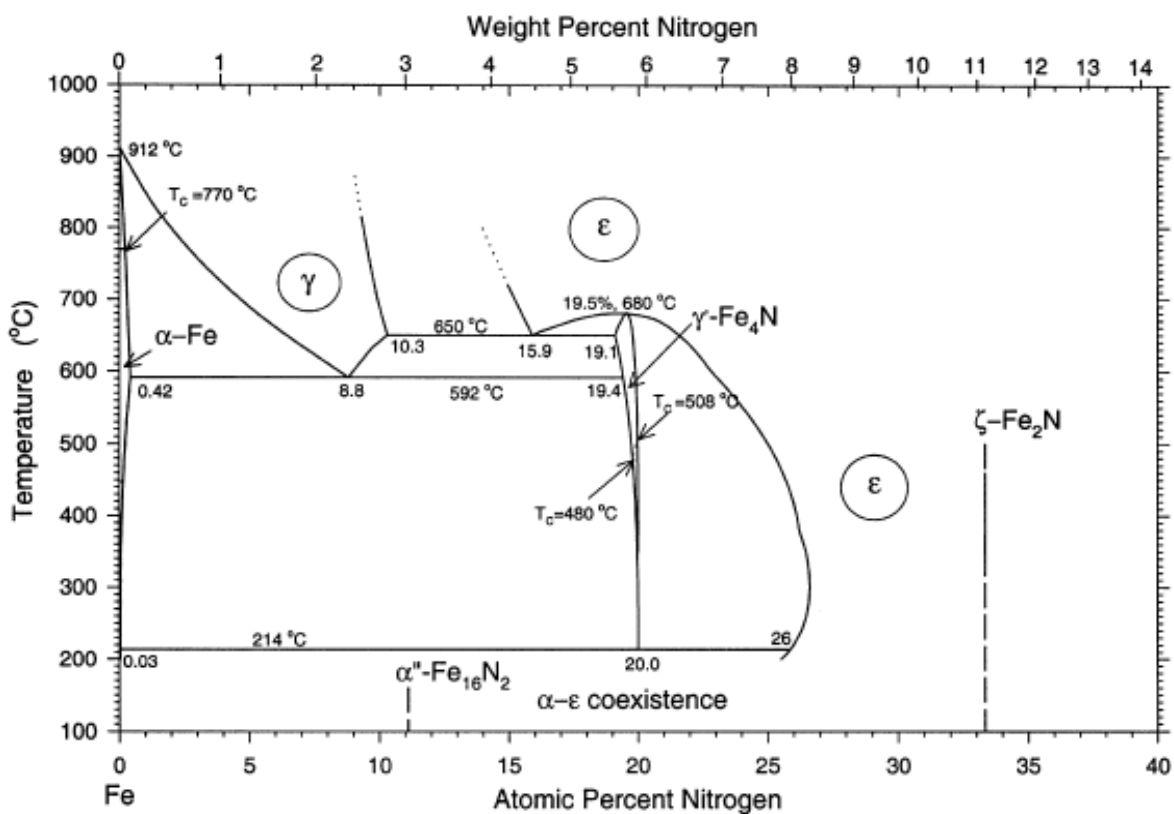


Figura 1.3: diagramma di stato Fe-N [2]

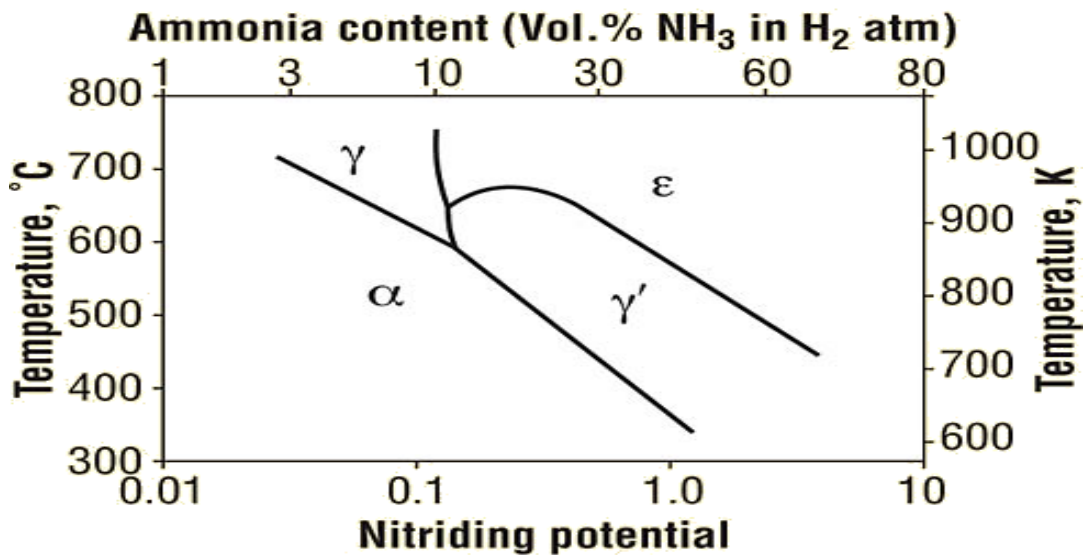


Figura 1.4: diagramma di stabilità dei nitruri in funzione di temperatura e potenziale nitrurante [3]

Si nota come la solubilità dell'azoto è funzione della temperatura ed, in base alle condizioni termodinamiche di equilibrio, l'azoto può essere in soluzione solida nel ferro, oppure precipitare e legarsi con altri elementi dando nitruri. I nitruri composti da azoto e ferro, che effettivamente precipitano durante trattamenti di nitrurazione, sono principalmente i nitruri di tipo ϵ -Fe₂N a reticolo esagonale ed i nitruri di tipo γ' -Fe₄N a reticolo CFC.

Si noti in particolare come i nitruri ϵ -Fe₂N siano termodinamicamente più stabili per concentrazioni maggiori di azoto, mentre la fase γ' -Fe₄N sia più stabile per concentrazioni minori. Tale osservazione vale anche se trasposta sull'atmosfera nitrurante: fase ϵ -Fe₂N è più stabile per atmosfere nitruranti con maggiore percentuale di ammoniacca, mentre i nitruri γ' -Fe₄N sono più stabili per atmosfere nitruranti con basse percentuali di ammoniacca. (Figura 1.4)

I due azoturi differiscono, oltre che per il rapporto Fe/N, anche per la diversa capacità di sciogliere il carbonio, che è solubile solo fino al 0,7 nel γ' mentre può arrivare al 8% nel ϵ . Tali azoturi presentano anche comportamenti diverse alla diffusione degli atomi di azoto, in quanto il reticolo della fase ϵ permette una diffusione molto maggiore rispetto a quello del γ' [3]. (Figura 1.5)

Obiettivo della nitrurazione è quello di arricchire la superficie di azoto, ed il meccanismo di rinforzo è quello di soluzione solida e precipitazione di fase (nitruri) a bordograno. Solitamente la nitrurazione è una lavorazione finale e non viene seguita da ulteriori trattamenti termici. È quindi opportuno, al fine di enfatizzare l'effetto rinforzante del trattamento, utilizzare acciai che abbiano una buona presenza in lega di elementi quali Al Cr e V che, legandosi con l'azoto, danno nitruri molto duri.

Table 1 Crystal structures and composition ranges of Fe-N-C phases

Phase	Crystal structure	Nitrogen content, at. %	Carbon content, at. %	Lattice parameter references
α -Fe[N,C]	Body-centered cubic Fe N and C disordered in octahedral interstices	<0.4	<0.1	Ref 5–8
γ -Fe[N,C]	Face-centered cubic Fe N and C disordered in octahedral interstices	<10.3	<9.1	Ref 5–8
α' -Fe ₁₆ N ₂	Body-centered tetragonal Fe sublattice N ordered in octahedral interstices	~12.5 (structural N vacancies can occur)(Ref 9)	...	Ref 10
γ' -Fe ₄ N _{1-x}	Face-centered cubic Fe sublattice N ordered in octahedral interstices	19.4–20	<0.7	Ref 11
ϵ -Fe ₃ (N,C) _{1+y}	Hexagonal close-packed Fe sublattice N and C more or less ordered in octahedral interstices	15–33	<8	Ref 12 (only for ϵ -Fe ₃ N _{1+y})
Θ -Fe ₃ C	Orthorhombic Fe sublattice C in bicapped trigonal prisms	~0	25	Ref 13

Figura 1.5: composizione e struttura cristallina delle fasi del diagramma Fe-N-C [3]

Un componente sottoposto a nitrurazione presenta una coltre bianca ed uno strato diffusivo (Figura 1.7).

a) Coltre bianca (compound layer): strato superficiale del componente costituito da nitruri che precipitano, durante la diffusione dell'azoto, a bordograno: zone ovviamente più favorevoli dal punto di vista energetico per la nucleazione [12]. (Figura 1.6). A fine trattamento appare costituito prevalentemente da nitruri di ferro ϵ e γ' . Il suo spessore varia in funzione dei parametri di processo (tempo, temperatura, potenziale nitrurante) ed è solitamente composta da due strati a diversa morfologia:

- **Strato poroso:** zona della coltre bianca che presenta porosità e discontinuità. Le porosità si formano a causa della pressione dell'azoto gassoso, presente nel materiale come azoto interstiziale, che si ricombina sotto forma di azoto molecolare ($2N \Rightarrow N_2$). Tale fenomeno si verifica particolarmente a bordo grano od in presenza di altre discontinuità. [10,11]. Lo strato poroso è molto fragile ed ha proprietà meccaniche pessime, per tale motivo i componenti sottoposti a nitrurazione vengono spesso rettificati con l'obiettivo di eliminare tale strato.
- **Strato compatto:** zona dello strato dei precipitati che non presenta porosità o discontinuità. Molto duro in quanto costituito da nitruri. Presenta un'ottima resistenza all'usura.

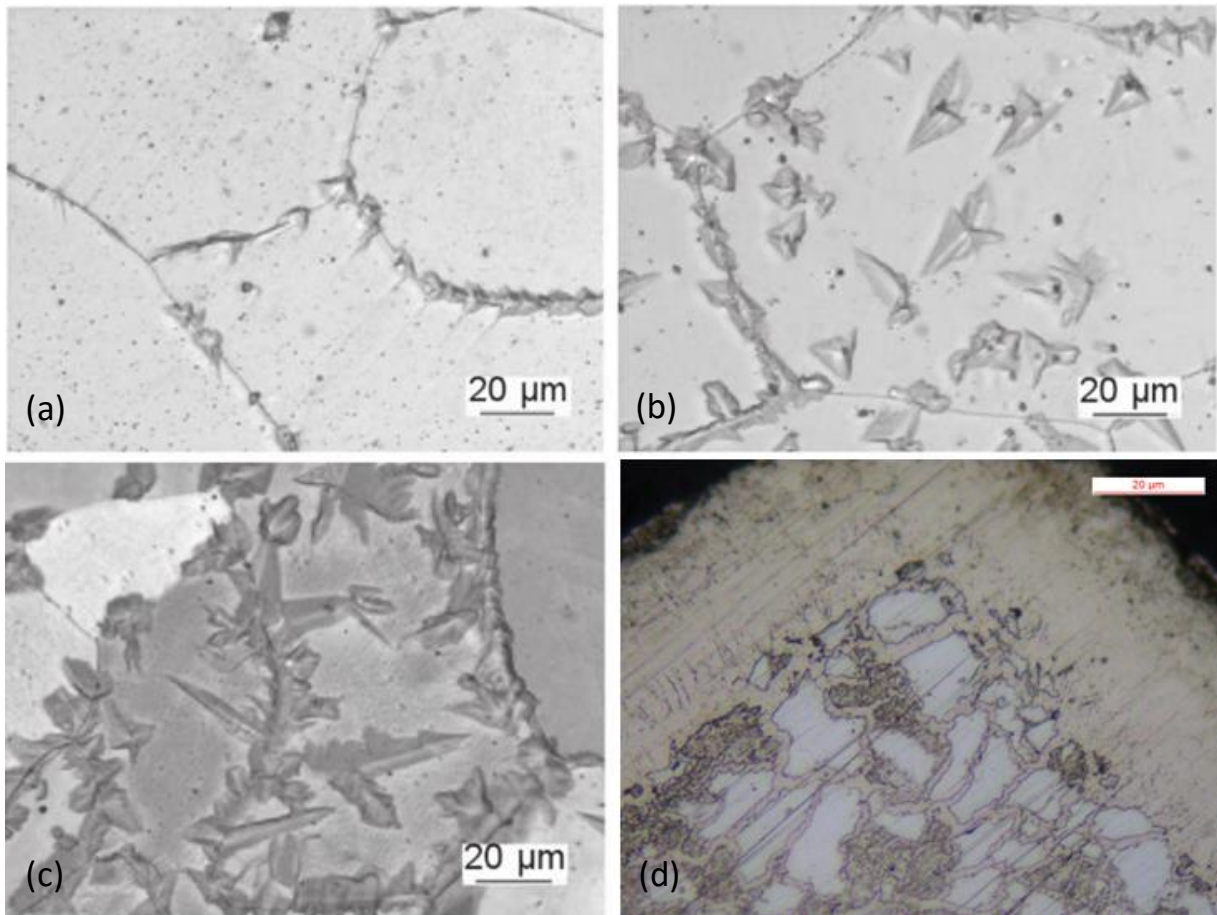


Figura 1.6: formazione di nitruri γ' a bordo grano per (a) 15; (b) 20; (c) 25 minuti di trattamento [12]
 (d) nucleazione ed accrescimento di nitruri a bordo grano su di un campione esaminato

b) Strato diffusivo: sotto la coltre bianca vi è il materiale base arricchito di azoto, con una profondità che è funzione dei parametri di processo. Tale zona è rinforzata per soluzione solida e presenta quindi una durezza maggiore rispetto al materiale base di partenza.

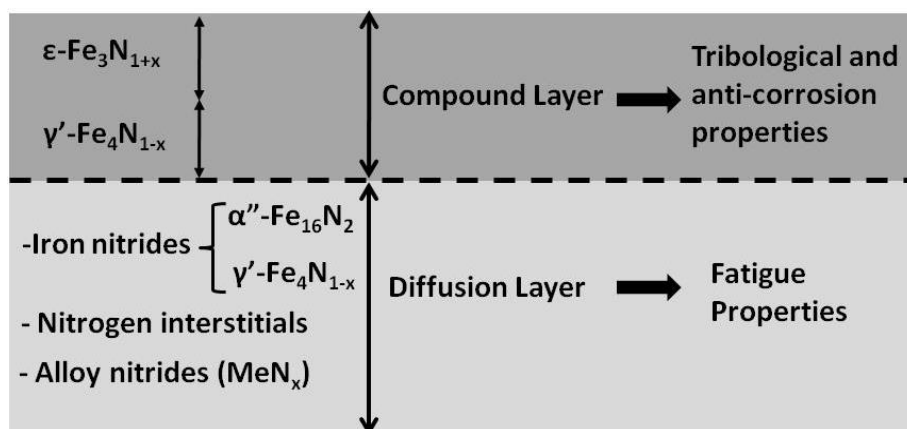


Figura 1.7: coltre bianca e strato diffusivo [3]

In base a quanto detto sopra, riguardo al campo di stabilità e alle proprietà delle fasi ϵ e γ' , l'evoluzione microstrutturale e le varie tappe della formazione dello strato dei composti su di un generico acciaio sottoposto a nitrurazione, visibile in Figura 1.8, si articola nelle seguenti fasi: [3]

- (a) Nucleazione ed accrescimento del nitruro γ' sulla superficie del componente. L'accrescimento è alimentato dal continuo flusso di atomi di azoto attraverso il nitruro stesso γ' ma anche e soprattutto, data la più facile diffusione, attraverso la matrice di ferrite-alfa del materiale base che circonda il nitruro.
- (b) Contemporaneamente all'accrescimento dei nitruri γ' -Fe₄N verso il substrato, la porzione più superficiale di questi, essendo a contatto con l'atmosfera nitrurante, si arricchisce continuamente di azoto sviluppandosi in nitruri ϵ -Fe₂N
- (c) Il risultato è uno strato di composti stratificato in due fasi: ϵ all'esterno e γ' all'interno. Un'ulteriore crescita dello strato dei composti verso il substrato può avvenire solo ad opera di una diffusione dell'azoto, dalla superficie verso il cuore del componente, attraversando lo strato dei composti stesso.
- (d) Soprattutto per fasi estese di nitrurazione, si verifica la decomposizione dei nitruri (soprattutto fase ϵ) nella zona dei composti sotto la superficie del componente. Tale decomposizione porta alla formazione di pori, all'interno della coltre bianca, riempiti di gas N₂. Tale decomposizione inizia dai bordi grano e interessa anche il grano.
- (e) Coalescenza dei pori che si sono formati a bordi grano che può comportare la formazione di canali che corrono lungo il bordo grano e sono in contatto con l'atmosfera nitrurante esterna

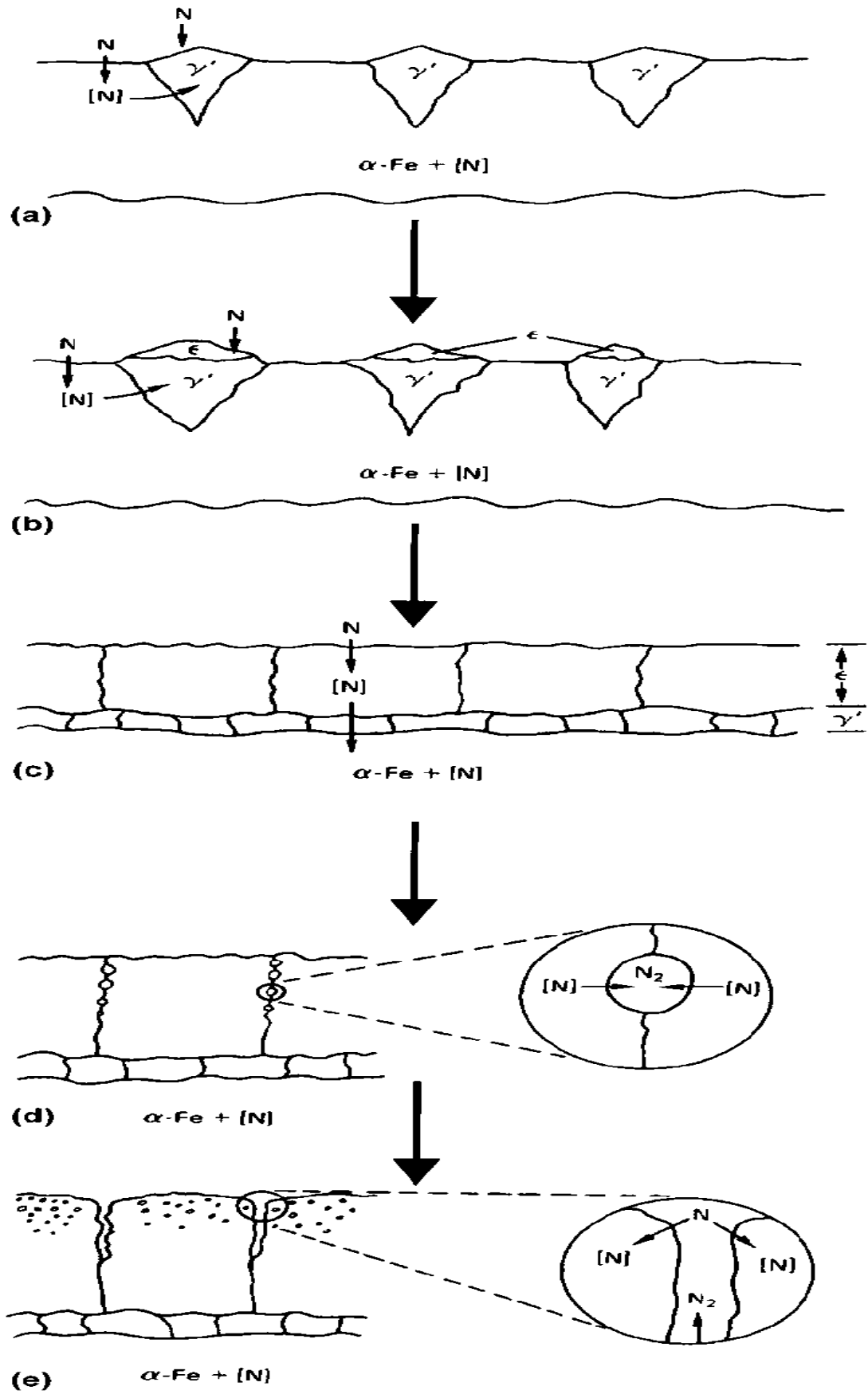


Figura 1.8: nucleazione ed evoluzione strato dei composti [3]

Come già accennato, la nitrurazione è spesso un trattamento finale che si effettua sui componenti industriali: la bassa temperatura a cui si effettua il trattamento (campo di equilibrio ferrite-alfa) non induce fenomeni di ossidazione superficiale né di deformazione dei componenti ed esclude inoltre alterazioni delle proprietà dovute a ingrossamento, o ricristallizzazione, del grano.

Altro motivo per cui il trattamento di nitrurazione si effettua a basse temperature ($< A_{c1}$) è il seguente: considerando il diagramma di fase Fe-N (Figura 1.2), a 590°C e 2.35% di N si ottiene un composto eutetoidico molto duro ma molto fragile. La presenza di tale composto comporta un decadimento della tenacità del componente. Tale situazione è assolutamente da evitare per cui la temperatura dei trattamenti di nitrurazione è sempre $< 590^{\circ}\text{C}$ [4].

1.2.4. Nitrocarburazione gassosa

La nitrocarburazione è un trattamento termochimico in cui viene fatto diffondere sia azoto che carbonio attraverso la superficie del materiale base. Si viene a formare uno strato sottile superficiale di carbonitriti ed una zona di diffusione sottostante in cui azoto e carbonio sono disciolti nella matrice. La nitrocarburazione è un trattamento che si è sviluppato a partire dalla nitrurazione: l'atmosfera di trattamento è costituita da una miscela di ammoniaca, CO_2 ed N_2 , mentre le temperature di processo sono più elevate rispetto alla nitrurazione, ma si mantengono pur sempre al di sotto della temperatura di austenitizzazione del materiale.

L'atmosfera e le temperature di trattamento permettono di ottenere uno strato dei composti costituito in maggior parte da fase ϵ che dovrebbe dare buone proprietà meccaniche di resistenza a sfregamento e al grippaggio. [5] L'ottenimento di una coltre bianca costituita da una maggior quantità di nitruri di fase ϵ , rispetto alla nitrurazione, è una diretta conseguenza della natura del trattamento stesso: durante la nitrocarburazione, come già detto, si verifica diffusione contemporanea di azoto e di carbonio. Quest'ultimo, essendo maggiormente solubile nei nitruri ϵ ne promuove la formazione, inibendo invece la formazione dei nitruri γ' . [14]

La microstruttura che si ottiene su di un componente sottoposto a nitrocarburazione è quindi simile a quella che possiamo riscontrare su di un componente sottoposto a nitrurazione: coltre bianca superficiale e strato diffusivo in cui il materiale base è rafforzato mediante meccanismo di soluzione solida di atomi di azoto e di carbonio.

