UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTA' DI INGEGNERIA

Corso di Laurea magistrale in Ingegneria Gestionale

ANALISI E CONFRONTO TRA IL TRATTAMENTO TERMICO DI TEMPRA AD INDUZIONE E QUELLO DI NITRURAZIONE

ANALYSIS AND COMPARISON BETWEEN INDUCTION HARDENING AND NITRIDING HEAT TREATMENT

Relatore: Chiar.mo

Prof. Maurizio Bevilacqua

Tesi di Laurea di:

Armando Rampini

A.A. 2019 / 2020

INDICE

CAPITOLO 1 - RELAZIONI FRA COMPOSIZIONE E STRUTTURA DEGLI ACCIAI
1.1 INTRODUZIONE....3
1.2 ACCIAI AL CARBONIO....4
1.3 INLUENZA DELLA COMPOSIZIONE CHIMICA SULLE CURVE D'EQUILIBRIO....9

CAPITOLO 2 - TRATTAMENTI TERMICI CLASSICI
2.1 RICOTTURA....12
2.2 NORMALIZZAZIONE....14
2.3 BONIFICA....19
2.3.1 TEMPRA....19
2.3.2 RINVENIMENTO....21

CAPITOLO 3 - TRATTEMENTO TERMICO DI CEMENTAZIONE
3.1 INTRODUZIONE....24
3.2 CEMENTAZIONE....25
3.2.1 CEMENTAZIONE CON CEMENTI SOLIDI....25
3.2.2 CEMENTAZIONE CON CEMENTI LIQUIDI....28
3.2.3 CEMENTAZIONE CON GAS....30
3.3 TRATTAMENTO TERMICO DEI PEZZI CEMENTATI....31

CAPITOLO 4 - TRATTAMENTO TERMICO DI NITRURAZIONE
4.1 SISTEMA FERRO-AZOTO....33
4.2 PRINCIPI TEORICI DEL PROCESSO....35
4.3 ACCIAI DA NITRURAZIONE....36
4.4 TRATTAMENTI TERMICI PRELIMINARI....39
4.5 TECNICA DELLA NITRURAZIONE....40
4.6 PROCESSI DI NITRURAZIONE SINGOLA E DOPPIA....43
4.7 PROCEDURE OPERATIVE....44
4.8 CONTROLLO DELLA PROFONDITÀ DELLO STRATO....47
4.9 CAMBIEMENTI DIMENSIONALI....50

4.10 ATTREZZATURA.....51
4.11 PROBLEMI COMUNI NELLA NITRURAZIONE.....54
4.12 PROCESSI PARTICOLARI DI NITRURAZIONE.....57
4.13 PROCESSI DI CARBONITRURAZIONE.....59
4.14 CARBONITRURAZIONE FERRITICA.....59
4.15 CARBONITRURAZONE CON BAGNI DI SALI FUSI.....60
4.16 CARBONITRURAZIONE IN AMBIENTE GASSOSO.....61
4.17 NITRURAZIONI E CARBONITRURAZIONI IONICHE.....62

CAPITOLO 5 - TRATTAMENTO TERMICO DI TEMPRA AD INDUZIONE
5.1 INTRODUZIONE.....64
5.2 PRINCIPI DEL RISCALDAMENTO AD INDUZIONE.....65
5.3 CARATTERISTICHE DELLE CORRENTI INDOTTE.....66
5.4 RISCALDAMENTO E MODELLAZIONE DEL FLUSSO.....67
5.5 RISPOSTA DELL'ACCIAIO AD UN TRATTAMENTO TERMICO AD INDUZIONE.....68
5.6 PROPRIETÀ ELETTRICHE E MAGNETICHE DELL'ACCIAIO.....69
5.7 SISTEMI DI TEMPRA.....70
5.8 APPLICAZIONI.....72
5.9 VANTAGGI E SVANTAGGI.....73
5.10 FATTORI DI COSTO DEL TRATTAMENTO TERMICO AD INDUZIONE.....73
5.11 CONFRONTO FRA LA TEMPRA AD INDUZIONE E LA NITRURAZIONE.....74

CONCLUSIONI.....74

BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA.....75

CAPITOLO 1

RELAZIONI FRA COMPOSIZIONE E STRUTTURA DEGLI ACCIAI

1.1 Introduzione

Per chi è preposto all'esecuzione dei trattamenti termici è di fondamentale importanza la conoscenza del diagramma ferro-carbonio. É evidente infatti la correlazione fra le linee del diagramma e le temperature dei trattamenti termici. I prodotti siderurgici commerciali (acciai, ghise) sono costituiti essenzialmente da ferro e da carbonio, in misura preponderante il primo, notevolmente inferiore il secondo (fino ad un massimo del 2% circa negli acciai e del 4% circa nelle ghise) il secondo. Oltre al ferro ed al carbonio i prodotti siderurgici contengono anche quantità di altri elementi dei quali alcuni, come il manganese ed il silicio, sono introdotti per necessità di fabbricazione; altri, come il nichel, il cromo, il molibdeno, il vanadio, il tungsteno, il cobalto vengono aggiunti appositamente per impartire agli acciai proprietà e caratteristiche particolari.