CAPITOLO 2

Procedura sperimentale

In questo capitolo verrà illustrata la procedura sperimentale adottata nel presente lavoro. Inizialmente verranno mostrati i risultati delle analisi, condotte su campioni non trattati, per valutare la microstruttura iniziale del materiale. Successivamente verranno esposte le procedure di preparazione dei componenti al trattamento, i trattamenti termochimici effettuati, le successive operazioni di preparazione dei campioni ottenuti e le analisi di laboratorio effettuate.

2.1 Materiale analizzato

Il lavoro di studio e analisi è stato condotto su un lotto di componenti industriali realizzati in acciaio 16MnCr5 a sezione trasversale cilindrica (Figura 2.1). Tali cilindretti sono stati mantenuti, prima di essere trattati termochimicamente, in ambiente chiuso ed in bagno d'olio per evitare fenomeni di ossidazione che potessero compromettere il risultato del trattamento superficiale. In tabella 2.1 ne viene riportata l'effettiva composizione chimica.

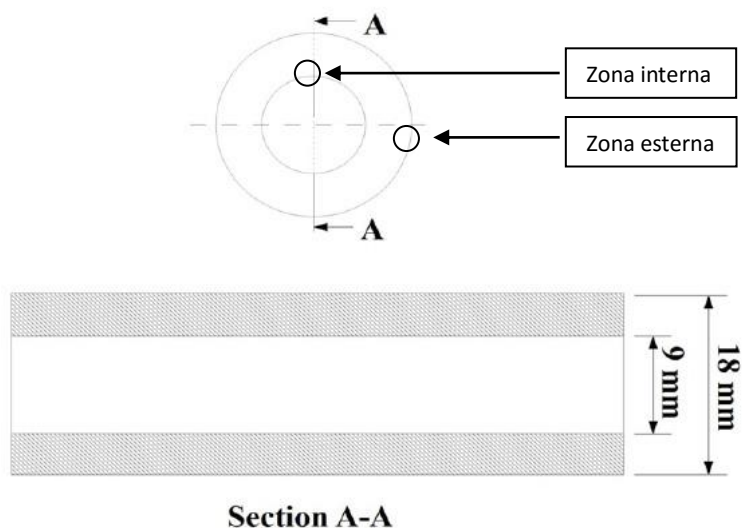


Figura 2.1: geometria del componente industriale utilizzato

C	Mn	Cr	Si	P	Mo	Ni	S	Al	Cu	V	Fe
0.198	1.240	0.992	0.100	0.005	0.026	0.112	0.027	0.026	0.074	0.005	97.1

Tabella 2.1: composizione chimica dei componenti trattati

I componenti in analisi presentano un diverso grado di incrudimento fra la zona interna e la zona esterna (Figura 2.1) del cilindro cavo, presumibilmente dovuto alle specifiche lavorazioni meccaniche subite la realizzazione di tale geometria.

Di seguito viene mostrato il diverso grado di incrudimento del materiale fra la zona interna ed esterna. Le immagini sono relative ad una sezione trasversale ed a una sezione longitudinale. (Figura 2.2)

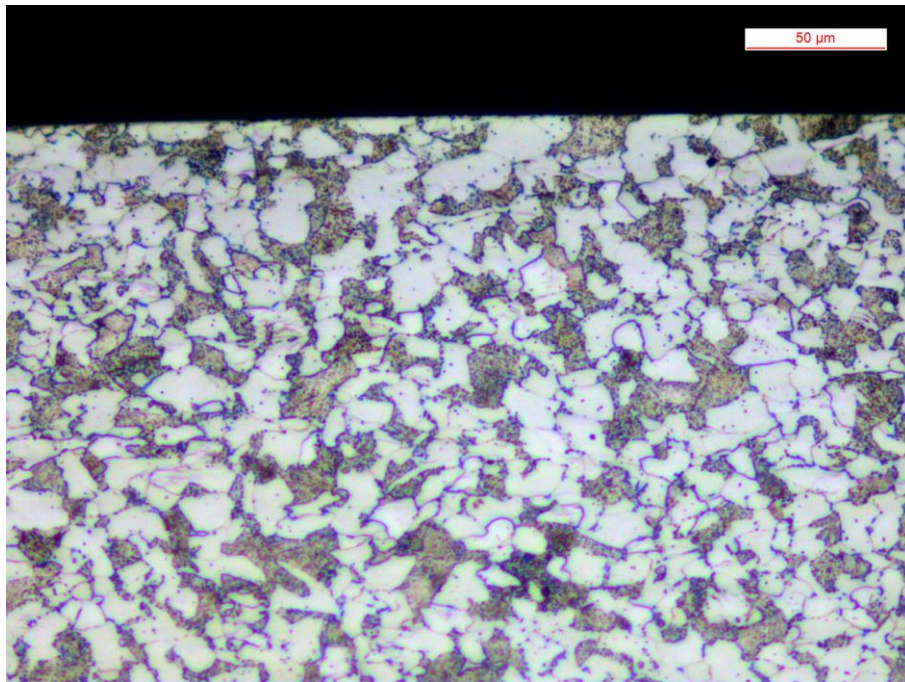


Figura 2.2 (a): morfologia del grano zona esterna, sezione trasversale, 200x

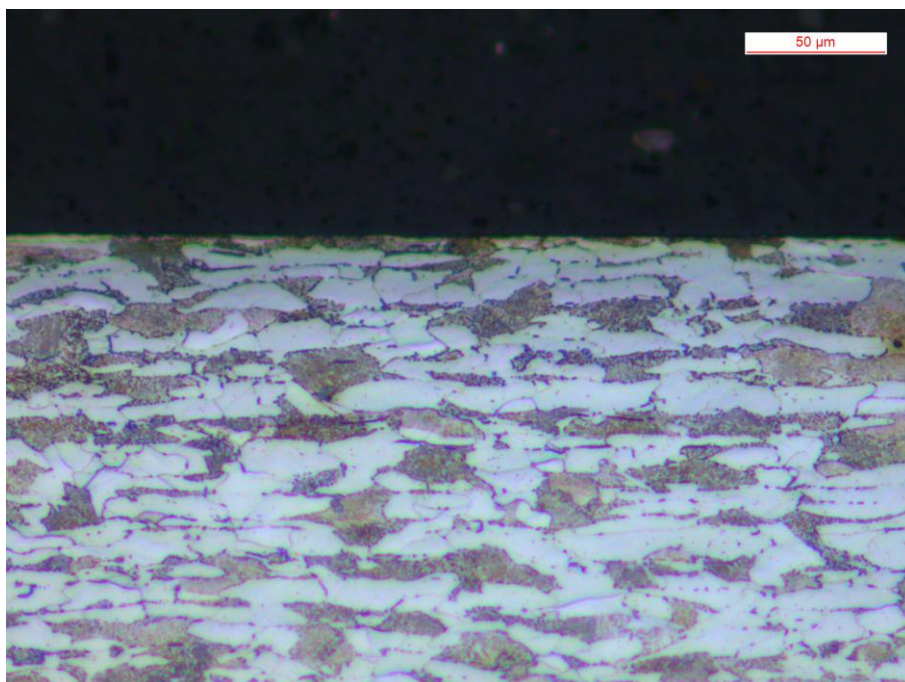


Figura 2.2 (b): morfologia del grano zona esterna, sezione longitudinale, 200x

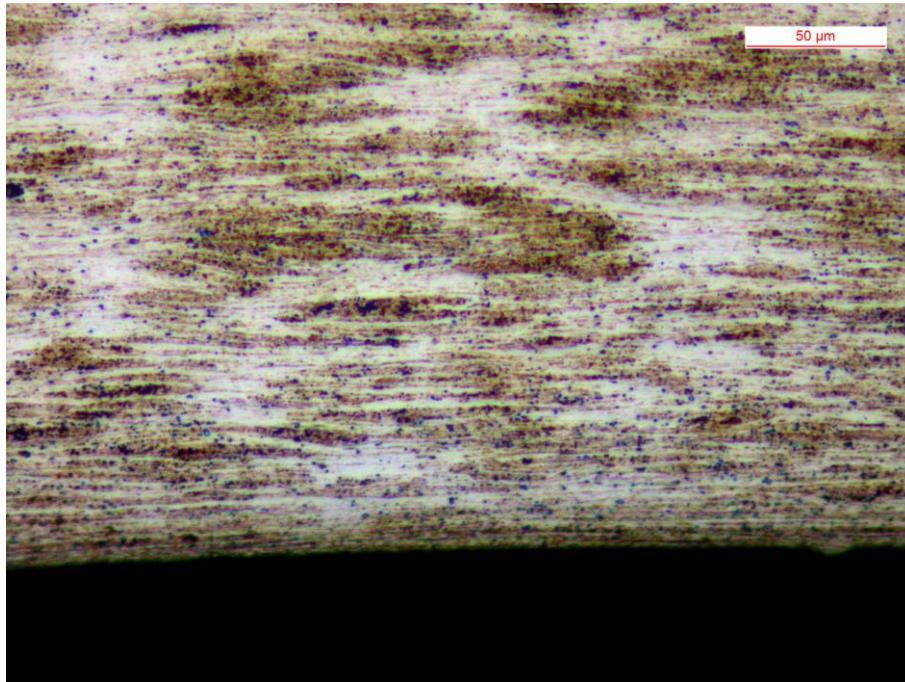


Figura 2.2 (c): morfologia del grano zona interna, sezione trasversale, 200x

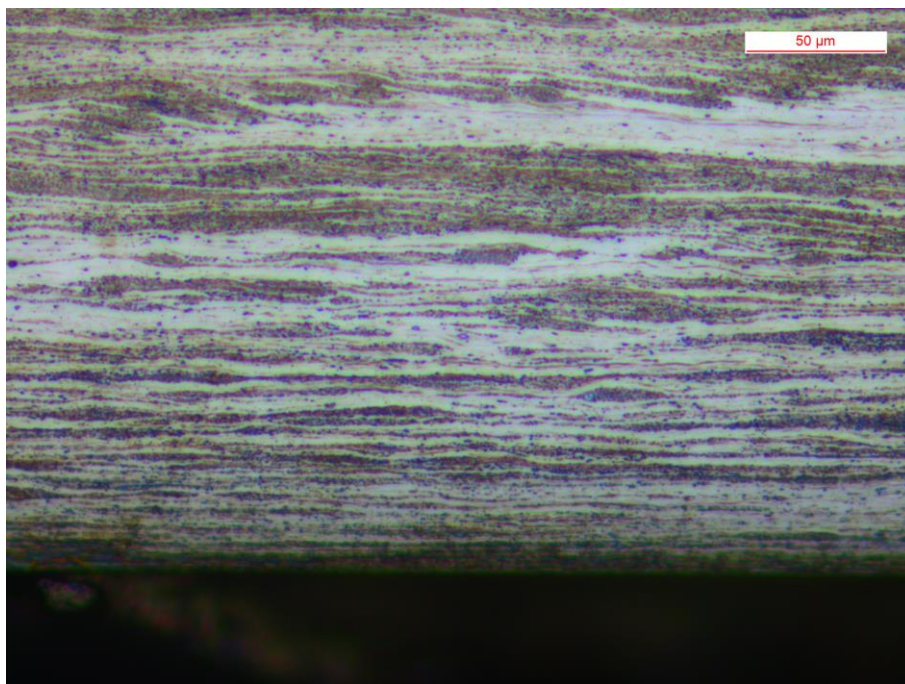


Figura 2.2 (d): morfologia del grano zona interna, sezione longitudinale, 200x

Un campione non trattato è stato sezionato trasversalmente e longitudinalmente. Le relative sezioni metallografiche sono state lucidate ed attaccate chimicamente mediante acido nitrico “NITAL 3”. Dall’analisi al microscopio ottico sulle sezioni del campione è stata valutata la morfologia della grana cristallina. All’esterno i grani hanno una morfologia quasi equiassica in senso trasversale (Figura 2.2(a)) e si presentano solo leggermente allungati in direzione longitudinale (Figura 2.2 (b)). Sulla zona interna del campione è possibile constatare invece una forte e massiva deformazione dei

grani, tanto da poter parlare di bandeggio, che si mostrano allungati sia in direzione assiale che radiale (Figura 2.2 (c) e (d)). Una grana cristallina tanto deformata sulla zona interna del campione è indice di un incrudimento maggiore su tale zona rispetto alla zona esterna.

Per verificare tale osservazione si è ricorsi ad una analisi del materiale al microdurometro, ottenendo un profilo di durezza dalla superficie esterna verso l'interno ed uno dalla superficie interna della cavità verso l'esterno. Dai risultati di tale prova, e dal confronto fra i due profili ottenuti, appare evidente come il materiale sulla zona interna sia inequivocabilmente più incrudito di quello sulla zona esterna. (Figura 2.3)

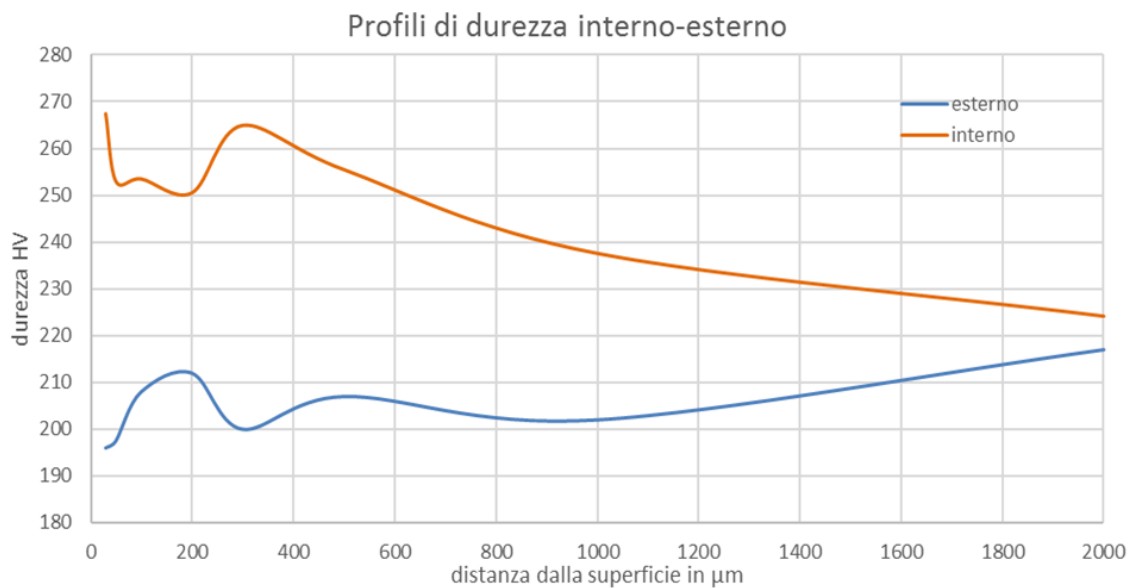


Figura 2.3: analisi incrudimento mediante confronto profili durezza

2.2 Attrezzatura e procedura

2.2.1 Preparazione campioni

I campioni, preventivamente stoccati in luogo chiuso ed in bagno d'olio, vengono preparati prima di ogni trattamento termochimico mediante lavaggio con acetone in sonicatrice (figura 2.4) per eliminare qualsiasi residuo di olio od altre impurità che potrebbero essersi depositate sulla superficie nel tempo.

D'ora in poi i campioni saranno maneggiati mediante l'utilizzo di guanti fino al trattamento in forno, in modo tale da ottenere un risultato che sia del tutto indipendente da depositi di sporco od unto sulla superficie. I componenti verranno trattati termochimicamente in un forno a tubo orizzontale ad atmosfera controllata del volume di 5 litri. Diversi diaframmi assicurano una miscelazione ottimale dei flussi di gas all'interno del forno e i cilindretti vengono posizionati all'interno del forno in modo tale da ridurre la superficie di contatto fra campione e supporto.

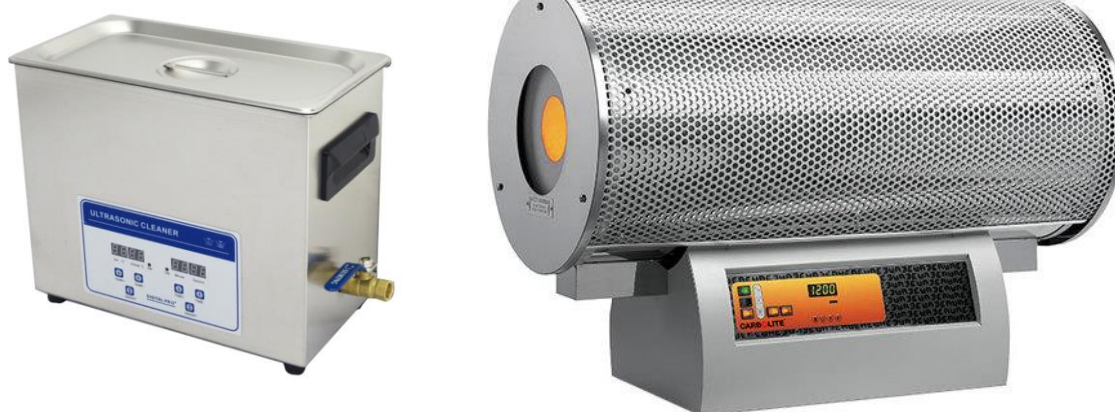


Figura 2.4: macchina sonicatrice e forno a tubo orizzontale per trattamenti termochimici

2.2.2 *Trattamento standard di riferimento*

Come già detto, tale elaborato si colloca all'interno di uno studio sui trattamenti termochimici di nitrocarburazione multistadio. L'obiettivo è l'analisi dell'evoluzione microstrutturale indotta da processi di nitrurazione e nitrocarburazione gassosa al fine di capirne i parametri incisivi sulle proprietà finali e che permettono di ottenere un substrato che sia più o meno favorevole ad un eventuale trattamento di post-ossidazione. Per studiare tale evoluzione strutturale si parte quindi da un trattamento standard che solitamente precede la post-ossidazione.

Il trattamento standard considerato, della durata complessiva di circa 10 ore, consiste in (Tabella 2.2):

Trattamento standard				
	Evento	Durata	Temperatura	GAS
		Minuti	°C	
a)	Rampa	10	350	aria forno
b)	Mantenimento	30	350	N ₂ O
c)	Rampa	5	460	N ₂
	Mantenimento	30	460	N ₂
d)	Rampa	5	510	NH ₃
	Mantenimento	180	510	NH ₃
e)	Rampa	5	580	NH ₃ N ₂ CO ₂
	Mantenimento	240	580	NH ₃ N ₂ CO ₂
f)	Rampa	20	450	N ₂
	Mantenimento	120	450	N ₂
g)	Spegnimento		20	N ₂

Tabella 2.2: trattamento industriale standard nitrocarburazione con mantenimento

- a) Rampa di riscaldamento della durata di 10 minuti fino alla temperatura di 350°C in aria atmosferica.
- b) Mantenimento per 30 minuti a $350 \pm 2^\circ\text{C}$ con insufflaggio di N_2O : questo causa una pre-ossidazione alla superficie del componente rendendola maggiormente ricettiva ai trattamenti successivi di nitrurazione e nitrocarburazione. [12]
- c) Rampa di riscaldamento della durata di 5 minuti e successivo mantenimento a 460°C per 30 minuti con insuflaggio di gas inerte (azoto) per evitare fenomeni di ossidazione dei componenti. L'insuflaggio di gas inerte serve anche per evacuare completamente dal forno il gas N_2O precedentemente immesso operando, di fatto, un lavaggio della camera di trattamento (purge).
- d) Rampa di riscaldamento della durata di 5 minuti e nitrurazione a $510 \pm 2^\circ\text{C}$ in atmosfera di NH_3 per 3 ore.
- e) Rampa di riscaldamento della durata di 5 minuti e nitrocarburazione a $580 \pm 2^\circ\text{C}$ in atmosfera di NH_3 , CO_2 e N_2 per 4 ore.
- f) Rampa di raffreddamento della durata di 20 minuti e mantenimento a $450 \pm 2^\circ\text{C}$ per 2 ore in atmosfera inerte di N_2 .
- g) Rampa di raffreddamento fino a temperatura ambiente in atmosfera inerte di N_2 .

Un componente sottoposto a questo trattamento presenta in superficie uno strato dei composti molto duro dello spessore di circa 30 μm . Il substrato appare rinforzato secondo meccanismo di soluzione solida: per diffusione si è arricchito di azoto e di carbonio e, tale arricchimento, si traduce in un incremento della durezza apprezzabile mediante microdurometro fino a circa 750 μm dalla superficie. La coltre bianca che si viene a formare ha un elevato grado di porosità: circa il 40% sullo spessore totale dello strato dei composti è costituito da coltre interessata da porosità ed è proprio tale porosità che rende la superficie adatta ad un eventuale trattamento di ossidazione.

2.2.3 DOE (Design Of Experiment)

Il trattamento multistadio di nitrurazione e nitrocarburazione riportato in Tabella 2.2 è stato replicato sia integralmente, sia interrompendolo in determinati punti. I trattamenti così riprodotti sono riportati nel DOE visibile in Tabella 2.3.

DOE			
Codice trattamento	Nitrurazione 510°C	Nitrocarburazione 580°C	Mantenimento 450°C
(N1)	10'	/	/
(N2)	60'	/	/
(N3)	180'	/	/
(NC)	180'	240'	/
(NCM)	180'	240'	120'

Tabella 2.3: pianificazione dei trattamenti replicati in laboratorio

2.2.4 Preparazione provini metallografici

I componenti provenienti dal trattamento termico (Figura 2.5 (b)) devono essere accuratamente preparati per essere analizzati mediante gli strumenti di laboratorio.

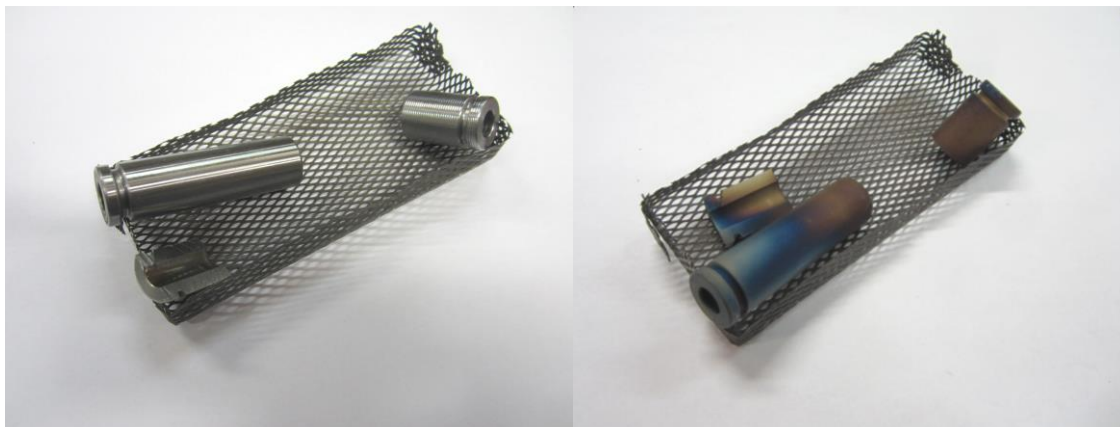


Figura 2.5: (a) campioni pre-trattamento (b) campioni post-trattamento

Dapprima è necessario sezionare una parte del materiale mediante troncatrice: macchina costituita fondamentalmente da un disco di materiale abrasivo posto in rapida rotazione tramite un motore elettrico. Una morsa permette di fissare l'oggetto da sezionare ed un sistema di lubrorefrigerazione garantisce il non surriscaldamento del componente mentre una leva solidale al mozzo, attorno cui ruota il disco abrasivo, permette agevolmente di abbassare il disco sul componente.

Successivamente la preparazione prevede di inglobare le porzioni di materiale ottenuto in una resina, con lo scopo di rendere possibili le successive fasi di sgrossatura e lucidatura per facilitare l'osservazione al microscopio. L'inglobatura consiste nell'annegare il campione in un cilindretto di resina indurita lasciando in vista la parte che sarà ispezionata, appoggiandola, cioè, sul piano su cui si versa la resina in polvere. Le operazioni di inglobatura del presente lavoro sono sempre state

effettuate mediante l'utilizzo di resine a caldo. Le resine a caldo induriscono a elevata temperatura (da 150 a 300°C) e richiedono l'utilizzo di un'apposita inglobatrice (Figura 2.6) in grado di pressare e scaldare la resina [6]. Per l'inglobatura dei provini che andremo ad analizzare utilizzeremo una resina ad alta ritenzione, in modo che aderisca il più possibile alla superficie metallica. Lo strato dei composti, o coltre bianca, che si sviluppa sulla superficie dei cilindretti durante il trattamento termochimico è molto duro ma anche estremamente fragile: l'utilizzo di una resina ad alta ritenzione è un accorgimento utilizzato per evitare che tale strato si fratturi e si stacchi dal provino durante l'operazione di lucidatura.



Figura 2.6: inglobatrice metallografica utilizzata in laboratorio

Terminata l'inglobatura è necessario eseguire la lucidatura dei saggi con il fine di portarli, dopo un certo numero di passaggi, ad una lucidatura a specchio per poter successivamente effettuare l'analisi d'immagine al microscopio ottico, basato sul principio della riflessione.

Queste operazioni sono svolte con la lappatrice (Figura 2.7), macchinario la cui principale caratteristica costruttiva consiste in un disco rotante avente velocità regolabile e sopra il quale vengono collocati in successione diversi mezzi abrasivi necessari per le operazioni di sgrossatura, finitura e lucidatura dei campioni. La sgrossatura è eseguita con carte abrasive aventi grana via via più fine, fissate sul disco rotante.



Figura 2.7: lappatrice utilizzata in laboratorio per la sgrossatura e finitura dei provini

Una volta conclusa la sgrossatura dei saggi, si passa alla fase di finitura che si esegue con l'ausilio di panni montati sull'elemento rotante, sui quali viene depositata una pasta diamantata in cui sono finemente distribuite particelle di diamante artificiale con dimensioni micrometriche. In particolare, sono stati utilizzati i panni con granulometria da 6 μm e 3 μm . L'ultimo passaggio consiste nell'utilizzo di un panno su cui è versata una soluzione acquosa contenente particelle disperse di ossido di silice, della dimensione di 200 nm. La lucidatura finale avviene per l'effetto contemporaneo di un'azione abrasiva meccanica ed una chimica erosiva: la prima effettuata da parte delle particelle di ossido, la seconda per attacco chimico della soluzione [7].

Durante le fasi di lucidatura dei campioni, particolare attenzione è stata posta nel mantenere costante il verso di lucidatura. Come già detto, lo strato dei composti, molto importante al fine di questo lavoro, è molto duro ma anche estremamente fragile in quanto le sue caratteristiche meccaniche sono quelle di un materiale ceramico. La resistenza a rottura offerta dai materiali ceramici, se sollecitati a compressione, è maggiore rispetto a quella che presentano se sollecitati a trazione: pertanto, durante la lucidatura, si è mantenuto un verso costante di lavorazione in modo da avere una zona della coltre bianca che fosse in condizioni di compressione per tutta la durata dell'operazione. Le analisi che riguarderanno la coltre bianca saranno poi effettuate in un intorno di quella zona. (Figura 2.8)

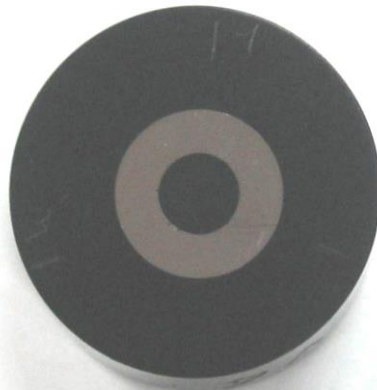


Figura 2.8: provino dopo inglobatura e lucidatura

Infine su alcuni provini verrà effettuato un attacco chimico mediante acido nitrico (NITAL 3) per mettere in evidenza i bordi grano e la microstruttura del materiale. L'attacco viene effettuato posizionando una piccola porzione di acido sulla superficie del provino accuratamente lucidato e lasciando agire per qualche secondo. Il tempo necessario per ottenere un buon attacco chimico è funzione, oltre che dell'aggressività della soluzione in uso, della quantità di bordi grano presenti: l'effetto dell'acido è infatti enfatizzato nelle zone a più alta energia, quali ad esempio i bordi grano.

2.2.5 Analisi metallografiche

Sui provini, ottenuti dai diversi trattamenti termochimici riprodotti, effettueremo varie analisi di laboratorio per valutarne proprietà meccaniche e microstruttura. In particolare gli strumenti di laboratorio utilizzati e le analisi effettuate saranno:

- **Microdurometro Vickers:** (Figura 2.9) Il microdurometro è uno strumento da laboratorio in grado di misurare la durezza di quasi tutti i tipi di materiali metallici a partire dai più teneri o di basso spessore, effettuando le misurazioni anche su quelli con trattamento superficiale. È costituito essenzialmente da un penetratore di diamante che lascia sulla superficie del pezzo un'impronta, accoppiato ad un microscopio ottico provvisto di uno speciale reticolo per determinare le dimensioni dell'impronta stessa. [8] Sono chiamati microdurometri Vickers i durometri Vickers a basso carico per uso universale. Questi strumenti sono principalmente utilizzati per prove di durezza su pezzi piccoli e di alta precisione, strati superficiali induriti, rivestimenti superficiali. La prova è effettuata applicando bassi carichi (<1000gf) su un penetratore Vickers a forma piramidale. La lettura e misurazione al microscopio delle diagonali del rombo, derivante dall'impronta lasciata dal penetratore, permette di definire secondo semplici calcoli specifici, in

funzione del carico applicato, il valore di durezza HV. L'adeguata preparazione del provino è un elemento imprescindibile per effettuare una corretta misurazione. Per quanto riguarda i test di microdurezza sui campioni analizzati in questo lavoro: le prove sono state effettuate subito dopo la lucidatura, per evitare che fenomeni di ossidazione superficiale potessero alterare i risultati; inoltre è stato utilizzato un carico di 100gr e la lettura dell'impronta è stata fatta manualmente mediante l'utilizzo di un software, integrato al macchinario. Il microdurometro verrà utilizzato per effettuare test di microdurezza sui campioni; in particolare lo si utilizzerà per analizzare entità ed estensione dello strato di materiale interessato da diffusione al di sotto della coltre.



Figura 2.9: microdurometro utilizzato in laboratorio per la determinazione dei profili di durezza

- **Microscopio ottico:** (Figura 2.10) Il microscopio ottico è uno strumento che permette di osservare particolari non percettibili ad occhio nudo restituendo un'immagine a colori ed ingrandita dell'oggetto in analisi. E' costituito dalla combinazione di due sistemi di lenti convergenti: l'oculare (vicino all'occhio dell'osservatore) e l'obiettivo (prossimo all'oggetto). Il campione da osservare viene posto davanti all'obiettivo, che ne fornisce un'immagine reale, capovolta ed ingrandita. L'immagine viene poi fatta cadere, a distanza opportuna, davanti all'oculare, che a sua volta dà un'altra immagine virtuale ingrandita e capovolta rispetto all'originale. In pratica non vi sono solo due lenti, ma una combinazione di più lenti che, oltre ad ingrandire l'immagine, corregge e riduce le

aberrazioni. Mediante il microscopio ottico, in laboratorio, sono state effettuate analisi sulla microstruttura del materiale. In particolare, grazie al software integrato, è stato possibile effettuare una misurazione dello spessore dello strato dei composti e valutarne la percentuale con presenza di porosità. Sono state svolte anche micrografie su provini, opportunamente attaccati chimicamente, per valutare l'effetto del trattamento termico sulla grana cristallina e per analizzare eventuali punti di nucleazione alla precipitazione di nitruri.



Figura 2.10: uno dei microscopi ottici utilizzati in laboratorio

- **Microscopio elettronico (SEM):** (Figura 2.11) Il microscopio elettronico a scansione, o SEM (Scanning Electron Microscope), sfrutta l'azione di un fascio di elettroni ad alta energia concentrati sulla superficie da analizzare. L'interazione fascio-superficie genera molteplici segnali dai quali, opportunamente analizzati, si possono ricavare informazioni sulla morfologia, sulla composizione chimica e sulla struttura cristallina. Il SEM, tramite il fascio di elettroni, esegue una vera e propria scansione di una porzione di superficie che si vuole analizzare e fornisce come output l'intensità dei vari segnali generatisi nelle diverse posizioni della parte analizzata attraverso un'immagine bidimensionale. Oltre ad una semplice osservazione ad elevati ingrandimenti, il SEM permette anche analisi puntuali, caratteristica molto importante quando si devono fare analisi di carattere chimico, siano esse qualitative o quantitative, attraverso il sistema EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy). In un SEM il fascio di elettroni viene emesso da un filamento per effetto termoionico, accelerato dal campo elettrico esistente tra il filamento

stesso (catodo), mantenuto ad un potenziale negativo, e l'anodo (il campione da analizzare) collegato a massa. Il fascio viene focalizzato in una colonna mantenuta sotto vuoto (10^{-5} torr) mediante un sistema a lenti elettromagnetiche, tipicamente due lenti condensatrici e una lente obiettivo, al fine di ottenere un fascio di sezione molto piccola. Le tensioni acceleratrici sono comprese tra 1 e 50 kV, mentre la corrente degli elettroni focalizzati è di circa 10^{-8} - 10^{-7} A. Il fascio di elettroni scandisce la superficie del campione per effetto di due coppie di bobine di deflessione incorporate nel obiettivo che lo fanno muovere secondo righe parallele successive, permettendo l'esplorazione di una piccola regione del campione). Il campione stesso può esser spostato a seconda della zona che si vuole analizzare. Il segnale che viene emesso durante il bombardamento è raccolto da un rivelatore e la sua intensità è utilizzata per modulare la luminosità dello spot sullo schermo, in perfetta sincronia. Di fatto si ha una mappa puntuale dell'intensità dell'emissione dei diversi punti del campione. I campioni da analizzare devono esser sufficientemente conduttori o resi tali al fine di evitare accumuli di cariche sulla superficie che possono disturbare il segnale. [8] Il microscopio elettronico diventa uno strumento molto importante nell'analisi dell'evoluzione microstrutturale di un materiale in quanto, date le sue caratteristiche, permette analisi EBSD ed EDS.

EBSD: La diffrazione degli elettroni retro diffusi o EBSD (Electron Backscattered Diffraction) è una tecnica, sempre basata su tecnologia SEM, che permette una completa analisi cristallografica, punto per punto, del campione. Tramite EBSD si possono indicizzare ed identificare tutti i sistemi cristallini e determinare facilmente misurazioni di orientazione cristallografica, disorientazione tra i vari grani, le loro dimensioni, frazioni deformate o ricristallizzate, si può caratterizzare il bordo grano, distribuzioni e trasformazioni di fase. [8]

Dalle analisi EBSD, svolte in questo lavoro, si ottiene una mappatura dell'area considerata, in cui vengono indicate presenza e distribuzione di alcune fasi caratterizzate in base al reticolo cristallino. Talvolta è stato utilizzato un software di rielaborazione dei dati per eliminare, dai risultati, valori acquisiti che presentavano basso indice di affidabilità in modo tale da ottenere una mappatura più affidabile.

EDS: con il termine spettroscopia EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) si indica una tecnica analitico-strumentale mediante cui è possibile operare una indagine chimica su di un componente, analizzando l'energia e la distribuzione delle intensità dei raggi X generati dal fascio elettronico sul campione, utilizzando un rivelatore a dispersione di energia EDS (spettrometria per dispersione di energia).

Durante tali analisi, tutto l'apparato del microscopio lavora in condizioni di alto vuoto, generato da una pompa ionica, in modo tale da ridurre le interazioni tra elettroni e molecole gassose. [8]

Dalle analisi EDS, svolte in questo lavoro, si ottiene una serie di record, indicanti la concentrazione presente dell'elemento considerato, in funzione della posizione di acquisizione. Diagrammando tali valori in funzione della distanza si ottiene una linea che indica la distribuzione dell'elemento nel materiale base. L'analisi EDS al SEM è uno strumento utile per la caratterizzazione di un materiale ma, proprio per la loro natura sopra spiegata, le analisi sono delicate da effettuare ed altrettanto delicata ne è la lettura dei risultati. I valori memorizzati nei record di acquisizione, durante l'analisi, non sono valori assoluti, ad esempio dell'azoto, presente nel materiale: per questo motivo nei diagrammi ottenuti dall'analisi EDS sono stati omessi i valori dell'asse verticale, in quanto non indicativi. Altra conseguenza è che, essendo i valori raccolti non assoluti, non è possibile confrontare in valore assoluto due grafici diversi ottenuti analizzando zone diverse di uno stesso provino. Le informazioni che possiamo quindi ottenere dalla lettura dei grafici è la distanza, dalla superficie, a cui troviamo il plateau della diffusione e l'andamento del profilo di concentrazione. Inoltre, per la determinazione del plateau, non è sufficiente osservare l'andamento della curva ottenuta interpolando i dati, è necessario considerare le bande di errore entro cui si sviluppa la curva e valutare quando questa si discosta in modo significativo da tali bande.



Figura 2.11: microscopio elettronico (SEM)

CAPITOLO 3

Presentazione dei risultati

In questo capitolo si riportano le analisi dei campioni trattati con i cicli di trattamento riportati in Tabella 2.3.

3.1. Trattamento (N1)

Il trattamento con codifica (N1) è caratterizzato dai seguenti punti (Tabella 3.1)

Trattamento (N1)				
	Evento	Durata	Temperatura	GAS
		Minuti	°C	
a)	Rampa	10	350	Aria forno
b)	Mantenimento	30	350	N ₂ O
c)	Rampa	5	460	N ₂
	Mantenimento	30	460	N ₂
d)	Rampa	5	510	NH ₃
	Mantenimento	10	510	NH ₃
e)	Spegnimento		20	N ₂

Tabella 3.1: parametri del trattamento (N1)

- a) Rampa di riscaldamento della durata di 10 minuti fino alla temperatura di 350°C in aria atmosferica.
- b) Mantenimento per 30 minuti a $350 \pm 2^\circ\text{C}$ con insufflaggio di N₂O
- c) Rampa di riscaldamento della durata di 5 minuti e successivo mantenimento a 460°C per 30 minuti con insufflaggio di gas inerte (azoto)
- d) Rampa di riscaldamento della durata di 5 minuti e nitrurazione a $510 \pm 2^\circ\text{C}$ in atmosfera di NH₃ per 10 minuti
- e) Spegnimento e raffreddamento del forno in atmosfera inerte di N₂ per evitare ossidazione superficiale dei componenti trattati

Il trattamento è stato appositamente interrotto dopo soli 10 minuti di permanenza in ambiente nitrurante: l'obiettivo è lo studio dei primi precipitati che si formano in un trattamento termochimico di nitrurazione. Inoltre, dalla precedente analisi sul materiale base di studio, è

noto come i cilindretti presentino un differente grado di incrudimento fra esterno ed interno: col seguente trattamento ci si propone anche di studiare se ed in quali termini il fattore incrudimento influenzi i primi stadi dell'evoluzione microstrutturale del materiale.

Non conoscendo in quali termini il parametro incrudimento influenzi l'evoluzione del materiale, è necessario analizzare le differenze fra la microstruttura che si viene a formare nella zona interna del cilindretto quella che si viene a formare nella zona. Data la cavità interna del cilindretto piuttosto ristretta, ovvero di soli 9 mm, (Figura 2.1) vi è la concreta possibilità che, nonostante i gas immessi nel forno vengano adeguatamente miscelati da diversi diaframmi, eventuali "anomalie" riscontrate analizzando la zona interna del materiale siano da imputarsi ad una atmosfera locale ristagnante internamente al cilindretto piuttosto che ad un diverso grado di incrudimento.

Per escludere quindi la variabile "atmosfera locale ristagnante", durante le fasi di preparazione del materiale, uno dei cilindretti è stato sezionato longitudinalmente ed una delle due metà risultanti è stata trattata termochimicamente secondo il trattamento in programma. (Figura 3.1) in tal modo vi è la certezza che la parte interna di questa metà sia sottoposta alla medesima atmosfera nitrurante della parte esterna e, quindi, i risultati ottenuti non siano in nessun modo dipendenti da fenomeni di ristagno locale.

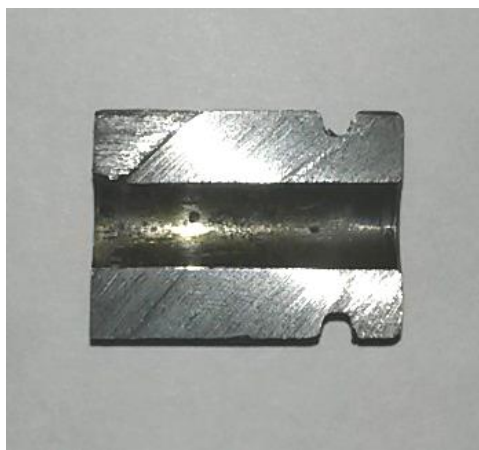


Figura 3.1: metà cilindretto derivante da una sezione longitudinale

3.1.1. Analisi micrografica

Il provino ottenuto dal trattamento (N1) è stato sottoposto ad una analisi al microscopio ottico e, mediante il software integrato, ne è stata valutato lo spessore dello strato dei composti che si è venuto a formare, effettuando più misurazioni in punti diversi del campione e calcolandone media e deviazione standard.

Esterno: sulla superficie esterna del campione si è formato, già dopo soli 10 minuti di trattamento, uno strato dei composti. Lo spessore medio della coltre bianca è di circa 3,3 μm di cui una frazione considerevole, circa il 25%, presenta porosità. (Tabella 3.2) (Figura 3.2)

La presenza di porosità nella coltre esterna già dopo soli 10 minuti di trattamento, in accordo con [3] ed in particolare con riferimento alla Figura 1.4, è indice della presenza di nitruri ϵ sin dalle prime fasi del trattamento. Ciò si giustifica, in accordo con [2], in riferimento al diagramma di stato in Figura 1.2, considerando l'atmosfera di nitrurazione utilizzata. Essendo il trattamento termochimico svolto in atmosfera satura di ammoniaca, e quindi ad elevata percentuale nitrurante, l'intero processo di nitrurazione si svolge in campo di stabilità dei nitruri ϵ .

Coltre bianca zona esterna campione (N1) in μm		
	Coltre bianca μm	Strato poroso μm
Media	3,34	0,84
Deviazione standard	0,31	0,33
% porosità		25,00%

Tabella 3.2: misurazioni coltre bianca esterna (N1)

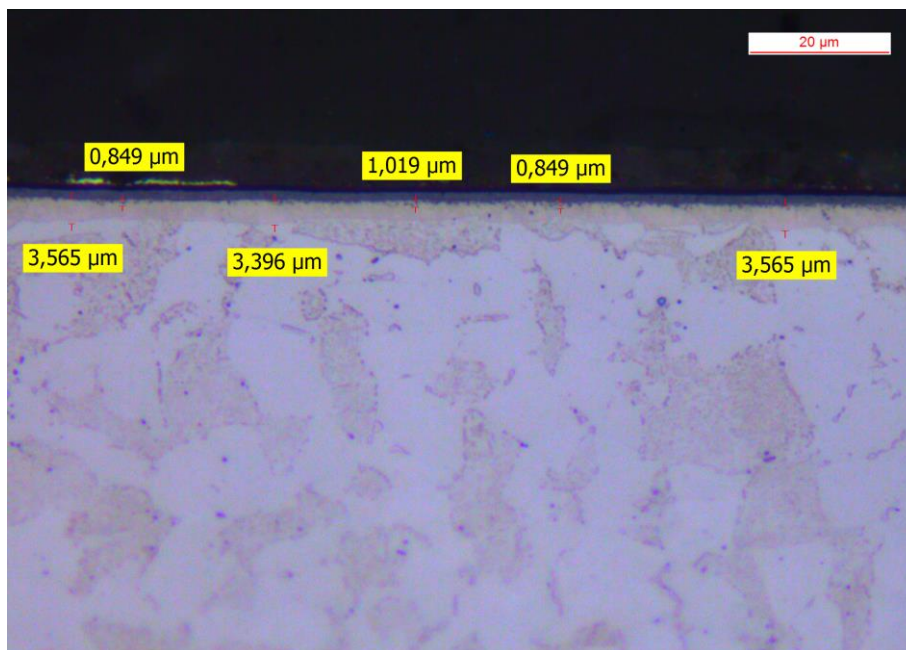


Figura 3.2: micrografia al microscopio ottico coltre bianca esterna (N1) 500x

Interno: sulla superficie interna, dopo 10 minuti di trattamento di nitrurazione, non vi è formazione di coltre bianca. Tale differenza, avendo escluso qualsiasi altra variabile, è da considerarsi dovuta all'elevato grado di incrudimento del materiale. (Figura 3.3)

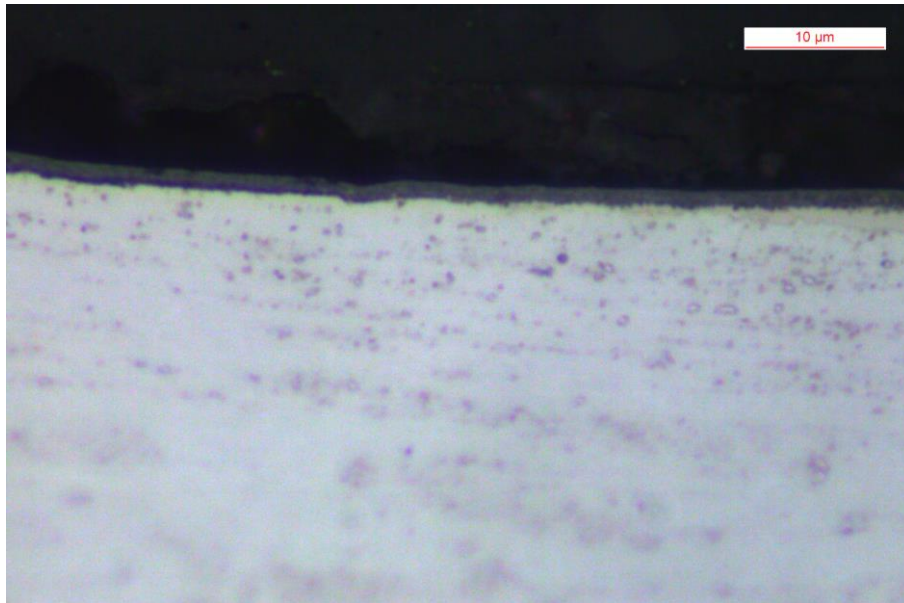


Figura 3.3: micrografia al microscopio ottico della zona interna (N1) 1000x

3.1.2. Profili di microdurezza

I profili di durezza, eseguiti per analizzare il materiale nella zona interna e nella zona esterna, sono sovrapponibili; così come anche i plateau si trovano alla stessa profondità dalla superficie (Figura 3.4). Tali dati non danno particolari informazioni sulla diffusione avvenuta: eventuali differenze relative al fenomeno della diffusione fra esterno ed interno potrebbero non essere sufficientemente marcate, considerato il tempo di trattamento di soli 10 minuti, da essere apprezzate mediante analisi al microdurometro. Si nota invece come la sollecitazione termica, se pur di breve durata, abbia detensionato il materiale all'interno portando ad una sovrapposizione dei profili di durezza che presentavano, prima del trattamento, una gap considerevole tra loro. (Figura 2.3)