Negli acciai e nelle ghise troviamo anche delle impurezze, come zolfo, fosforo ossigeno, arsenico, rame, stagno ecc., provenienti sia dalle materie prime impiegate, che dalle reazioni che avvengono durante il processo di fabbricazione.

In base al tenore di carbonio, i prodotti siderurgici vengono così classificati:

- ferri quei prodotti che contengono fino a 0,005% di carbonio
- acciai quelli che ne contengono da 0,005% a 2,06%
- ghise che contengono una percentuale di carbonio superiore a 2,06.

Da un punto di vista più informativo e generale vengono chiamati:

- acciai dolci quelli che contengono carbonio da 0,05% a 0,2%
- acciai semiduri quelli con contenuto di carbonio compreso tra 0,2% e 0,5%
- acciai duri quelle leghe con contenuto di carbonio superiore a 0,5%.

Nei così detti acciai da costruzione, suddivisi in acciai da cementazione e acciai da bonifica il carbonio non supera di norma 0,65%, mentre in alcuni acciai per utensili (acciai per lime, scalpelli, aghi, punzoni ecc.) o per usi speciali (filo armonico per molle, funi ecc.) il carbonio può arrivare a limiti più alti fino a 1,5% circa.

Quegli acciai che, oltre al carbonio ed ai costituenti essenziali (manganese e silicio) non contengono altri elementi, vengono designati con la qualifica commerciale generica di acciai semplici.

1.2 Acciai al carbonio

Gli acciai al carbonio e quelli legati sono capaci di assumere con appropriati trattamenti termici, proprietà fisiche e meccaniche particolari.

I trattamenti termici consistono in uno o più cicli di riscaldamento, in condizioni e a temperature determinate, seguiti da raffreddamenti più o meno rapidi (in forno, all'aria o in altri mezzi, come l'acqua, l'olio ecc.).

La sensibilità degli acciai ai trattamenti termici dipende prevalentemente dalla loro composizione chimica e sopratutto dal tenore di carbonio. Pertanto la conoscenza del diagramma di stato delle leghe ferro-carbonio o come comunemente viene chiamato diagramma ferro-carbonio assume una rilevanza fondamentale per la tecnica dei trattamenti stessi.

Il diagramma ferro-carbonio (fig.1) fornisce una quadro dei campi di stabilità dei vari costituenti in condizioni di equilibrio in funzione della temperatura e della composizione chimica (limitatamente al tenore di carbonio). Per comprendere le variazioni di struttura a cui vanno soggette le leghe ferro-carbonio nell'intervallo di temperatura compreso fra lo stato solido a temperatura ambiente e quello di fusione, occorre conoscere le trasformazioni allotropiche che il ferro puro subisce col variare della temperatura.

Il ferro puro esiste in due forme allotropiche α (o δ) e γ. Il ferro α ha struttura stabile fino a 911°C. Il suo reticolo spaziale (fig. 2a) è corpo-centrato, ossia costituito da nove atomi, dei quali uno al centro di un cubo di 2,9 Å di lato, ai vertici del quale sono disposti gli altri otto atomi.

È ferromagnetico, ma solo fino a 770°C; oltre questa temperatura subisce una trasformazione per cui diviene paramagnetico, pur conservando il suo reticolo spaziale la disposizione corpo-centrata. Il ferro α è praticamente incapace di tenere in soluzione solida il carbonio.

Esso viene genericamente identificato nel costituente ferrite.

Il ferro γ è stabile fra 911°C e 1392°C. Il suo reticolo spaziale è facce-centrato (fig. 2b) ossia è costituito da quattordici atomi dei quali sei disposti al centro delle facce e otto ai vertici di un cubo di lato 3,63 Å. Non è magnetico ma è in grado di formare con il carbonio soluzioni solide di varia concentrazione (fino ad un massimo di ca. 2%C) a seconda della temperatura.

Da 1392°C fino a 1535°C (punto di fusione del ferro), il ferro γ si trasforma in ferro δ, varietà cubica corpo-centrata, disposta come il ferro α e di identiche dimensioni.