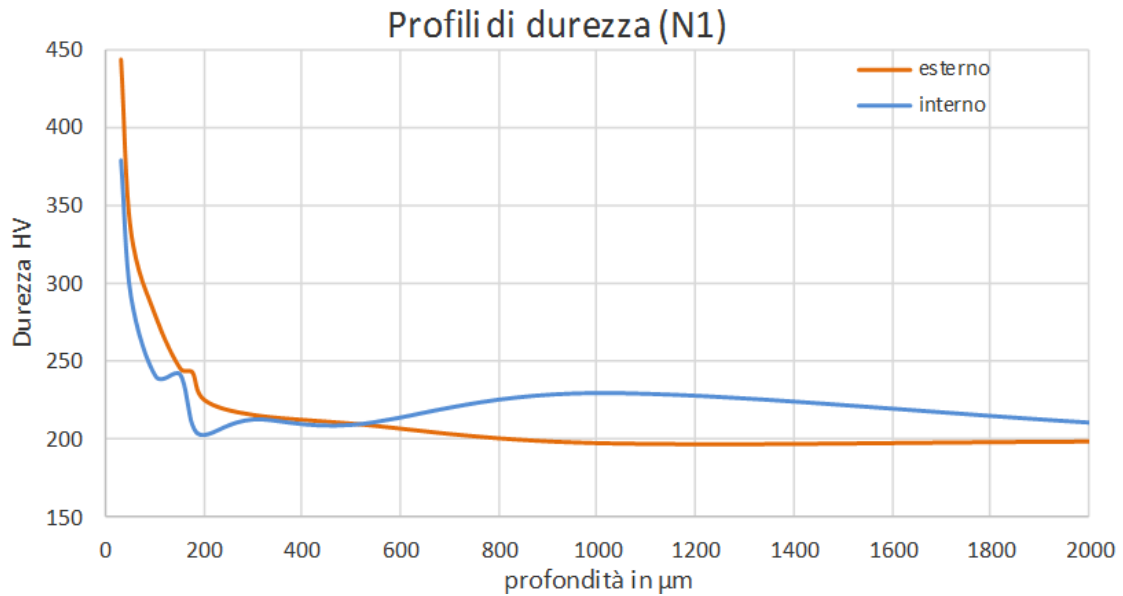


Figura 3.4: profili di durezza interno-esterno sul campione (N1)

3.1.3. Analisi SEM- linescan EDS

Il provino (N1) è stato analizzato al SEM mediante tecnologia EDS. In particolare è stato monitorato l'andamento della concentrazione dell'azoto in funzione della distanza dalla superficie, per valutare se il materiale interno, fortemente incrudito, avesse subito dei fenomeni diffusivi diversi rispetto al materiale esterno.

Esterno: dalla linescan sulla zona esterna emerge che la distanza, dalla superficie, a cui si trova il plateau della diffusione dell'azoto è a circa 200μm. (Figura 3.5)

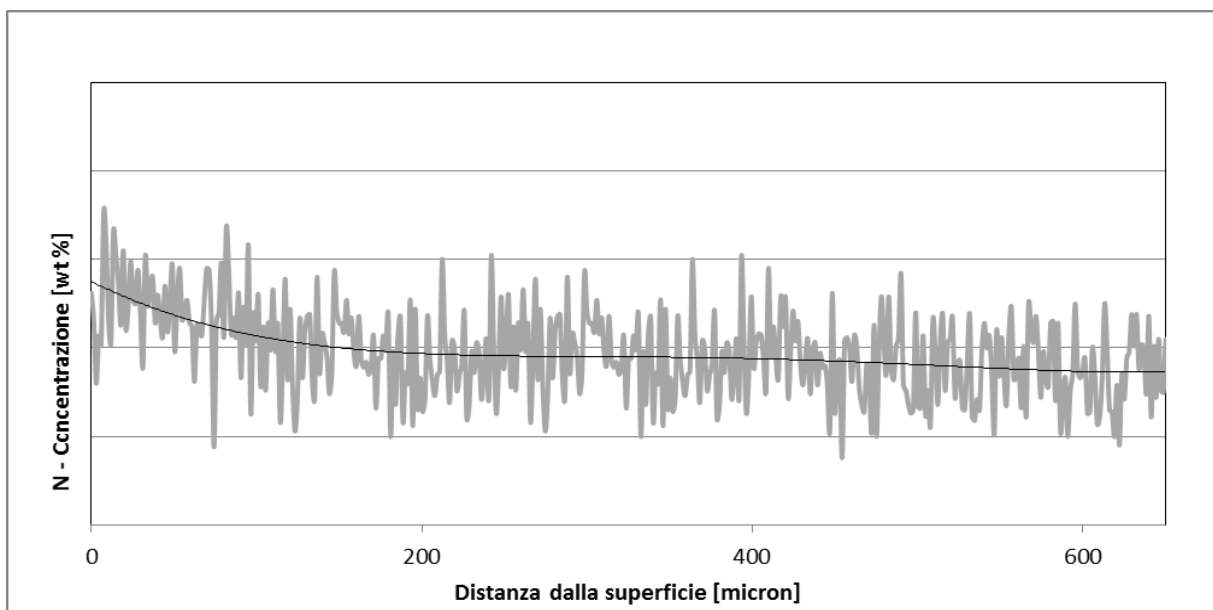


Figura 3.5: profilo di concentrazione dell'azoto sulla zona esterna campione (N1)

Interno: dalla linescan sulla zona interna emerge che la distanza, dalla superficie, a cui si trova il plateau della diffusione dell'azoto è a circa 500 μm . (Figura 3.6)

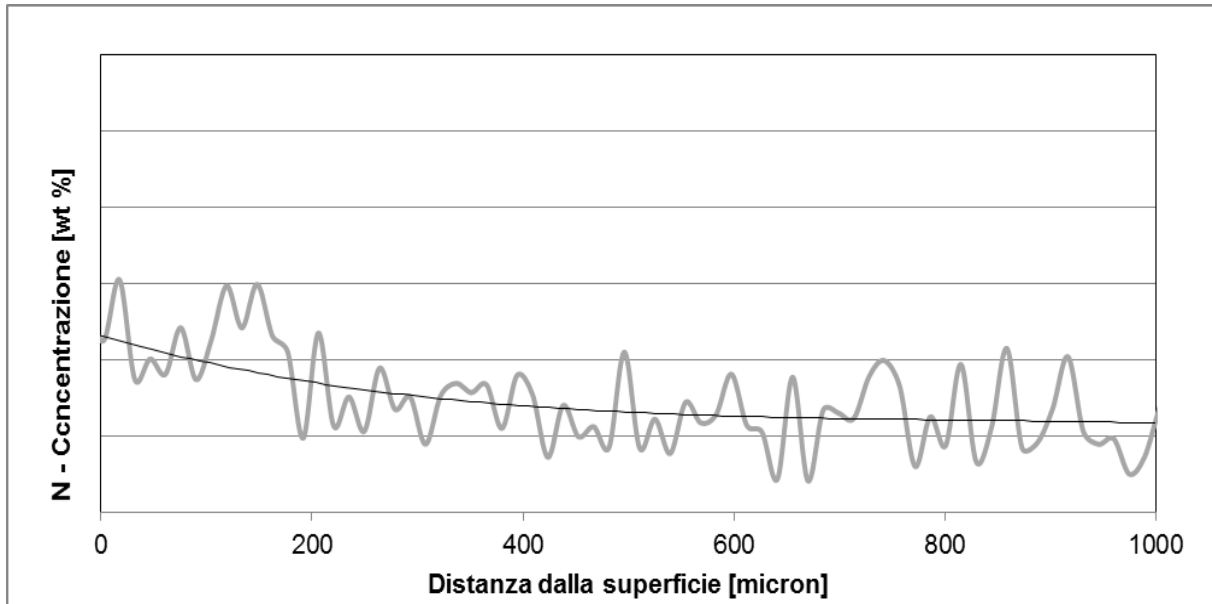


Figura 3.6: profilo di concentrazione dell'azoto sulla zona interna campione (N1)

Nonostante vi sia una differenza piuttosto marcata fra la posizione del plateau interno ed il plateau esterno dei profili di diffusione, questa differenza non si era vista dall'analisi al microdurometro ed i profili di durezza risultavano sovrapponibili. Il fatto di non aver apprezzato tale differenza mediante microdurometro è indice di come i diversi fenomeni diffusivi che si verificano, per soli 10 minuti di trattamento, non siano sufficientemente sviluppati da poter essere apprezzati mediante prove di durezza.

Le micrografie sulla zona esterna, in cui si poteva osservare lo strato dei composti, e quelle sulla zona interna, in cui non si notava formazione di coltre bianca, unitamente alle analisi EDS, in cui si nota una diffusione maggiore nella zona interna del materiale, lasciano dedurre come l'incrudimento, per tempi di trattamento brevi, favorisca fenomeni di diffusione piuttosto che di precipitazione. L'incrudimento, quindi, rende il materiale di base più ricettivo alla diffusione che risulta più facilitata ed efficace nella zona interna.

3.1.4. Analisi SEM- mappatura EBSD

Le analisi al SEM con tecnologia EBSD sono state svolte per valutare l'evoluzione microstrutturale dello strato dei composti. La mappatura mostra il substrato, a reticolo CCC, col colore rosso; la fase ϵ -Fe₂N, a reticolo esagonale, in giallo ed infine la fase γ' , a reticolo CFC, in verde. (Figura 3.6)

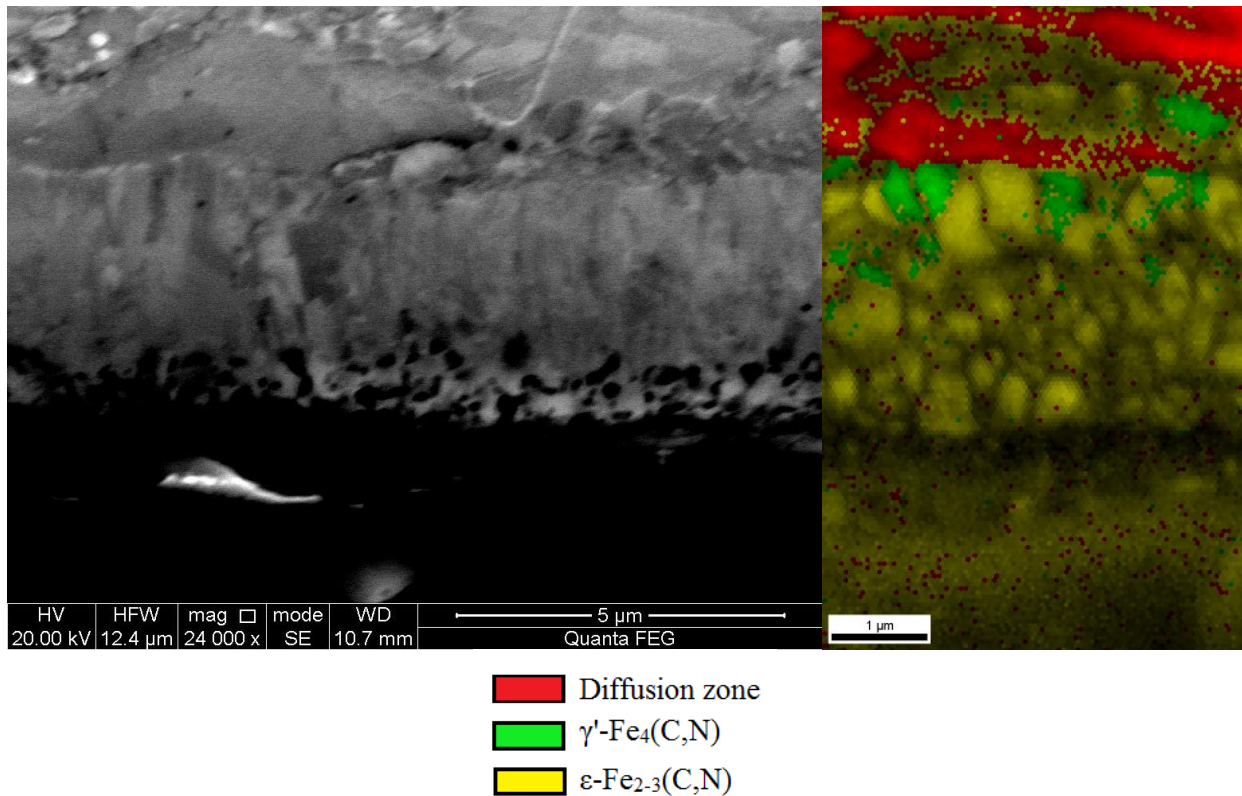


Figura 3.6: micrografia al SEM e relativa mappatura EBSD coltre bianca esterna campione (N1)

Dalla mappatura EBSD sul campione (N1) si osserva come lo strato dei composti sia costituito quasi interamente da nitruri ϵ . La morfologia della coltre è in accordo con [3], in particolare con riferimento alla figura (1.4). Il diagramma di stato in Figura 1.2 giustifica la presenza quasi totale del nitruro ϵ , in quanto il trattamento è stato effettuato in campo di stabilità del nitruro ϵ .

Quindi la formazione del nitruro ϵ dipende fortemente dall'atmosfera nitruante ed è quasi immediata.

3.2. Trattamento (N2)

Il trattamento con codifica (N2) è caratterizzato dai seguenti punti (Tabella 3.1):

Trattamento (N1)				
	Evento	Durata	Temperatura	GAS
		Minuti	°C	
a)	Rampa	10	350	aria forno
b)	Mantenimento	30	350	N2O
c)	Rampa	5	460	N2
	Mantenimento	30	460	N2
d)	Rampa	5	510	NH3
	Mantenimento	60	510	NH3
e)	Spegnimento		20	N2

Tabella 3.3: parametri del trattamento (N2)

- Rampa di riscaldamento della durata di 10 minuti fino alla temperatura di 350°C in aria atmosferica.
- Mantenimento per 30 minuti a 350± 2°C con insufflaggio di N₂O
- Rampa di riscaldamento della durata di 5 minuti e successivo mantenimento a 460°C per 30 minuti con insufflaggio di gas inerte (azoto)
- Rampa di riscaldamento della durata di 5 minuti e nitrurazione a 510 ± 2°C in atmosfera di NH₃ per 1 ora.
- Spegnimento e raffreddamento del forno in atmosfera inerte di N₂ per evitare ossidazione superficiale dei componenti trattati

Il trattamento (N2) prevede una nitrurazione di solo 1 ora per poter apprezzare come è evoluta la microstruttura del materiale, rispetto a quella riscontrata nel trattamento (N1) in cui la nitrurazione era di soli 10 minuti.

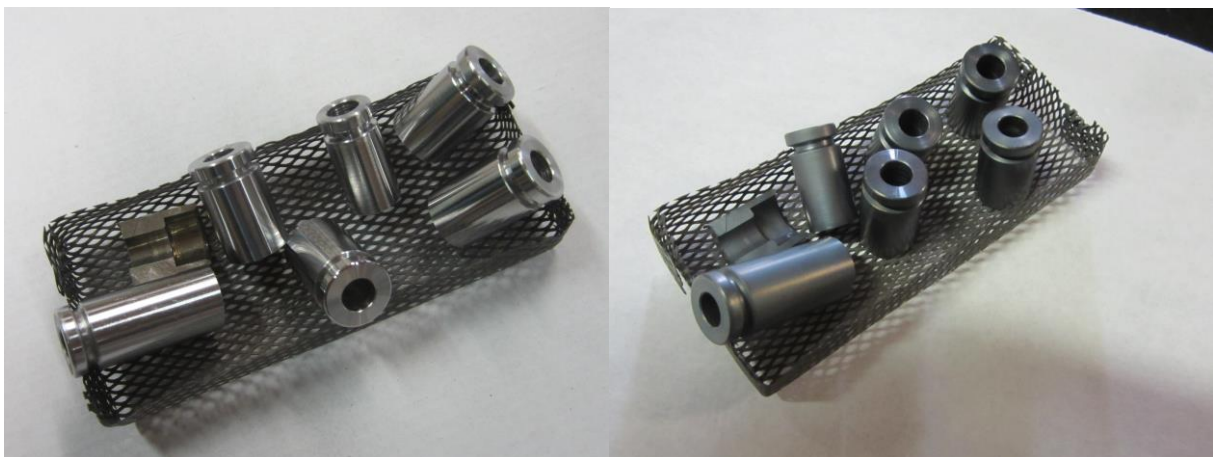


Figura 3.7: (a) campioni prima del trattamento (N2), (b) campioni post-trattamento (N2)

3.2.1. Analisi micrografica

Analogamente a quanto effettuato per il trattamento (N1), anche i provini ottenuti dal trattamento (N2) sono stati sottoposti ad una analisi mediante microscopio ottico e ne è stato valutato spessore, strato composti e morfologia dello stesso.

Esterno: sulla superficie esterna del campione la coltre bianca, già presente sui campioni del trattamento (N1), è accresciuta in spessore totale ed è variata nella morfologia. (Figura 3.8 a), (Figura 3.8 b)

Lo strato dei composti ha uno spessore totale di circa 7.00 μm , mentre lo spessore dello strato a morfologia porosa è ora di circa 3.33 μm rappresentando quindi il 47% dello spessore totale (Tabella 3.4).

L'accrescimento dello spessore totale, e della porzione porosa, della coltre bianca, ottenuti incrementando il tempo di trattamento fino ad 1 ora, è in perfetto accordo con [9], secondo cui:

“La porzione più esterna dello strato dei composti presenta porosità. Trattamenti più lunghi ed elevati potenziali nitruranti incrementano lo strato interessato da porosità. Non è raro, negli acciai basso legati, ottenere uno strato poroso che costituisca il 40% dello strato totale”. [9]

“La zona di diffusione, così come lo strato dei composti, aumentano in spessore all'aumentare della temperatura e del tempo di processo” [9].

Coltre bianca zona esterna campione (N2)		
	Coltre bianca μm	Strato poroso μm
Media	7,00	3,33
Deviazione standard	0,54	0,60
% porosità		47,6

Tabella 3.4: misurazioni coltre bianca esterna (N2)

Da un'analisi più accurata al microscopio elettronico è possibile notare un accrescimento di tipo colonnare della coltre esterna verso il substrato. (Figura 3.8 b)

Anche la porosità presente nella coltre bianca esterna sembra svilupparsi verso l'interno, seguendo l'accrescimento colonnare della coltre. In accordo con [10,11] secondo cui le porosità si generano particolarmente a bordo grano od in presenza di discontinuità.

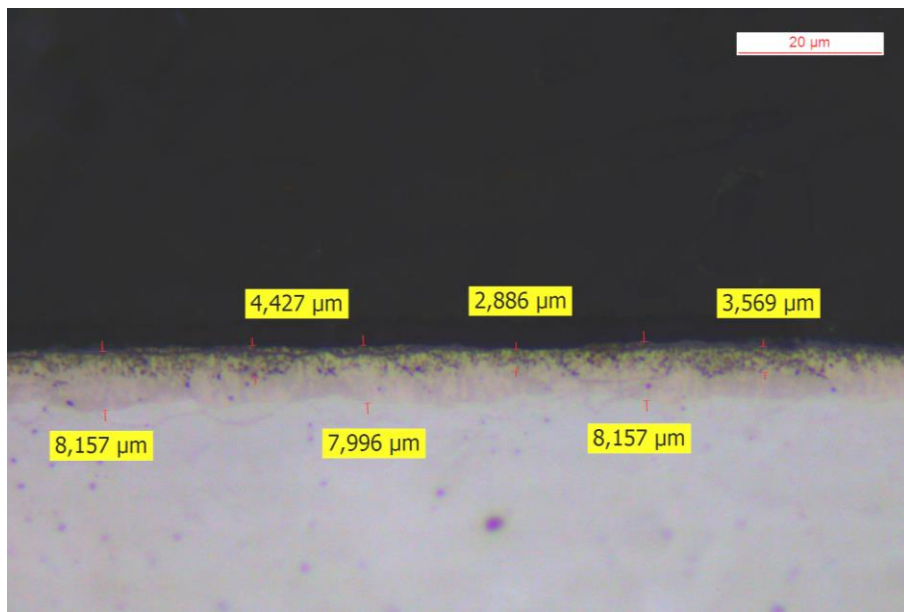


Figura 3.8 (a): micrografia al microscopio ottico della coltre esterna (N2)

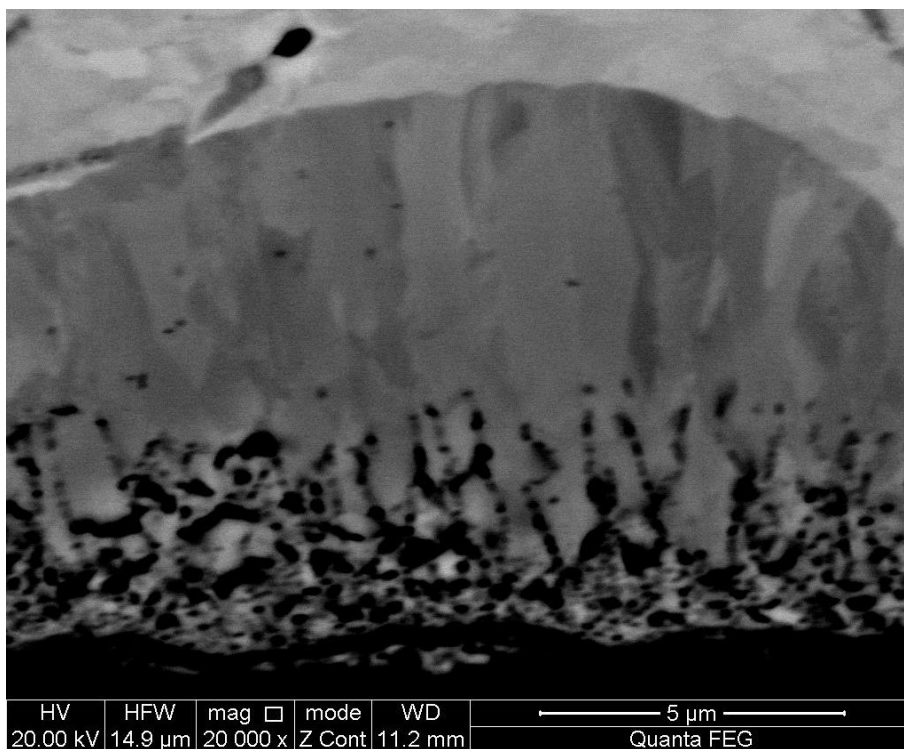


Figura 3.8 (b): accrescimento colonnare coltre esterna (N2)

Interno: sulla superficie interna dei campioni si è formato un discreto strato dei composti, assente nella medesima zona sottoponendo il campione a soli 10 minuti di trattamento. (Figura 3.9 a), (Figura 3.9 b)

La coltre bianca complessiva ha uno spessore totale di circa 5 μm , mentre lo strato interessato da porosità è di circa 2.7 μm rappresentando quindi circa il 53% dello spessore totale (Tabella 3.5)

Coltre bianca zona interna campione (N2)		
	Coltre bianca μm	Strato poroso μm
Media	5,11	2,73
Deviazione standard	0,44	0,42
% porosità		53,4

Tabella 3.5: misurazioni coltre bianca interna (N2)

Da un'analisi più accurata al microscopio elettronico si nota come l'accrescimento della coltre bianca interna sia diverso da quella riscontrato nella coltre esterna. Se la coltre esterna è accresciuta mediante meccanismo di accrescimento colonnare, la coltre interna presenta invece una morfologia a grani equiassici e di dimensioni ridotte: indice di una nucleazione molto accentuata. (Figura 3.9 b) La nucleazione dei nitruri avviene preferenzialmente a bordo grano, zone più favorevoli dal punto di vista energetico per la nucleazione [12] ed è quindi giustificata la morfologia riscontrata nella coltre bianca interna, dato l'elevato grado di incrudimento e la numerosità dei bordi grano in quella zona del campione.

Riprendendo i dati relativi alle misurazioni della coltre sulla zona interna ed esterna, si nota che lo spessore totale dello strato dei composti all'interno è inferiore allo spessore della coltre misurata sulla zona esterna; tuttavia la frazione di coltre bianca interna porosa è maggiore rispetto alla frazione misurata sull'esterno. Ciò è in accordo col fatto che la porosità si sviluppa maggiormente a partire dai bordi-grano [10,11] per cui è lecito aspettarsi un a maggiore porosità nella zona interna in cui la nucleazione dei nitruri comporta la formazione di una densità maggiore di bordi grano rispetto l'esterno.

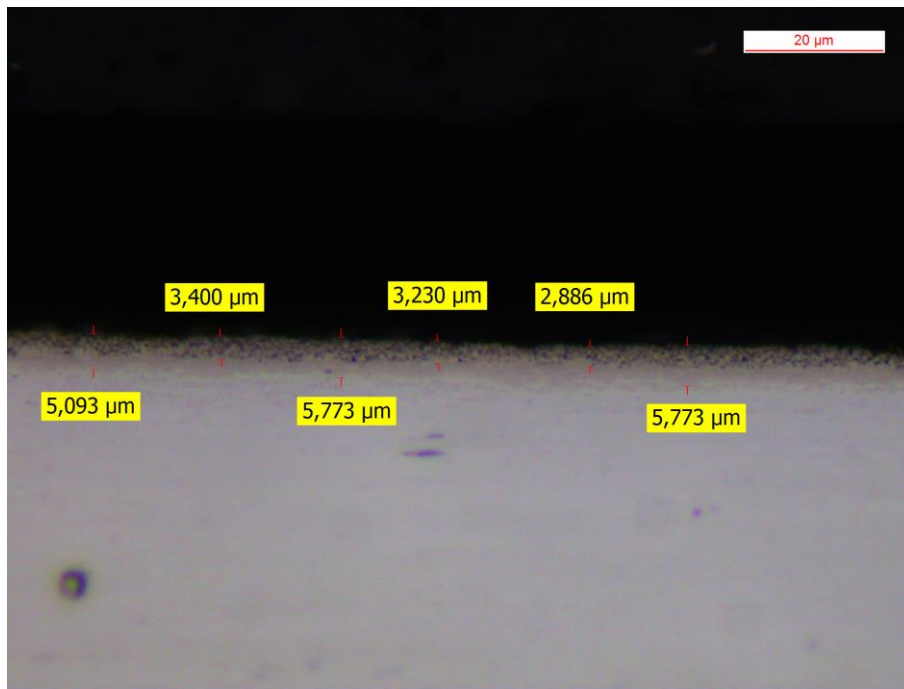


Figura 3.9 (a): micrografia al microscopio ottico della coltre interna (N2)

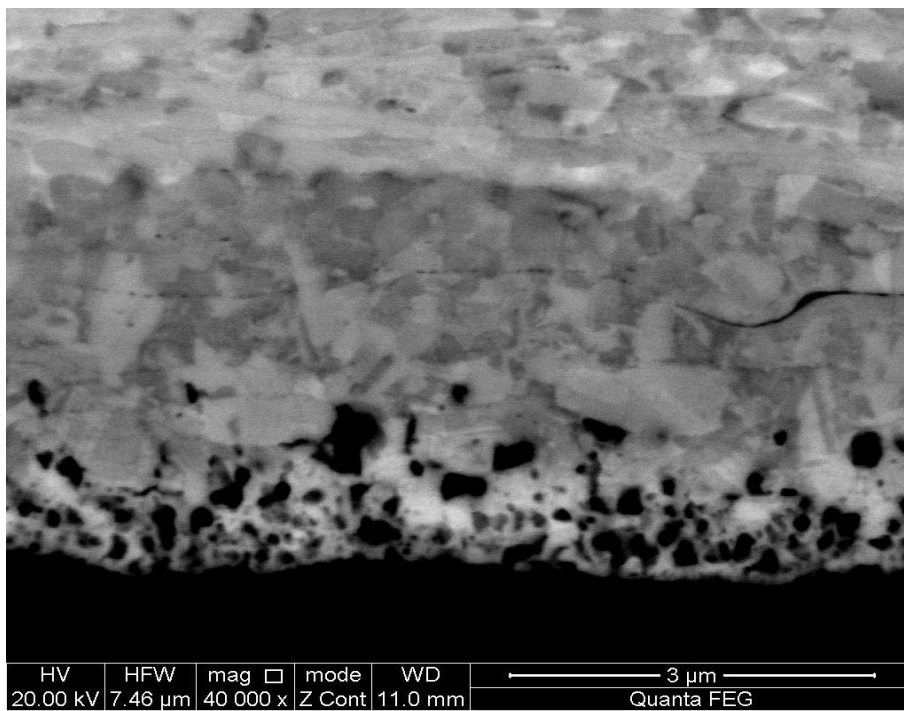


Figura 3.9 (b): accrescimento a grana equiassica coltre interna (N2)

3.2.2. Profili di microdurezza

I profili di durezza, eseguiti per analizzare il materiale nella zona interna e nella zona esterna, sono sostanzialmente sovrapponibili; così come anche i plateau si trovano circa alla medesima profondità dalla superficie (Figura 3.10). Si nota un leggero spostamento di entrambi i plateau verso destra, rispetto ai corrispettivi plateau analizzati nel trattamento (N1), diretta conseguenza di un trattamento più lungo nel tempo [9].

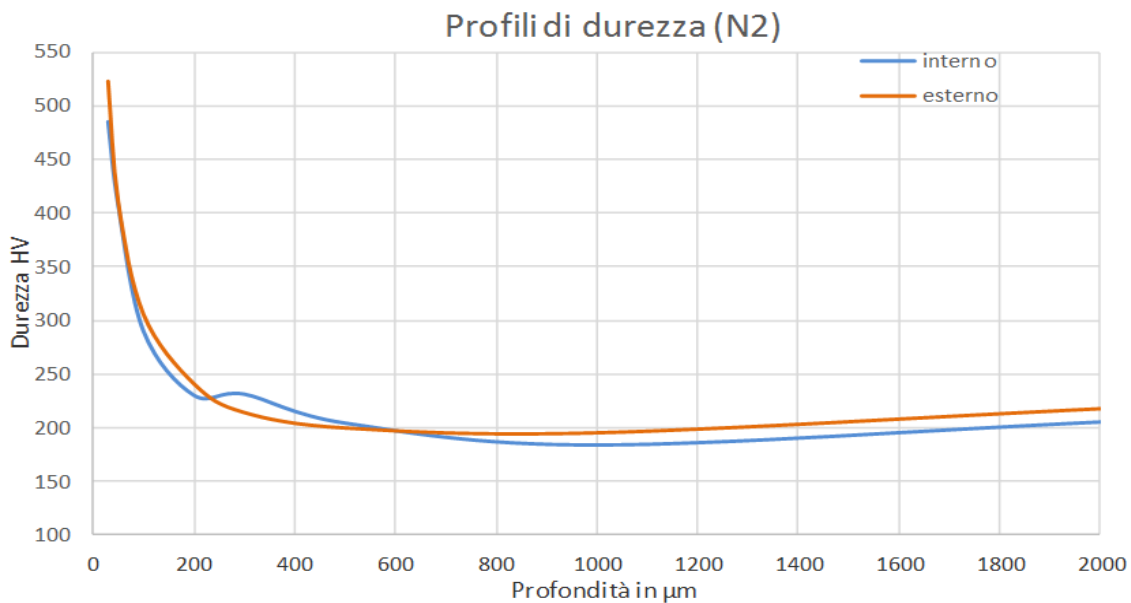


Figura 3.10: profili di durezza interno-esterno sul campione (N2)

3.2.3. Analisi SEM- linescan EDS

Anche sul provino sottoposto a trattamento (N2) sono state condotte le analisi al SEM, mediante tecnologia EDS, per valutare l'evoluzione dello strato diffusivo dell'azoto indotta da una permanenza maggiore in condizioni di nitrurazione.

Esterno: dalla linescan sulla zona esterna emerge che la distanza, dalla superficie, a cui si trova il plateau della diffusione dell'azoto è a circa $300\mu\text{m}$. (Figura 3.11) Quindi, la permanenza in condizioni di nitrurazione per 50 minuti in più rispetto al trattamento N1, ha indotto uno spostamento verso l'interno del plateau di circa $100\mu\text{m}$.

Interno: dalla linescan sulla zona interna emerge che la distanza, dalla superficie, a cui si trova il plateau della diffusione dell'azoto è a circa $500\mu\text{m}$. (Figura 3.12) Il plateau in questa zona è uguale a quello riscontrato nel trattamento (N1) con 10 minuti di nitrurazione.

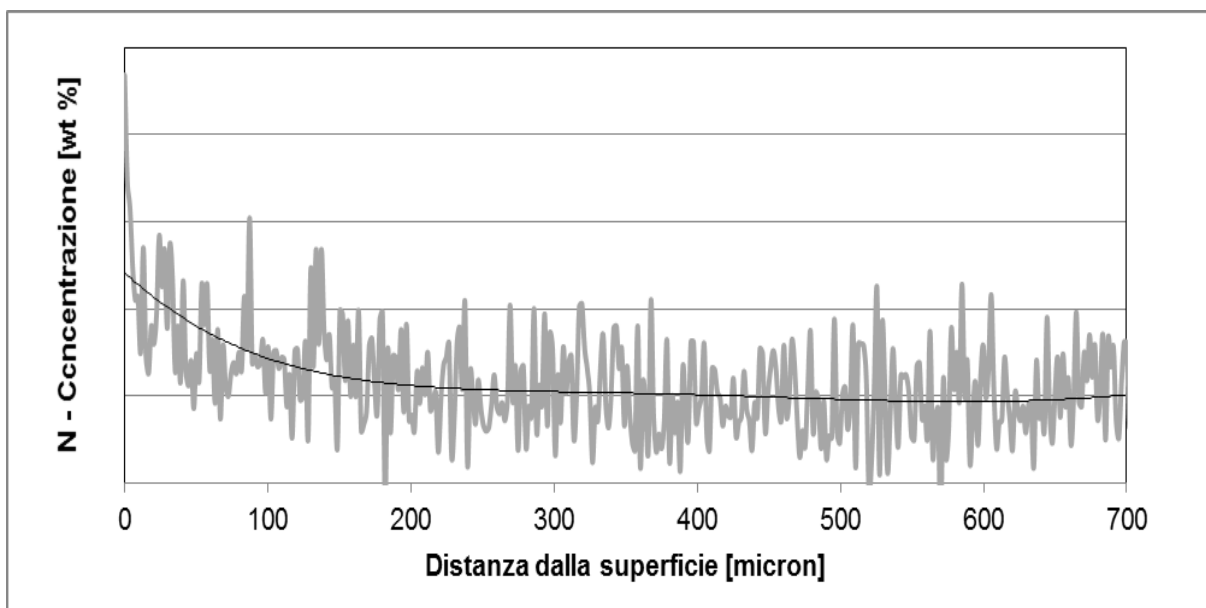


Figura 3.11: profilo di concentrazione dell'azoto sulla zona esterna campione (N2)

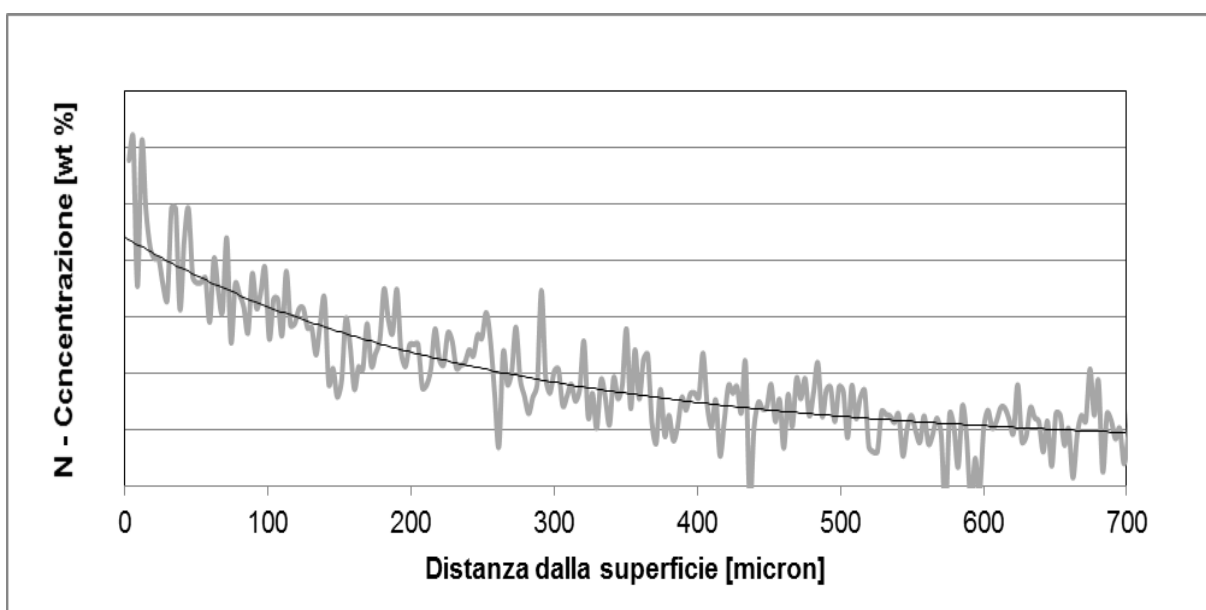


Figura 3.12: profilo di concentrazione dell'azoto sulla zona esterna campione (N2)

3.3. Trattamento (N3)

Il trattamento con codifica (N3) è caratterizzato dalla seguente tabella: (Tabella 3.6)

Trattamento (N1)				
	Evento	Durata	Temperatura	GAS
		Minuti	°C	
a)	Rampa	10	350	aria forno
b)	Mantenimento	30	350	N ₂ O
c)	Rampa	5	460	N ₂
	Mantenimento	30	460	N ₂
d)	Rampa	5	510	NH ₃
	Mantenimento	180	510	NH ₃
e)	Spegnimento		20	N ₂

Tabella 3.6: parametri del trattamento (N3)

- a) Rampa di riscaldamento della durata di 10 minuti fino alla temperatura di 350°C in aria atmosferica.
- b) Mantenimento per 30 minuti a $350 \pm 2^\circ\text{C}$ con insufflaggio di N₂O
- c) Rampa di riscaldamento della durata di 5 minuti e successivo mantenimento a 460°C per 30 minuti con insufflaggio di gas inerte (azoto)
- d) Rampa di riscaldamento della durata di 5 minuti e nitrurazione a $510 \pm 2^\circ\text{C}$ in atmosfera di NH₃ per 180 minuti
- e) Spegnimento e raffreddamento del forno in atmosfera inerte di N₂ per evitare ossidazione superficiale dei componenti trattati

Il trattamento (N3) prevede una nitrurazione di 3 ore. Nel ciclo “standard” che è stato considerato nello sviluppo di questo lavoro (Tabella 2.2), un trattamento di nitrurazione di 3 ore a 510° C è seguito da una nitrocarburazione e successivo mantenimento. Obiettivo del trattamento (N3) è quindi l’analisi della microstruttura che si ottiene sul materiale di base prima che questi venga sottoposto a nitrocarburazione, oltre alla valutazione delle proprietà ottenibili allungando i tempi di nitrurazione rispetto ai trattamenti (N1) ed (N2).

3.3.1. Analisi micrografica

Analogamente a quanto effettuato per i precedenti trattamenti, i provini ottenuti dal trattamento (N3) sono stati sottoposti ad una analisi con microscopio ottico e ne è stato valutato lo spessore dello strato dei composti e morfologia dello stesso.

Esterno: lo spessore della coltre bianca, visibile in Figura 3.13(a), è ulteriormente aumentato portandosi a circa 12 μm , mentre lo spessore dello strato interessato da porosità è di circa 7 μm rappresentando quindi circa il 58% del totale. (Tabella 3.7)

Coltre bianca zona esterna campione (N3)		
	Coltre bianca μm	Strato poroso μm
Media	12,02	7,06
Deviazione standard	0,69	0,75
% porosità		58,7

Tabella 3.7: misurazioni coltre bianca esterna (N2)

L'ulteriore incremento, in percentuale, dello strato poroso sullo spessore totale della coltre bianca è dovuto all'elevato potenziale nitrurante a cui è sottoposto il materiale durante il trattamento [9,10].

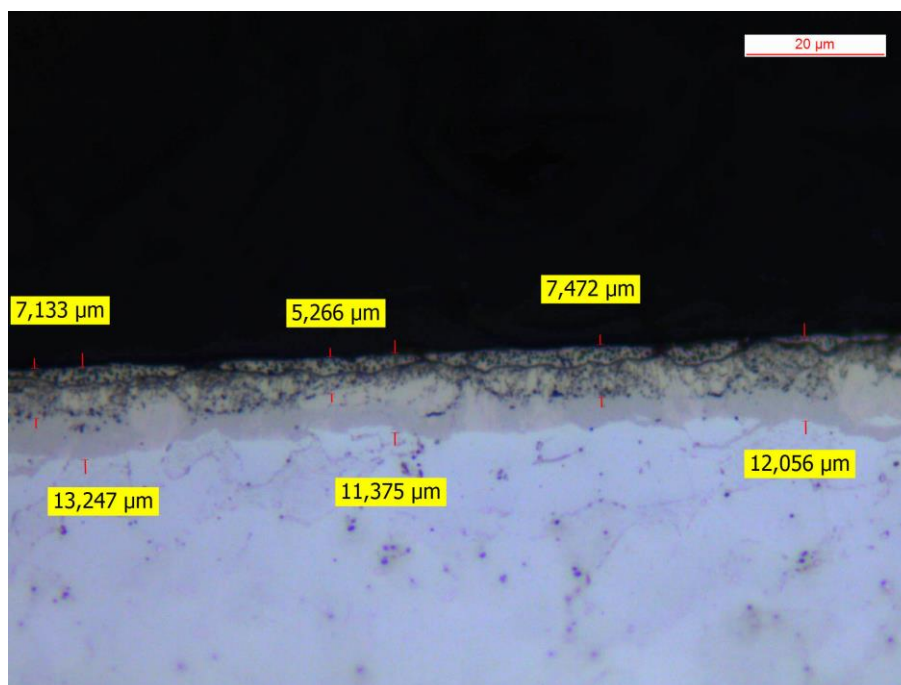


Figura 3.13 (a): micrografia al microscopio ottico coltre bianca esterna (N3) 500x

Dalle micrografie ad alti ingrandimenti eseguite al SEM (Figura 3.13 b) è possibile apprezzare l'accrescimento colonnare, verso il substrato, dei nitruri costituenti la coltre bianca esterna.

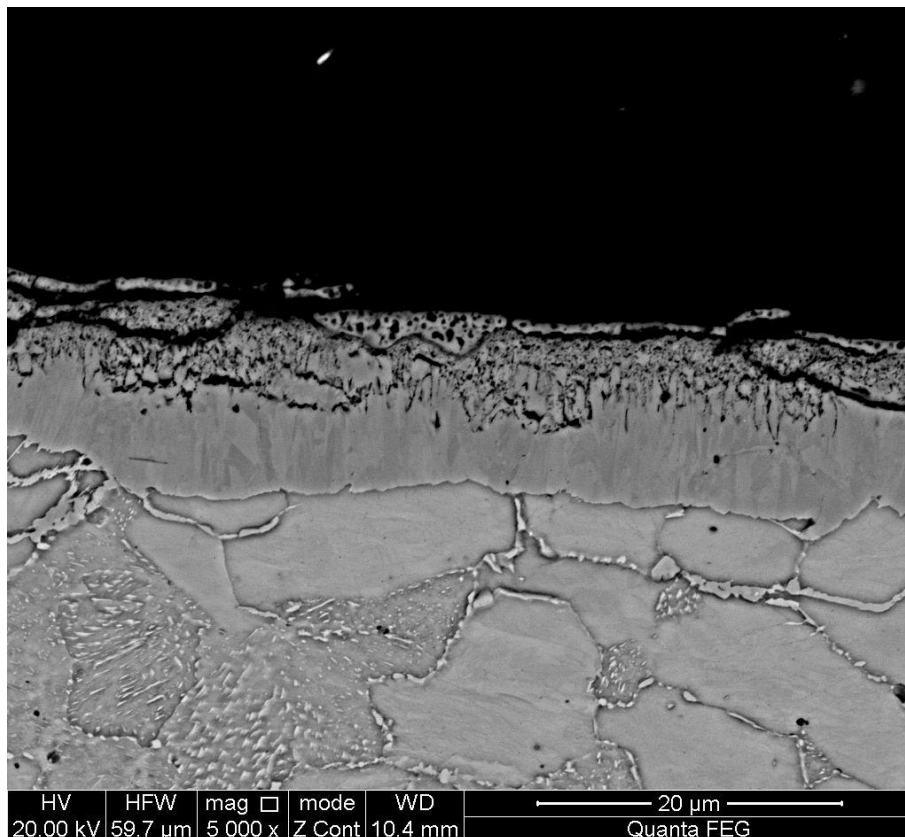


Figura 3.13 (b): accrescimento colonnare coltre sterna (N3)

Interno: analogamente a quanto verificato sulla superficie esterna, anche la coltre bianca presente sulla superficie interna dei componenti è aumentata in spessore. Lo spessore dello strato totale è diventato circa 9 µm mentre la porzione interessata da porosità è del 67,9 % pari a circa 6 µm. (Tabella 3.8)

Si nota come l'accrescimento della coltre avvenga in ritardo all'interno rispetto che all'esterno, ciononostante la frazione interessata da porosità è comunque maggiore, all'interno rispetto che all'esterno anche con tempi maggiori di trattamento.

Coltre bianca zona interna campione (N3)		
	Coltre bianca µm	Strato poroso µm
Media	9,04	6,14
Deviazione standard	0,88	0,75
% porosità		67,9

Tabella 3.8: misurazioni coltre bianca interna (N3)

Ulteriore considerazione, che sorge dall'analisi delle micrografie, riguarda la diversa morfologia della coltre esterna rispetto a quella interna: la coltre interna appare ben stratificata (Figura 3.14) e appare ben netta la separazione fra strato compatto e strato poroso. Sull'esterno invece tale separazione non è netta ed è sempre più evidente un distribuzione della porosità che si sviluppa colonnarmente verso l'interno seguendo i bordi grano. (Figura 3.13 (a), (b))

Analoga tendenza era stata riscontrata, se pur in modo meno evidente, analizzando il trattamento precedente (N2) e trovava spiegazione nel fatto che il materiale precedente al trattamento fosse massivamente incrudito in accordo con [10,11,12].

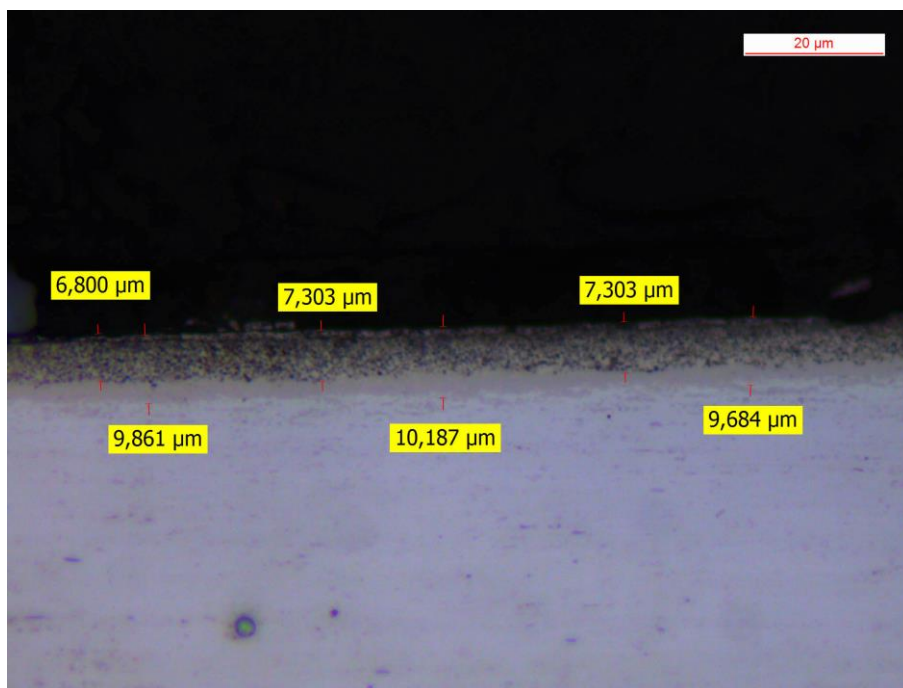


Figura 3.14: micrografia al microscopio ottico coltre bianca interna (N3) 500x

3.3.2. Profili di microdurezza

Anche per il trattamento (N3) non vi sono differenze fra strato diffusivo all'interno ed all'esterno dal punto di vista della durezza. Si nota che i plateau delle durezze, che si raggiungono alla stessa profondità per interno ed esterno, si sono spostati a circa 500 µm di profondità. (Figura 3.15) Tale evoluzione era prevedibile in quanto diretta conseguenza di un trattamento con tempo più lungo di permanenza in forno.

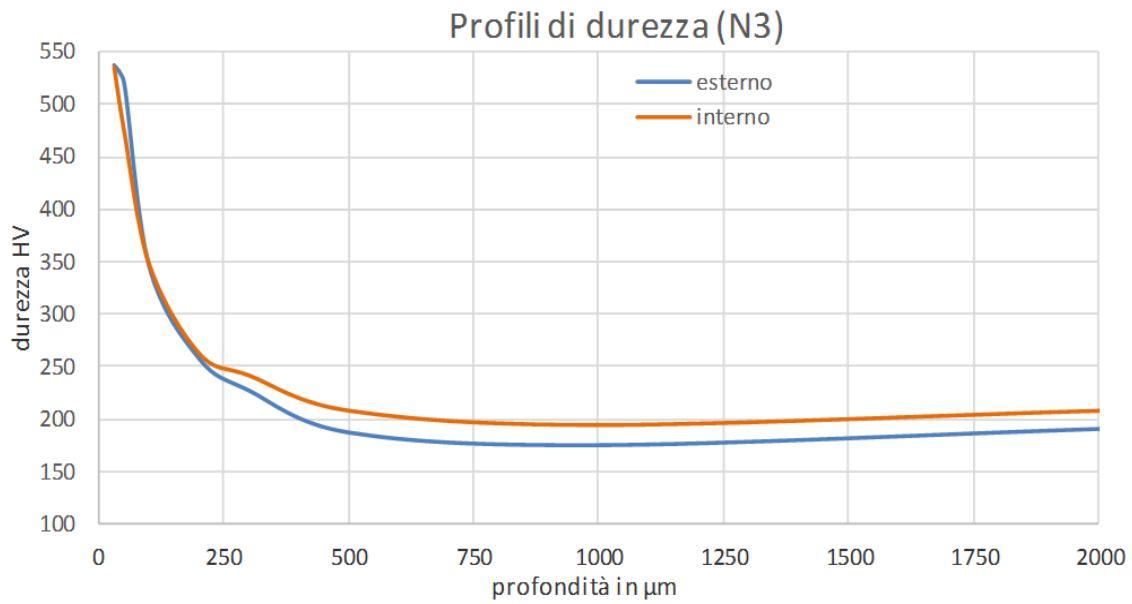


Figura 3.15: profili di durezza interno-esterno sul campione (N3)

3.3.3. Analisi SEM- linescan EDS

Esterno: dalla linescan sulla zona esterna emerge che la distanza, dalla superficie, a cui si trova il plateau della diffusione dell'azoto è a circa 1000 µm. (Figura 3.16)

L'incremento di 2 ore del tempo di trattamento ha quindi comportato ad un notevole aumento dello strato diffusivo sulla zona esterna.

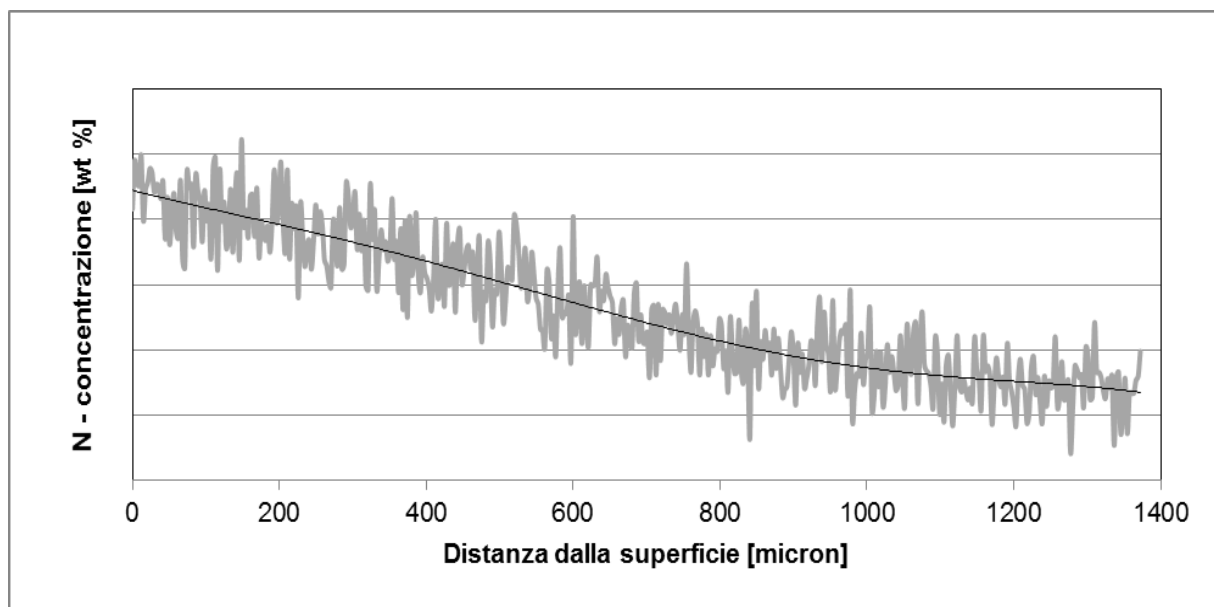


Figura 3.16: profilo di concentrazione dell'azoto sulla zona esterna campione (N3)

Interno: dalla linescan sulla zona interna emerge che la distanza, dalla superficie, a cui si trova il plateau della diffusione dell'azoto è a circa 500 μm . (Figura 3.17)

Diversamente da quanto è stato constatato per la zona esterna, lo strato diffusivo della zona interna non ha subito alcuna variazione, in termini di estensione, aumentando il tempo di trattamento. Il plateau dell'azoto nella zona interna relativo al trattamento (N3) si trova alla stessa profondità dalla superficie a cui si trovava il plateau relativo al trattamento (N1). Ciò lascia dedurre che il massivo incrudimento nella zona interna del campione abbia reso, in un primo momento, il materiale base fortemente ricettivo alla diffusione dell'azoto, tanto da permettere all'azoto di diffondere fino a 500 μm di profondità in soli 10 minuti. D'altra parte, una volta saturato il materiale base, l'iterazione fra l'elevata densità di dislocazioni presenti nel materiale incrudito e gli atomi di azoto in diffusione ha ostacolato fortemente i processi diffusivi, comportando l'impossibilità di estendere la zona di diffusione oltre i 500 μm solamente aumentando il tempo di trattamento a 3 ore.

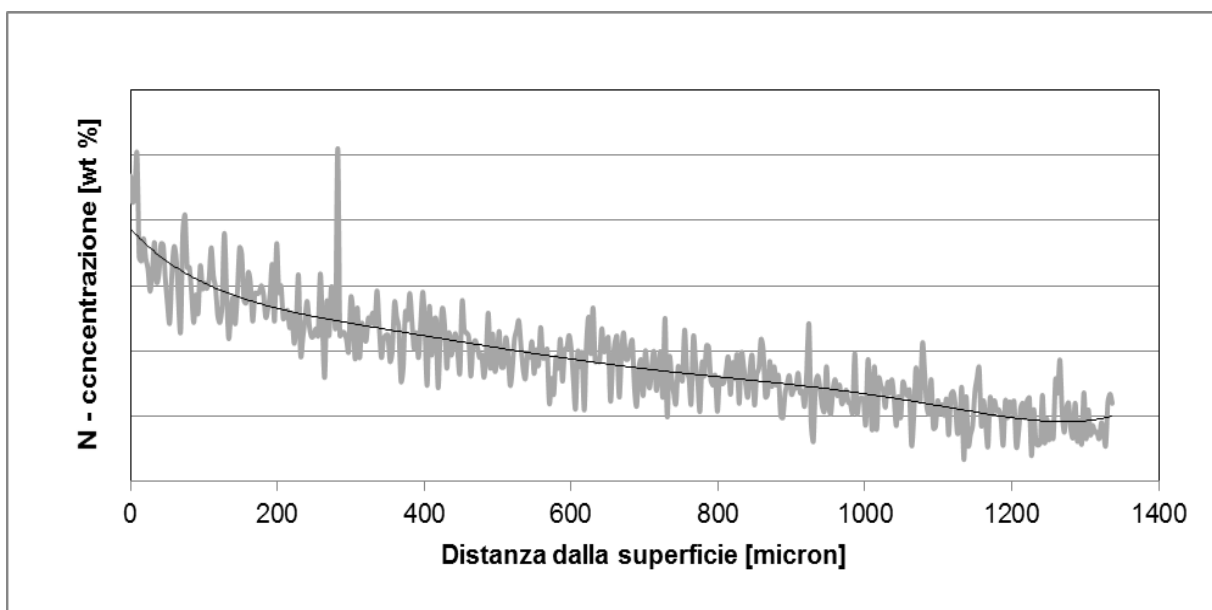


Figura 3.17: profilo di concentrazione dell'azoto sulla zona interna campione (N3)

3.3.4. Analisi SEM- mappatura EBSD

La coltre bianca è costituita quasi interamente da nitruri ϵ . Ciò è giustificato in quanto il trattamento avviene con elevato potenziale nitruante per cui, con riferimento al diagramma in Figura 1.2, il campo di stabilità entro cui si sviluppa tutto il trattamento è quello della fase ϵ .

Confrontando le mappature relative alla coltre interna (Figura 3.18 a) con quelle relative alla coltre esterna (Figura 3.18 b) si nota una differenza nella distribuzione della fase γ' : la coltre interna ha una morfologia stratificata, in accordo con le morfologie previste da [3] esposte in Figura 1.4

Nella coltre esterna, invece, la fase γ' ha forma colonnare e si protende verso l'esterno. Tali distribuzioni delle due fasi dei nitruri lasciano dedurre che vi sia ancora una volta legame con la struttura precedente: sull'interno, ove vi era massivo incrudimento e la crescita della coltre è avvenuta preferenzialmente per nucleazione, troviamo una struttura stratificata; sull'esterno del componente invece, dove l'accrescimento della coltre è avvenuto mediante sviluppo colonnare, ritroviamo una distribuzione colonnare delle fasi dei nitruri.

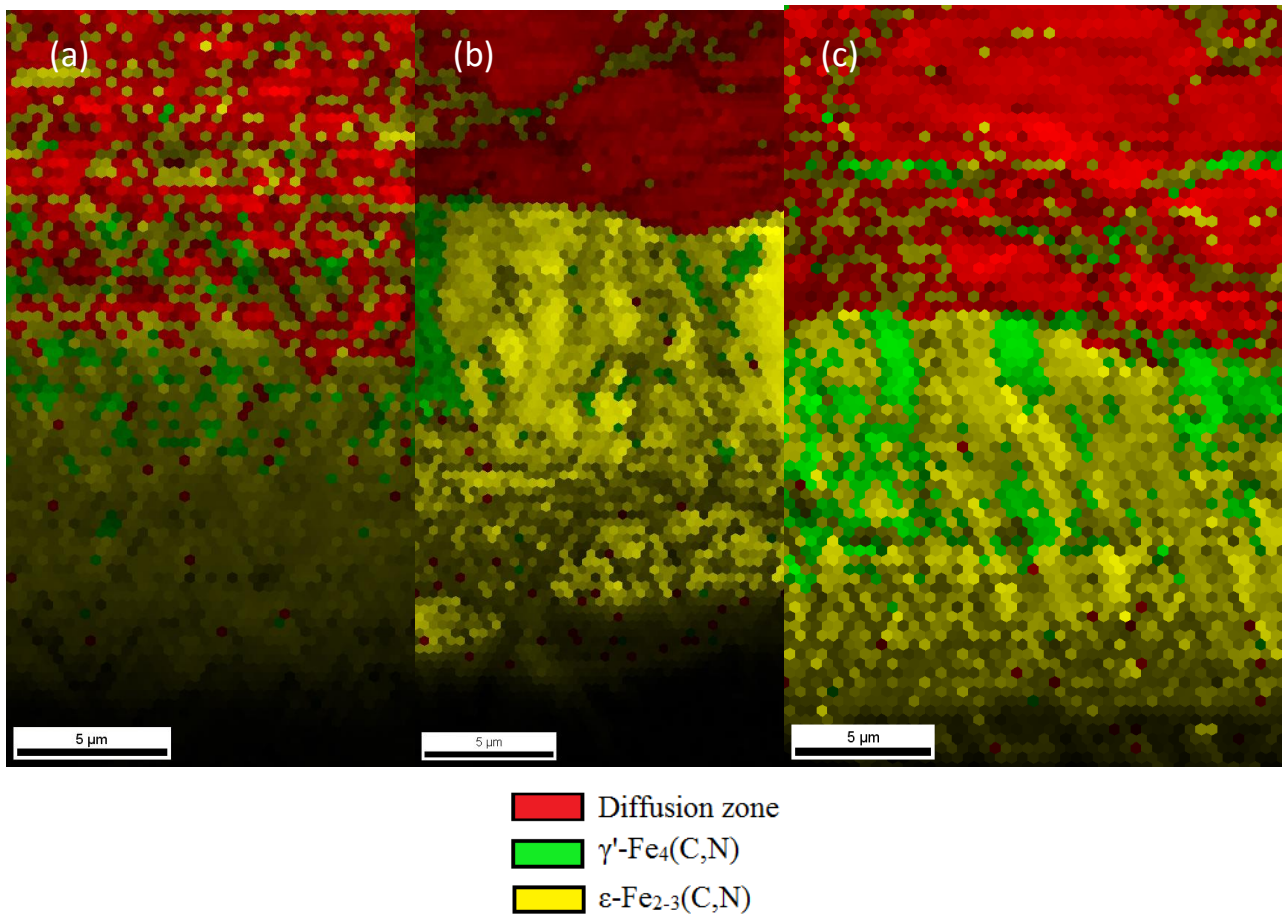


Figura 3.18: (a) mappatura EBSD coltre interna (N3); (b, c) mappature EBSD coltre esterna (N3)

3.4. Trattamento (NC)

Il trattamento con codifica (NC) è caratterizzato dai seguenti punti (Tabella 3.9):

Trattamento standard				
	Evento	Durata	Temperatura	GAS
		Minuti	°C	
a)	Rampa	10	350	aria forno
b)	Mantenimento	30	350	N ₂ O
c)	Rampa	5	460	N ₂
	Mantenimento	30	460	N ₂
d)	Rampa	5	510	NH ₃
	Mantenimento	180	510	NH ₃
e)	Rampa	5	580	NH ₃ N ₂ CO ₂
	Mantenimento	240	580	NH ₃ N ₂ CO ₂
f)	Rampa		20	N ₂

Tabella 3.9: parametri del trattamento (NC)

- a) Rampa di riscaldamento della durata di 10 minuti fino alla temperatura di 350°C in aria atmosferica.
- b) Mantenimento per 30 minuti a $350 \pm 2^\circ\text{C}$ con insufflaggio di N₂O
- c) Rampa di riscaldamento della durata di 5 minuti e successivo mantenimento a 460°C per 30 minuti con insufflaggio di gas inerte (azoto)
- d) Rampa di riscaldamento della durata di 5 minuti e nitrurazione a $510 \pm 2^\circ\text{C}$ in atmosfera di NH₃ per 1 ora.
- e) Rampa di riscaldamento della durata di 5 minuti e nitrocarburazione a $580 \pm 2^\circ\text{C}$ in atmosfera di NH₃-N₂-CO₂ per 4 ore.
- f) Spegnimento e raffreddamento del forno in atmosfera inerte di N₂ per evitare ossidazione superficiale dei componenti trattati

3.4.1. Analisi micrografica

Esterno: la coltre bianca sulla zona esterna, misurata sul campione sottoposto a trattamento (NC), ha uno spessore complessivo di circa 29 μm , di cui circa 13 μm sono interessati da porosità: la percentuale di porosità sulla coltre esterna è quindi del 45 % circa. (Tabella 3.10)

Si nota come la coltre bianca complessiva abbia subito un apprezzabile aumento di spessore durante la nitrocarburazione: l'incremento è stato circa del +140 % (Tabella 3.11). Tale incremento è da attribuirsi in gran parte alla temperatura di nitrocarburazione, sensibilmente maggiore di quella di nitrurazione: è assodato che temperature maggiori aumentano i fenomeni diffusivi, in quanto aumenta la mobilità dell'azoto e del carbonio [13].

Considerando invece la frazione di coltre interessata da porosità, tale percentuale è inferiore rispetto a quella verificata sul trattamento (N3). Ciò indica che durante la nitrocarburazione il fenomeno di accrescimento della coltre verso il substrato è più incisivo rispetto al fenomeno di dissociazione dell'azoto nella coltre già esistente.

Coltre bianca zona esterna campione (NC)		
	Coltre bianca μm	Strato poroso μm
Media	29,28	13,24
Deviazione standard	2,06	1,85
% porosità		45,2

Tabella 3.10: misurazioni coltre bianca interna (N3)

Coltre bianca zona esterna			
Trattamento	Coltre bianca μm	Strato poroso μm	% porosità
(N3)	12,02	7,06	58,7
(NC)	29,28	13,24	45,2

Tabella 3.11: confronto coltre esterna (N3) – (NC)

È possibile notare, dalla micrografia eseguita al SEM (Figura 3.19), come l'accrescimento della coltre esterna verso il substrato sia sempre di tipo colonnare anche durante la nitrocarburazione, così come anche la porosità mantenga una morfologia allungata verso il substrato.

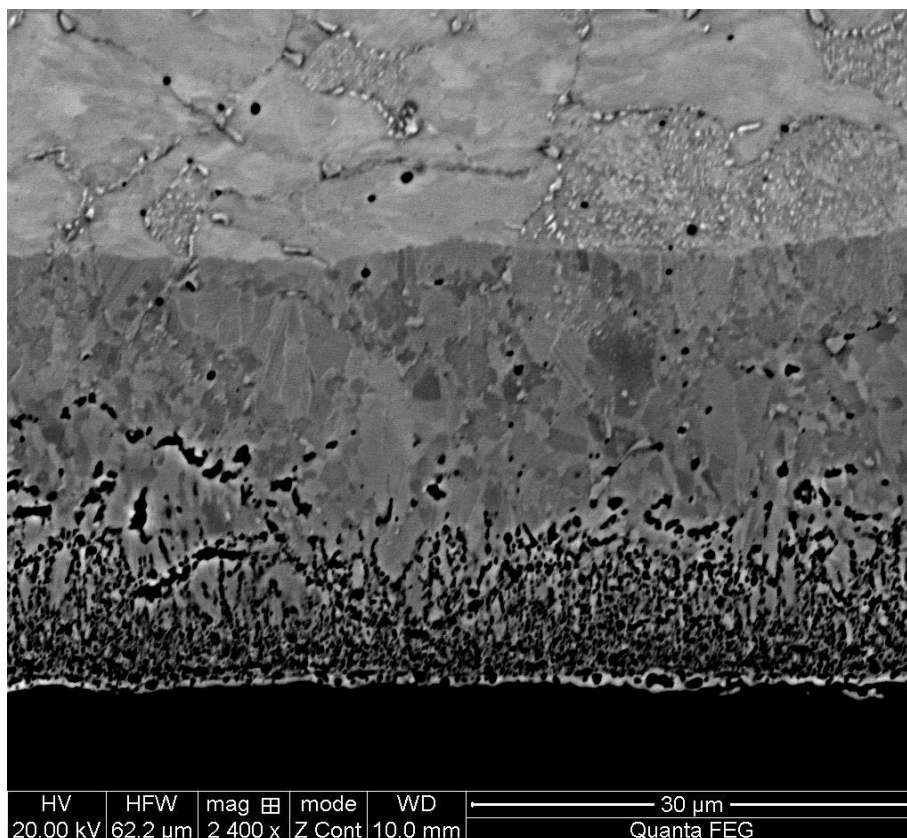


Figura 3.19: accrescimento colonnare coltre sterna (NC)

Interno: analogamente a quanto verificato sulla superficie esterna, anche la coltre bianca presente sulla superficie interna dei componenti è aumentata in spessore. Lo spessore dello strato totale è diventato circa 30 µm, di cui circa 20 µm sono interessati da porosità, costituendo quindi il 65.7 % dello spessore totale. Anche sull'interno è stato verificato quindi un aumento sostanziale dello spessore totale della coltre, attribuibile ai parametri di processo. Lo spessore totale della coltre interna è direttamente confrontabile con lo spessore totale della coltre esterna: da ciò si deduce che l'incrudimento non influisce sullo spessore complessivo della coltre per trattamenti lunghi. La frazione porosa misurata analizzando la coltre interna è sensibilmente superiore rispetto a quella riscontrata sulla coltre esterna.

Coltre bianca zona interna campione (NC)		
	Coltre bianca µm	Strato poroso µm
Media	30,07	19,70
Deviazione standard	2,54	2,52
% porosità		65,7

Tabella 3.12: misurazioni coltre bianca interna (N3)

Dalla micrografia eseguita al SEM sulla zona interna (Figura 3.20) si nota la morfologia stratificata della coltre: è ben delineata la separazione fra strato compatto e strato poroso. Confrontando le micrografie eseguite al SEM della coltra bianca interna (Figura 3.20) e della coltre bianca esterna (Figura 3.19) è possibile notare anche una differenza, oltre che nella distribuzione della porosità, nella densità dei pori presenti: lo strato poroso della coltre bianca interna presenta una densità di pori sensibilmente maggiore.

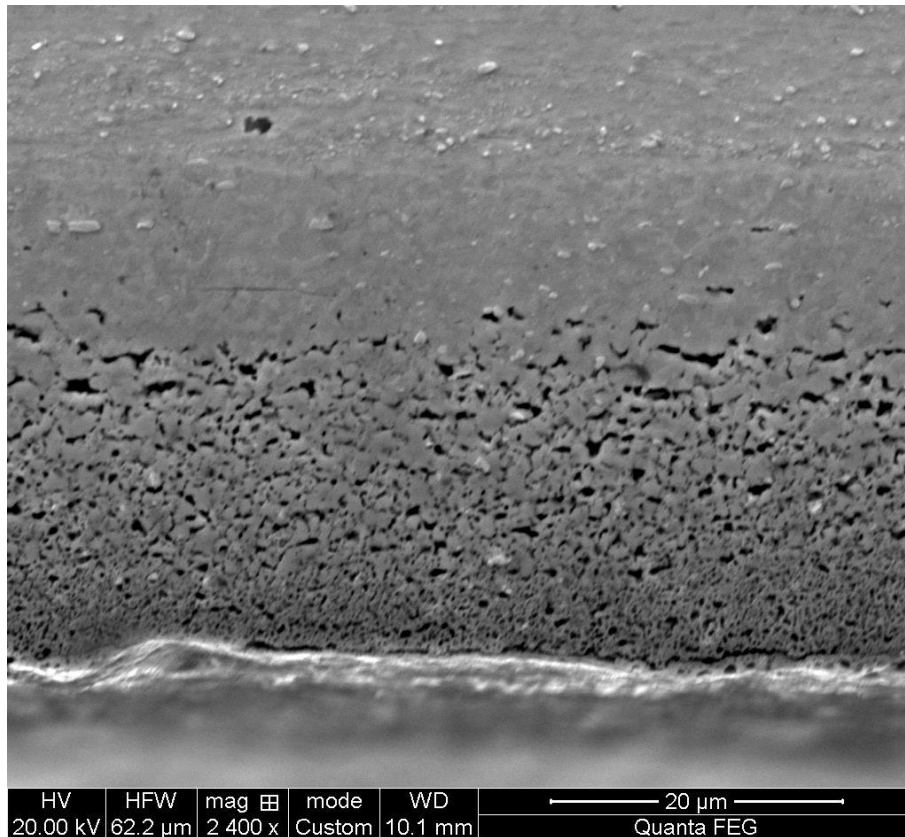


Figura 3.20: micrografia SEM coltre interna (NC)

3.4.2. *Profili di microdurezza*

Dai profili di durezza si può notare un considerevole rinforzo del materiale base, avvenuto per meccanismo di diffusione. Il plateau delle durezze esaminate sull'interno si trova a circa 500 µm: stessa profondità di diffusione vista nel trattamento (N3).

Il plateau del profilo di durezza all'esterno è invece a circa 750 µm: si è esteso di ulteriori 250 µm, rispetto alle misurazioni condotte sui campioni sottoposti a trattamento (N3), in seguito al trattamento di nitrocarburazione.

Il trattamento di nitrocarburazione ha comportato, sulla zona a basso incrudimento del campione, un aumento dello spessore del substrato apprezzabilmente rinforzato dalla diffusione; non ha

comportato invece particolari evoluzioni sullo spessore del substrato rinforzato nella zona interna. In generale, sia nella zona a basso incrudimento che nella zona ad elevato incrudimento, la nitrocarburazione successiva al trattamento (N3) ha comportato un sensibile aumento delle durezze efficaci nel materiale. (Figura 3.21)

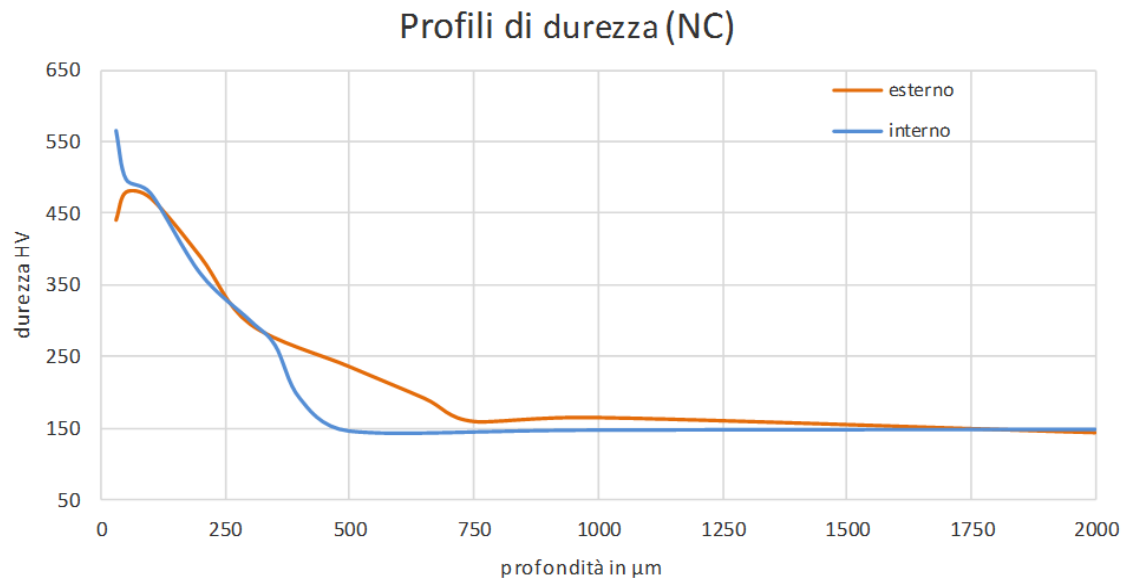


Figura 3.21: profili di durezza interno-esterno sul campione (NC)

3.4.3. Analisi SEM- linescan EDS

Esterno: dalla linescan sulla zona esterna emerge che la distanza, dalla superficie, a cui si trova il plateau della diffusione dell'azoto è a circa 1200 μm. (Figura 3.22)

La permanenza del campione in atmosfera nitrocarburente ad elevata temperatura ha comportato sviluppati fenomeni di diffusione del carbonio e dell'azoto all'interno del componente in accordo con [13].

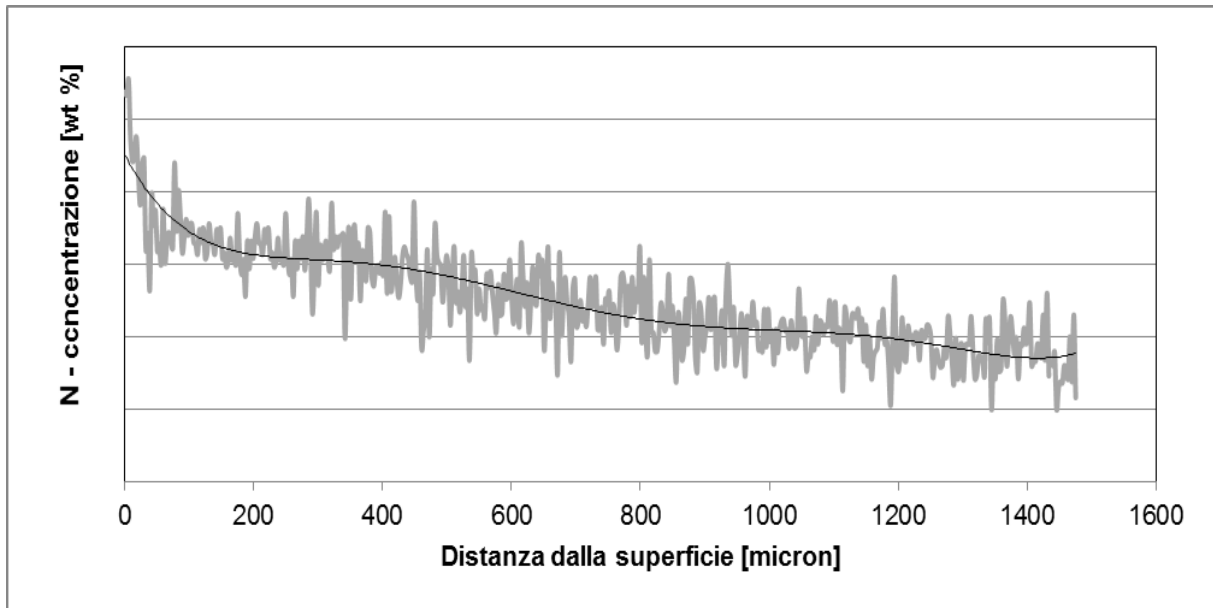


Figura 3.22: profilo di concentrazione dell'azoto e carbonio sulla zona esterna campione (NC)

Interno: dalla linescan sulla zona interna emerge che la distanza, dalla superficie, a cui si trova il plateau della diffusione dell'azoto è a circa 900 μm . (Figura 3.23)

Anche nella zona interna i processi diffusivi sono stati enfatizzati dalla permanenza ad elevata temperature di nitrocarburazione, tuttavia anche in questo trattamento il plateau della diffusione nella zona interna è meno in profondità rispetto a quello della zona esterna. Ciò lascia dedurre ancora una volta che il materiale nella zona interna sia meno ricettivo nei confronti della diffusione.

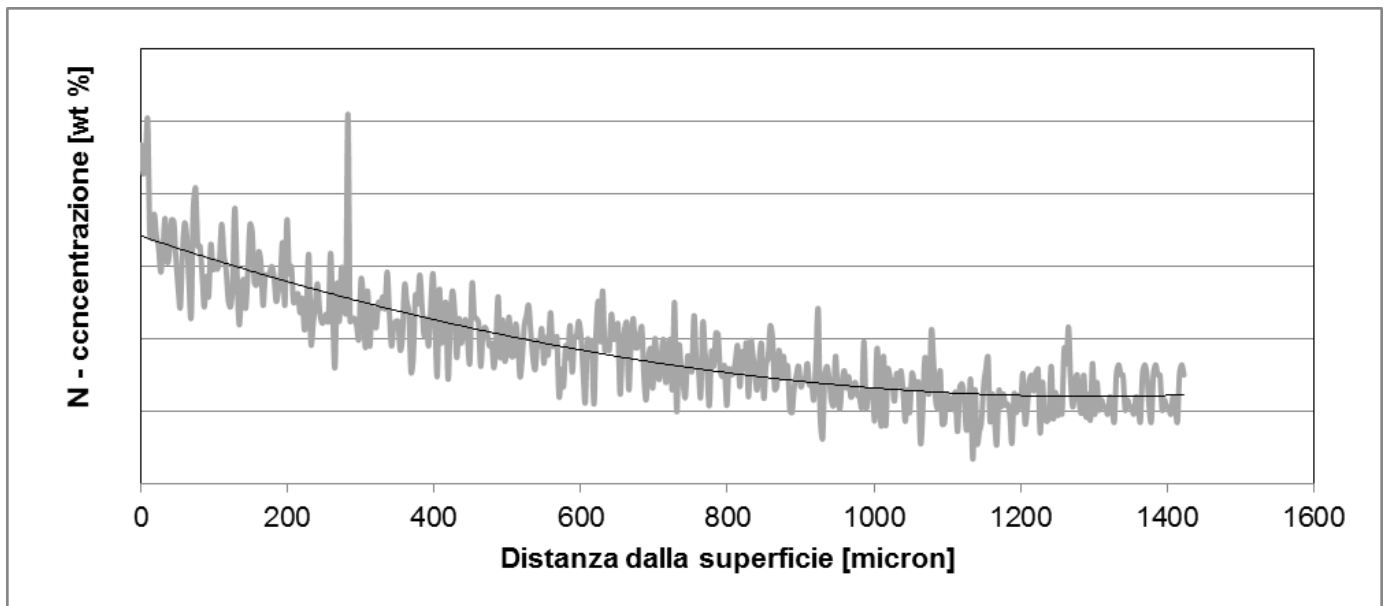


Figura 3.23: profilo di concentrazione dell'azoto e carbonio sulla interna campione (NC)

3.4.4. Analisi SEM- mappatura EBSD

Esterno: La coltre bianca esterna presenta una struttura diversa rispetto a quella che presentava prima della nitrocarburazione: la fase γ' si protende verso l'esterno, analogamente a come si verificava nel trattamento (N3) ma, dopo la nitrocarburazione, la quantità di fase γ' che concorre a costituire la coltre bianca è sensibilmente maggiore rispetto alla corrispettiva percentuale di γ' sui campioni solamente nitrurati. (Figura 3.23)

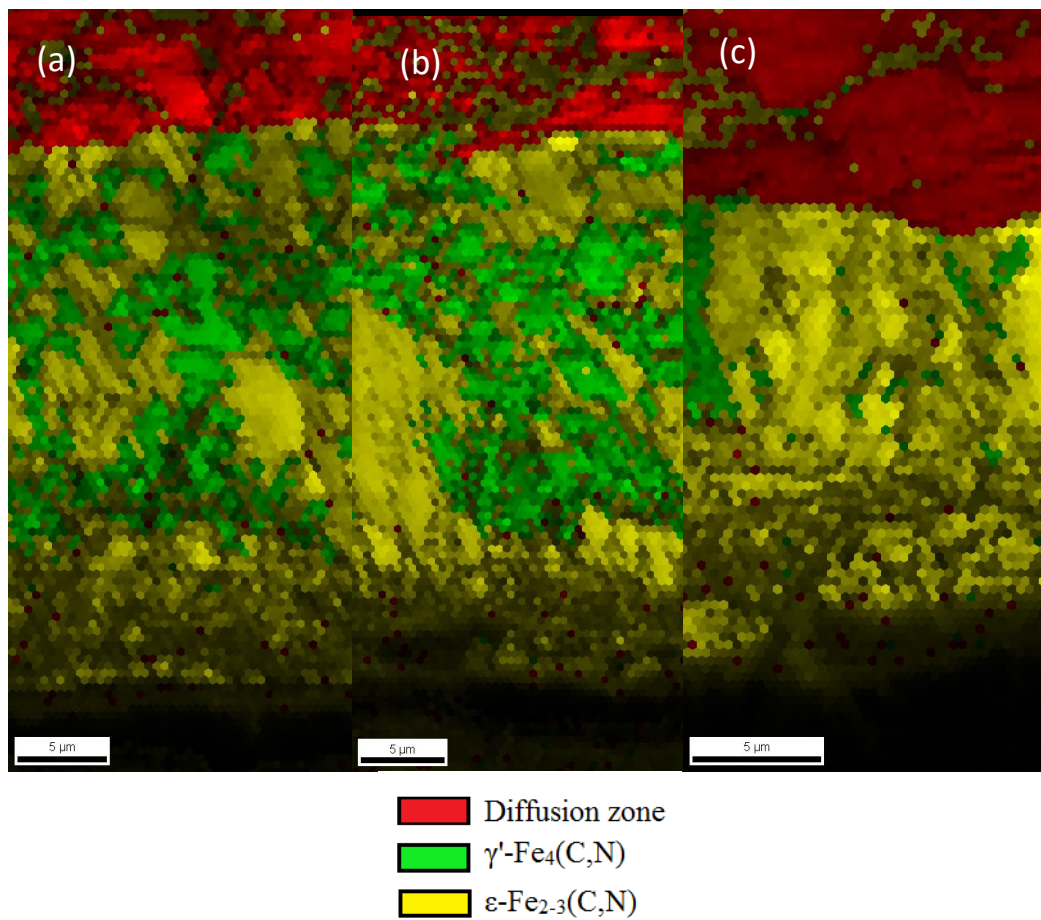


Figura 3.23: (a, b) mappature EBSD coltre esterna (NC); (c) mappatura coltre esterna (N3)

Interno: anche all'interno la struttura della coltre appare piuttosto modificata rispetto a quella ottenuta col solo trattamento di nitrurazione. La coltre bianca presenta ancora una struttura stratificata, con la fase γ' interposta fra la fase ϵ e substrato, ma anche in questo caso la quantità di fase γ' che concorre a costituire la coltre bianca è sensibilmente maggiore rispetto alla corrispettiva percentuale di γ' che costituiva la coltre bianca formata sui campioni solamente nitrurati. (Figura 3.24)

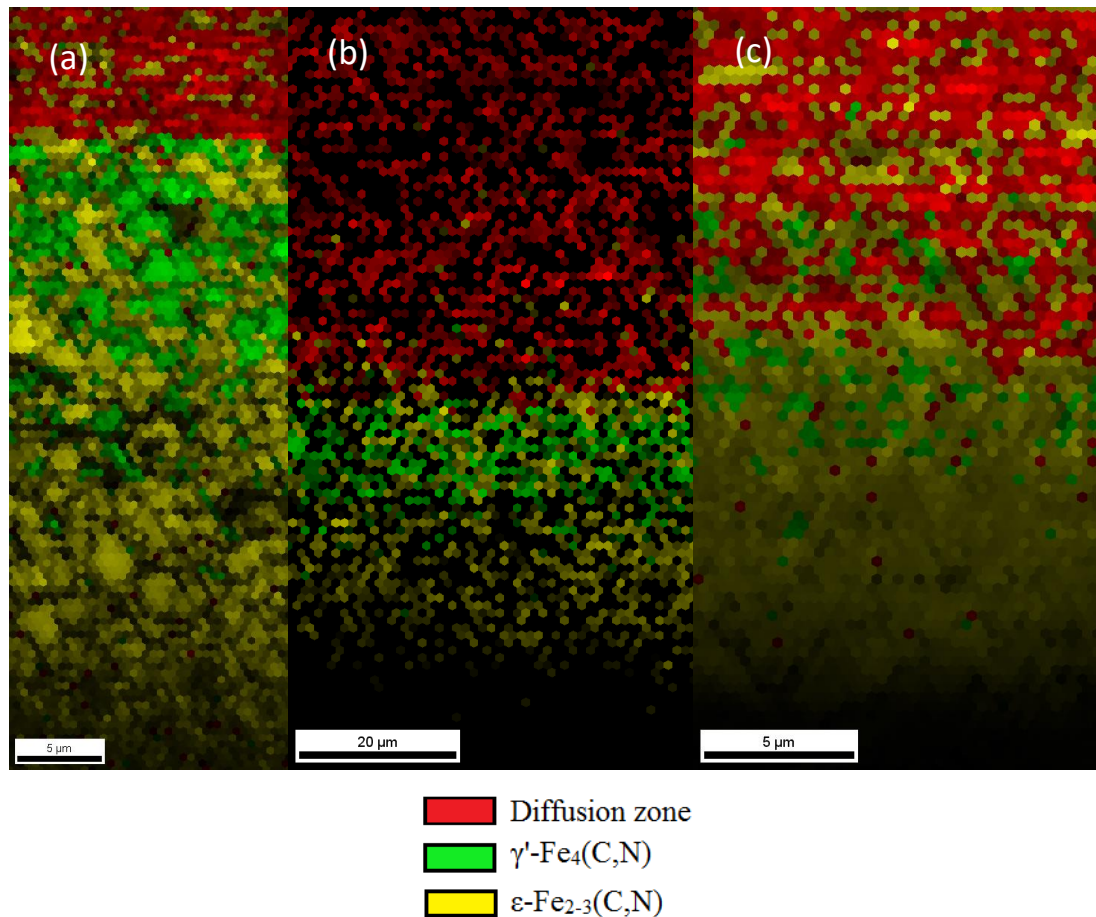


Figura 3.24: (a, b) mappature EBSD coltre interna (NC); (c) mappatura coltre interna (N3)

Nei trattamenti di nitrocarburazione, il gas di trattamento è costituita circa al 40% di ammoniaca e al 45% di CO₂: l'atmosfera nitrocarburante è quindi molto meno sbilanciata verso il campo di stabilità della fase ϵ di quanto non fosse l'atmosfera nitrurante. Vi è anche da considerare il fatto che, in condizioni di nitrocarburazione, la coltre preesistente inizia ad avere uno spessore sostanziale costituendo di fatto un “filtro” all'ulteriore diffusione di atomi dal gas al componente. Il fatto che l'atmosfera di trattamento sia meno sbilanciata verso ϵ , rispetto a quella di nitrurazione, unitamente al fatto che l'effetto di tale atmosfera venga attenuato dalla presenza della coltre bianca preesistente, può comportare ad un accrescimento della coltre bianca, verso il substrato metallico, mediante precipitazione prevalente di nitruri γ' .

Inoltre, come è possibile notare dal diagramma di fase (Figura 1.2), a temperatura inferiori alla temperatura di nitrurazione, o nitrocarburazione, le fasi teoriche che si vengono a formare in condizioni di trattamento non sono più termodinamicamente stabili. Per temperature inferiori a quella di trattamento, la solubilità massima di azoto nella ferrite diminuisce ed aumenta il contenuto di azoto minimo necessario per stabilizzare il nitruro γ' e, soprattutto, il nitruro ϵ . Come

conseguenza, durante un'eventuale ricottura, od un relativamente lento raffreddamento che permetta quindi alla microstruttura del materiale di modificarsi, si verificano le seguenti trasformazioni di fase: [14]

- Nitridi γ' possono trasformarsi in ferrite
- Nitridi ϵ si trasformano in nitridi γ'
- L'interfaccia di separazione fra nitridi γ' ed ϵ si sposta verso la superficie esterna

L'evoluzione riscontrata nello stato dei composti è quindi in accordo anche con quanto spiegato sopra: considerando che il forno utilizzato per effettuare i trattamenti di nitrocarburazione impiega più di 5 ore per raggiungere la temperatura ambiente, si verificano le condizioni di tempo e temperatura necessarie da indurre nella coltre bianca una significativa trasformazione dei nitridi ϵ in γ' .

Si verifica quindi una condizione di competizione fra due fenomeni che vanno nello stesso verso: da una parte la nitrocarburazione che comporta un accrescimento della coltre che avviene preferenzialmente mediante precipitazione di nitridi γ' ; dall'altra l'espansione dei campi di stabilità delle fasi α e γ' in fase di raffreddamento che tendono a stabilizzare γ' a discapito di ϵ . Ovviamente il risultato ottenibile è dipendente dall'atmosfera nitruante di trattamento e dalla velocità di raffreddamento dei componenti.

3.5. Trattamento (NCM)

Il trattamento con codifica (NCM) è caratterizzato dai seguenti punti (Tabella 3.13):

Trattamento (NCM)				
	Evento	Durata	Temperatura	GAS
		Minuti	°C	
a)	Rampa	10	350	aria forno
b)	Mantenimento	30	350	N ₂ O
c)	Rampa	5	460	N ₂
	Mantenimento	30	460	N ₂
d)	Rampa	5	510	NH ₃
	Mantenimento	180	510	NH ₃
e)	Rampa	5	580	NH ₃ N ₂ CO ₂
	Mantenimento	240	580	NH ₃ N ₂ CO ₂
f)	Rampa	20	450	N ₂
	Mantenimento	120	450	N ₂
g)	Spegnimento		20	N ₂

Tabella 3.13: parametri del trattamento (NCM)

- a) Rampa di riscaldamento della durata di 10 minuti fino alla temperatura di 350°C in aria atmosferica.
- b) Mantenimento per 30 minuti a $350 \pm 2^\circ\text{C}$ con insufflaggio di N_2O
- c) Rampa di riscaldamento della durata di 5 minuti e successivo mantenimento a 460°C per 30 minuti con insufflaggio di gas inerte (azoto)
- d) Rampa di riscaldamento della durata di 5 minuti e nitrurazione a $510 \pm 2^\circ\text{C}$ in atmosfera di NH_3 per 3 ore
- e) Rampa di riscaldamento della durata di 5 minuti e nitrocarburazione a $550 \pm 2^\circ\text{C}$ in atmosfera di NH_3 , CO_2 e N_2 per 4 ore
- f) Rampa di raffreddamento della durata di 20 minuti e mantenimento a $450 \pm 2^\circ\text{C}$ per 2 ore in atmosfera inerte di N_2
- g) Rampa di raffreddamento fino a temperatura ambiente in atmosfera inerte di N_2

Il trattamento (NCM) è una replica in laboratorio del trattamento “standard” di partenza, appositamente realizzato per studiare l’effetto di un mantenimento a 450°C sulla microstruttura.

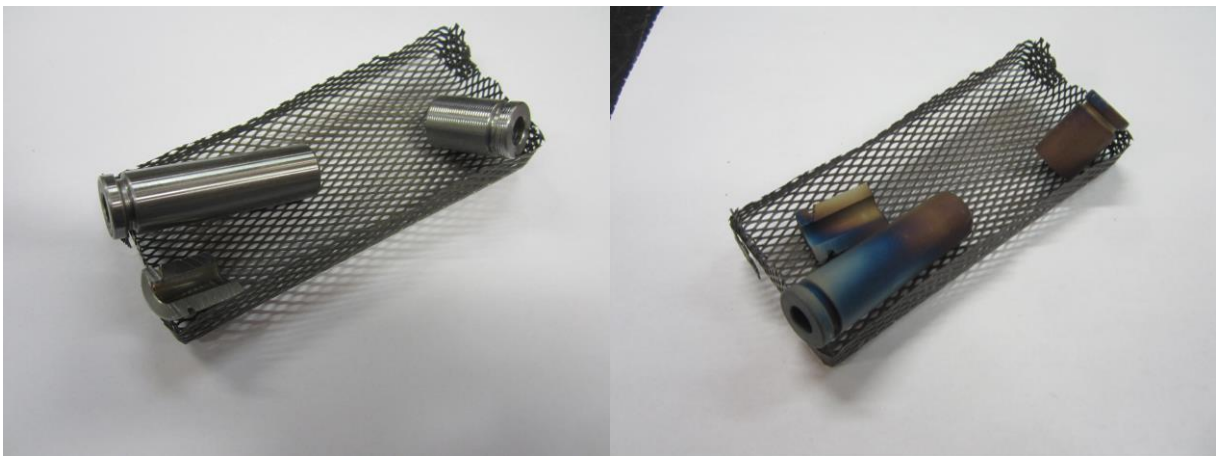


Figura 3.25: (a) campioni prima del trattamento (NCM), (b) campioni post-trattamento (NCM)

3.5.1. Analisi micrografica

Esterno: la coltre bianca sulla zona esterna è rimasta, in termini di spessore e di frazione interessata da porosità, inalterata durante il mantenimento (Tabella 3.14); presenta invece un'elevata fragilità, come si può notare in Figura 3.26, che ha reso particolarmente delicate le operazioni di lucidatura.

Coltre bianca zona esterna campione (NCM)		
	Coltre bianca μm	Strato poroso μm
Media	30,48	12,21
Deviazione standard	2,68	2,31
% porosità		40,1

Tabella 3.14: misurazioni coltre bianca esterna (NCM)

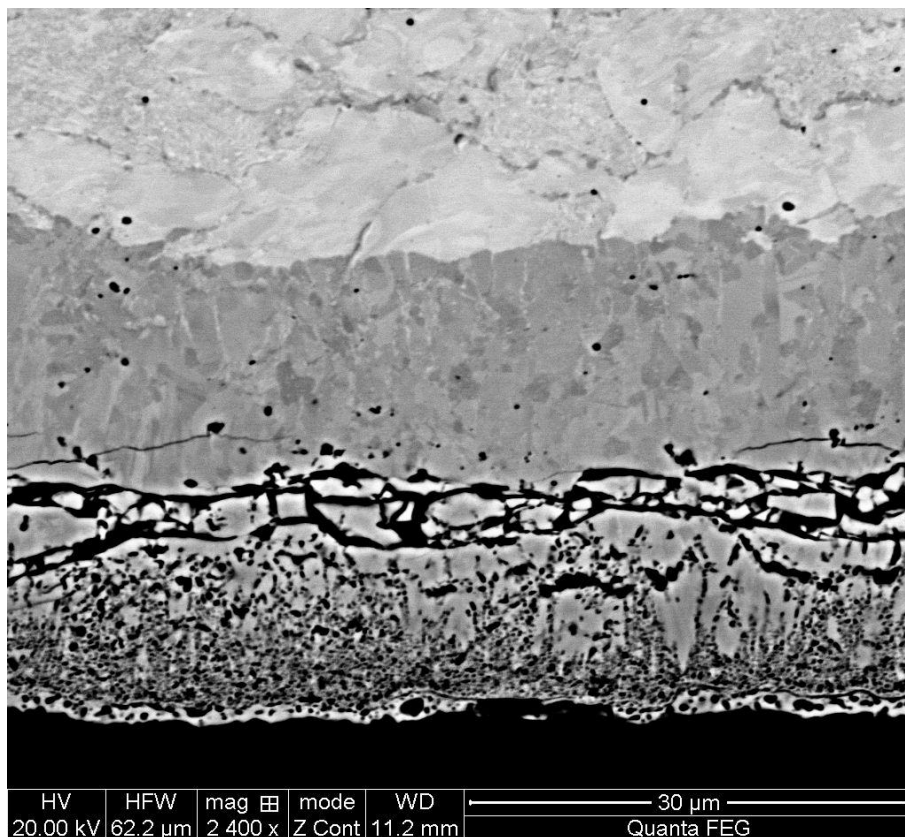


Figura 3.26: micrografia SEM coltre esterna (NCM)

Interno: sulla strato dei composti interno si è verificato una sistematica riduzione dello spessore, sia della porzione compatta che della porzione porosa, attribuibili a fenomeni di diffusione che hanno interessato la zona nelle 2 ore di mantenimento a 450°C. (Tabella 3.15)

In particolare, i pori sulla coltre interna, hanno una geometria più ampia e rotondeggiante rispetto a quelli che si potevano osservare sulla coltre interna dei campioni senza mantenimento: ciò lascia

dedurre che fenomeni di coalescenza abbiano interessato le porosità date dalla dissociazione nell'azoto dei nitruri. (Figura 3.27)

Coltre bianca zona interna campione (NCM)		
	Coltre bianca μm	Strato poroso μm
Media	26,43	15,50
Deviazione standard	1,46	1,65
% porosità		58,6

Tabella 3.15: misurazioni coltre bianca interna (NCM)

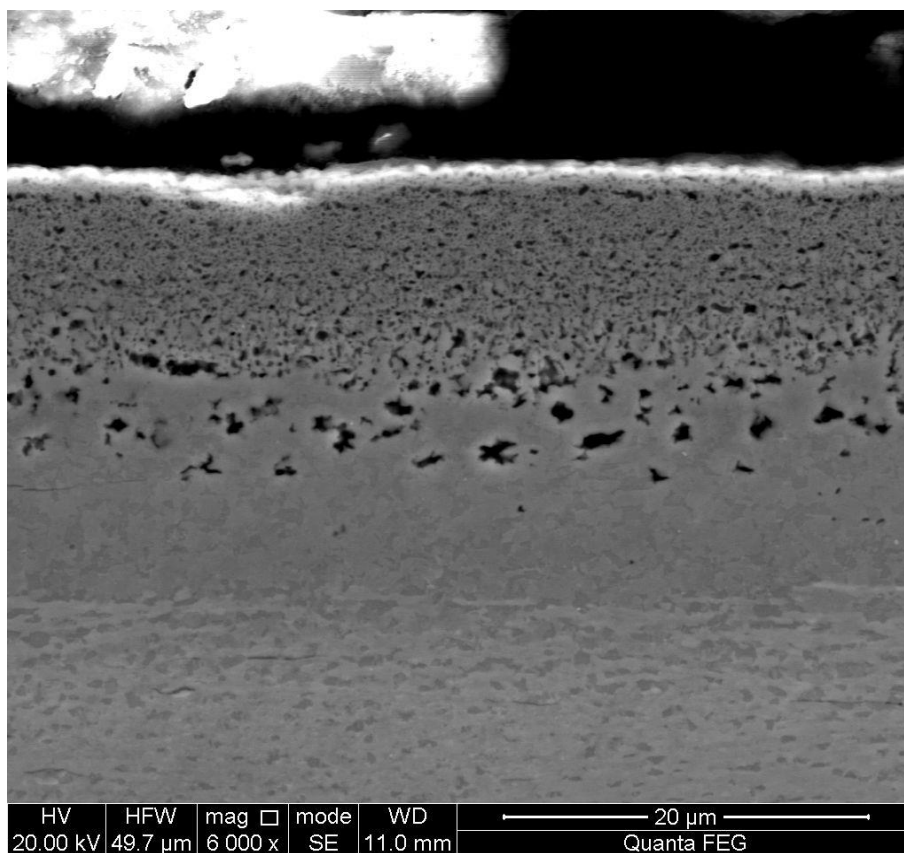


Figura 3.27: micrografia SEM coltre interna (NCM)

3.5.2. *Profili di microdurezza*

Dall'analisi al microdurometro non si colgono particolari differenze, i profili di durezza ottenuti sono sovrapponibili a quelli ottenuti dall'analisi dei provini (NC), come visibile in Figura 3.28

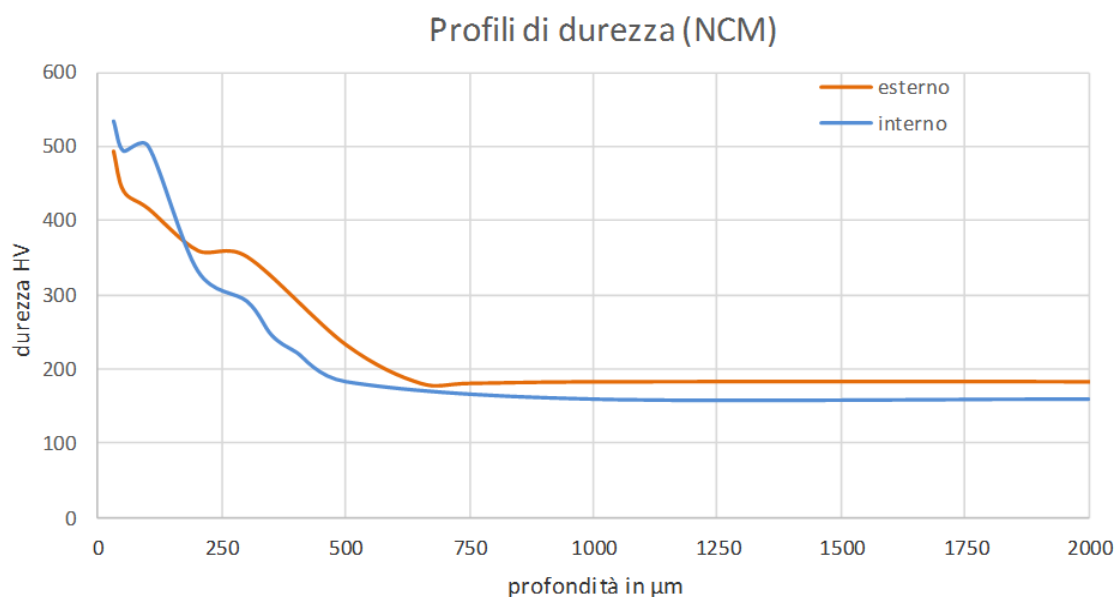


Figura 3.28: profili di durezza interno-esterno sul campione (NCM)

3.5.3. *Analisi SEM- mappatura EBSD*

Considerando sia la coltre bianca esterna che quella interna, lo strato dei composti presenta una struttura diversa rispetto a quella che presentava prima del mantenimento: in particolare è variata fortemente la frazione di nitruri γ' ed ϵ che la compongono. Il mantenimento per 2 ore a 450°C ha sicuramente comportato fenomeni di diffusione dell'azoto e del carbonio dallo strato dei composti verso il substrato, impoverendo la coltre di questi due elementi e portando quindi il materiale verso il campo di stabilità di γ' . Inoltre secondo il meccanismo spiegato sopra, in accordo con [14], il mantenimento ha dato il tempo necessario alla coltre bianca di evolvere verso una struttura più stabile alle temperature inferiori rispetto a quella di trattamento. Tutto ciò ha comportato ad un aumento sensibile della fase γ' presente nella coltre bianca, a discapito della fase ϵ .

Lo strato più esterno della coltre, quello presentante un elevato grado di porosità, non ha subito la trasformazione da ϵ a γ' : ciò lascia dedurre che l'elevato grado di porosità, e quindi l'elevata superficie di contatto componente-atmosfera, ha comportato un importante arricchimento di carbonio, in fase di nitrocarburazione, di quello strato. L'elevata presenza di carbonio ha quindi stabilizzato i nitruri ϵ tanto da rendere 2 ore di mantenimento a 450°C insufficienti per indurne la trasformazione in γ' .

Dall'analisi visiva delle mappature effettuate sulla coltre esterna ed interna è possibile notare una differenza nel modo in cui si sono sviluppati i nitruri γ' : la grana cristallina costituente la coltre esterna è piuttosto grossolana, in opposizione a quella che costituisce la coltre interna che è invece

molto più fine. Tale osservazione lascia dedurre che via sia ancora una volta legame con la struttura precedente del substrato e sia quindi dipendente dal grado di incrudimento del materiale di partenza.

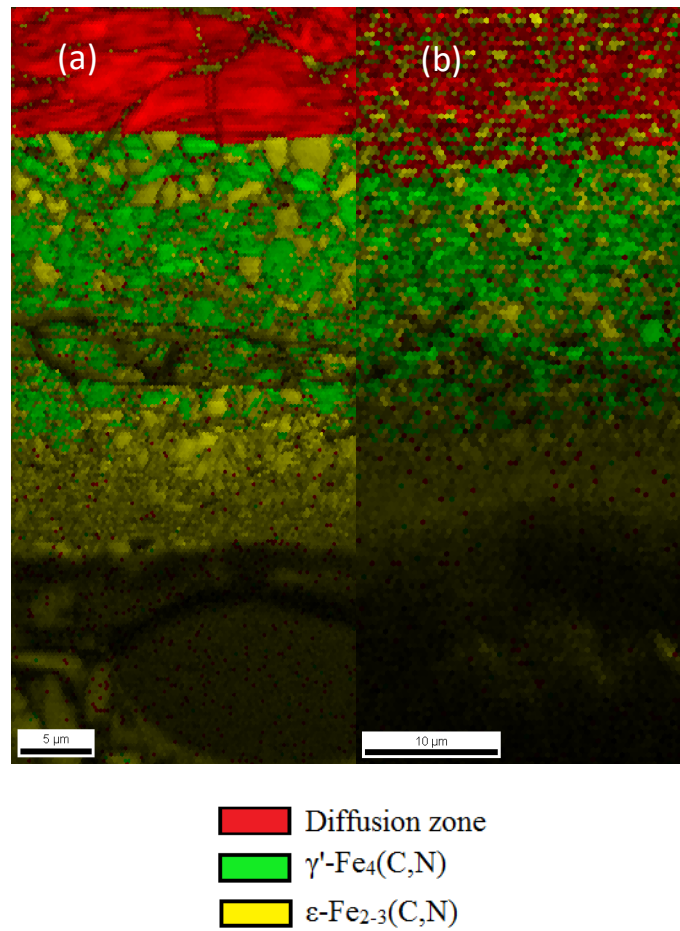


Figura 3.29: (a) mappatura EBSD coltre esterna (NCM); (b) mappatura EBSD coltre interna (NCM)

CONCLUSIONI

Lo scopo dell'elaborato era quello di studiare l'evoluzione microstrutturale indotta da un trattamento multistadio di nitrurazione e nitrocarburazione gassosa, su di un acciaio 16MnCr5 presentante diversi stati di incrudimento. A tal fine sono state riprodotte in laboratorio 5 varianti di trattamento interrotte in punti diversi del ciclo: l'intento è stato quello di suddividere il trattamento standard in 5 fasi per poter valutare l'evoluzione strutturale di fase in fase. Il materiale in analisi sottoposto ai vari trattamenti consiste in cilindretti cavi presentanti una zona esterna a grana equiassica ed una zona interna invece molto incrudita, caratterizzata da una grana cristallina fortemente deformata (bandeggio).

Dalle prove sperimentali e dalle analisi condotte si osserva come, lavorando ad alto potenziale nitrurante, la formazione dei nitruri ϵ è quasi immediata e, quindi, variare solo i tempi di trattamento non è una soluzione applicabile per ottenere una maggior frazione di γ' .

Per tempi di nitrurazione molto brevi (10 minuti), sulla superficie relativa alla zona incrudita del componente, non è stata riscontrata formazione di coltre bianca. Una analisi mediante tecnologia EDS ha indicato come l'incrudimento rende il materiale, negli stadi iniziali del trattamento, molto ricettivo nei confronti della diffusione, facendo prevalere tale fenomeno su quello della precipitazione di composti a bordograno.

All'aumentare dei tempi di nitrurazione (1 ora) si verifica un accrescimento di tipo colonnare, nelle zone meno incrudite, della coltre bianca verso il substrato. Tale strato dei composti presenta una sviluppata porosità, da attribuire all'atmosfera ad elevato potenziale nitrurante, che costituisce circa il 47% dello spessore totale. All'aumentare di tempi di trattamento si riscontra la formazione della coltre bianca anche sulle zone a maggiore incrudimento.

Nelle zone più incrudite, e quindi a maggiore presenza di bordi grano, la formazione della coltre è maggiormente imputabile a nucleazione di nuovi nitruri, piuttosto che ad accrescimento dei preesistenti. Tale fenomeno comporta una coltre bianca ricca di bordi grano e, poiché la porosità della coltre bianca si genera a bordo grano, una maggior presenza di porosità nella coltre bianca delle zone incrudite.

Con 3 ore di nitrurazione la coltre formatasi nelle zone meno incrudite è costituita prevalentemente da nitruri ϵ . I nitruri γ' sono presenti nella zona di interfaccia fra coltre e substrato ed hanno forma allungata, seguendo l'accrescimento colonnare della coltre.

Nelle zone più incrudite, invece, la coltre si presenta costituita prevalentemente da nitruri ϵ , ma la fase γ' si trova interposta fra nitruri ϵ ed il substrato in modo stratificato.

Da analisi EDS si è verificato come, nelle zone a maggiore incrudimento, si sia verificato un forte fenomeno diffusivo nei primi minuti di trattamento, comportando un elevato arricchimento del materiale e saturando il substrato precocemente rispetto alle zone meno incrudite. Successivamente l'interazione fra gli atomi di azoto in diffusione e l'elevata densità di dislocazioni del materiale incrudito, hanno ostacolato l'ulteriore diffusione di atomi frenando tale fenomeno.

Con un ulteriore stadio aggiunto di nitrocarburazione a 580°C, si verifica che l'incrudimento non influisce sullo spessore totale della coltre bianca, tuttavia risulta un maggior sbilanciamento verso la frazione porosa della coltre bianca localizzata nelle zone incrudite.

Aggiungendo infine, al trattamento multistadio di nitrurazione e nitrocarburazione, uno step di permanenza a 450°C in azoto per 2 ore, lo strato dei composti risulta prevalentemente costituito da nitruri γ' . Al contempo, la coltre bianca, appare meno compatta e più fragile durante le operazioni di lucidatura, a causa di eccessivi tensionamenti dovuti alla trasformazione dei nitruri ϵ in γ' .

BIBLIOGRAFIA

- [1] “Nitrurazione e post-ossidazione su acciai speciali da costruzione: corrosione, usura e fatica”, S. Barella, M. Boniardi, F. D’Errico, A. Sironi, 2007
- [2] Xiaolan Wang “Activated atmosphere case hardening of steels” , tesi di dottorato, università “WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE”, 2011, pp.8-9
- [3] “Fundamentals of Nitriding and Nitrocarburizing” E.J. Mittemeijer, Max Planck Institute for Intelligent Systems and Institute for Materials Science, University of Stuttgart
- [4] “Metallurgia I”, Università di Cassino e del Lazio meridionale, 2015
- [5] ”Kinetics of the gaseous nitrocarburizing process” J. Slycke and L. Sproge, Surface Engineering 1989
- [6] “Manuale di trattamenti e finiture”, P. Paracchini, Tecniche Nuove, 2003, pp. 5-107/108.
- [7] “Sviluppo di trattamenti di solubilizzazione e tempra per sospensione colate in lega di alluminio secondario allo stato semi-solido”, E. Luari, Tesi di laurea, Università degli Studi di Padova, 2013, p. 40.
- [8] “Studio sulla formazione di composti intermetallici Al-Ni ottenuti mediante accumulative roll bonding”, Matteo Scocco, tesi di laurea, Università degli Studi di Padova, 2013
- [9] “Nitrocarburizing and High Temperature Nitriding of Steels in Bearing Applications”, Isabella Flodstrom, Chalmers University of technology, Göteborg, Sweden, 2012
- [10] “Furnace atmospheres no. 3, gas nitriding and nitrocarburizing.”, Torsten Holm, Lars Sporge
- [11] “Metallographic analysis of compound layers on ferritic nitrocarburized plain low carbon steel”, A. Wells, Journal of Materials Science, vol. 20, pp. 2439–2445, 1985.

[12] “Development of the compound layer during nitriding and nitrocarburising of iron and iron-carbon alloys” M.A.J. Somers, Technical University of Denmark, 2015

[13] “Nitrocarburising of Low Alloyed Case Hardening Steels Applying Three Different Temperatures”, Birò AS, Tisza M, 2012

[14] “Thermochemical surface engineering of steels” E.J.Mittemeijer, 2015