A 770°C avviene la trasformazione da α ferromagnetico a α paramagnetico indicata con il simbolo A_{c2} . A 911°C avviene la trasformazione α in γ indicata con il simbolo A_{c3}. A 1392°C come esposto precedentemente il ferro γ si trasforma in ferro δ questa trasformazione viene indicata con il simbolo A_{c4}. Durante il raffreddamento i punti critici si indicano con A_{r2}, A_{r3} , A_{r4} e mentre A_{r2} e A_{r4} coincidono A_{c2} e A_{c4} , il punto A_{r3} risulta spostato leggermente in basso (898°) per fenomeno di isteresi.

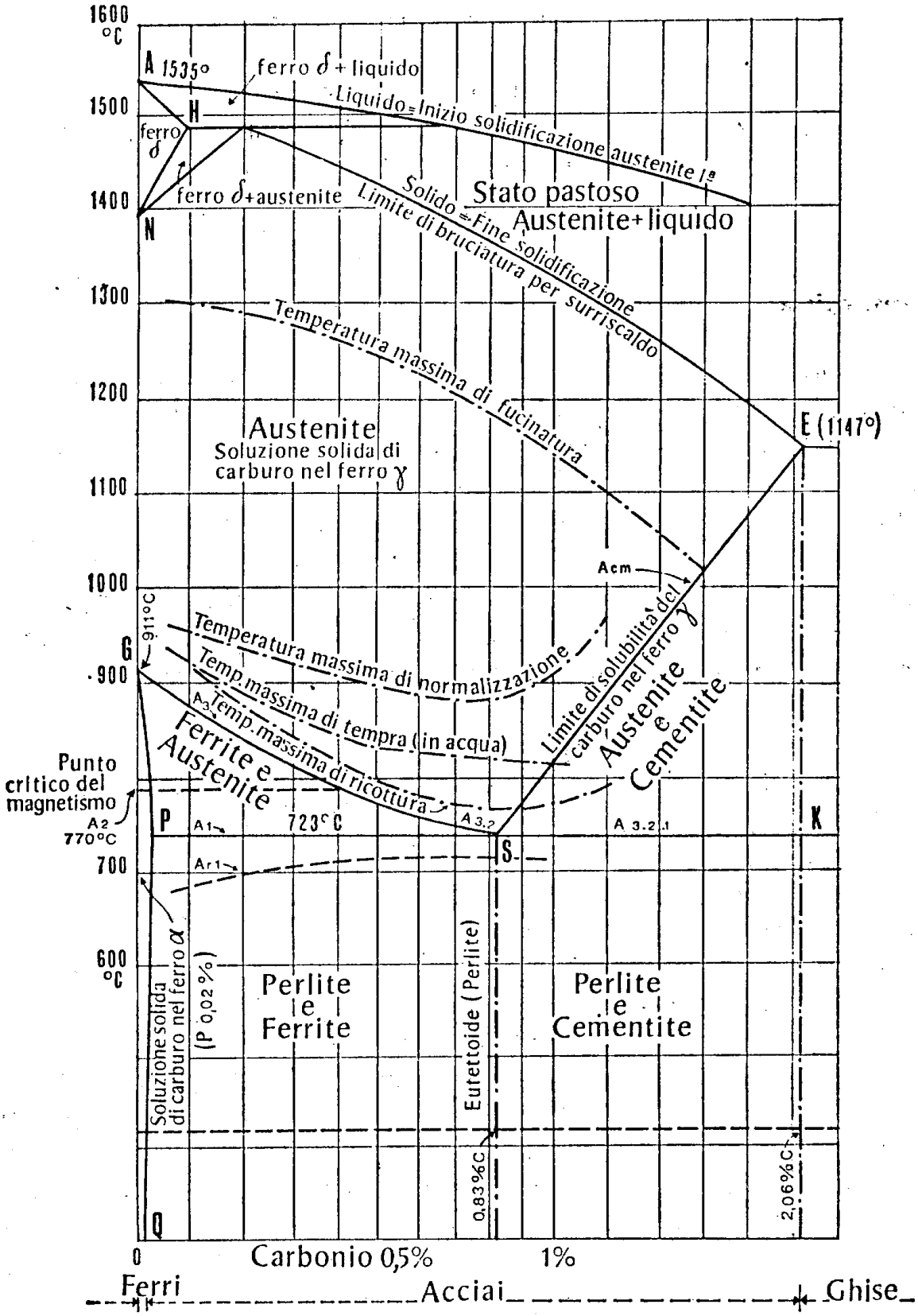


Fig. 1 : Diagramma ferro-carbonio (parziale)

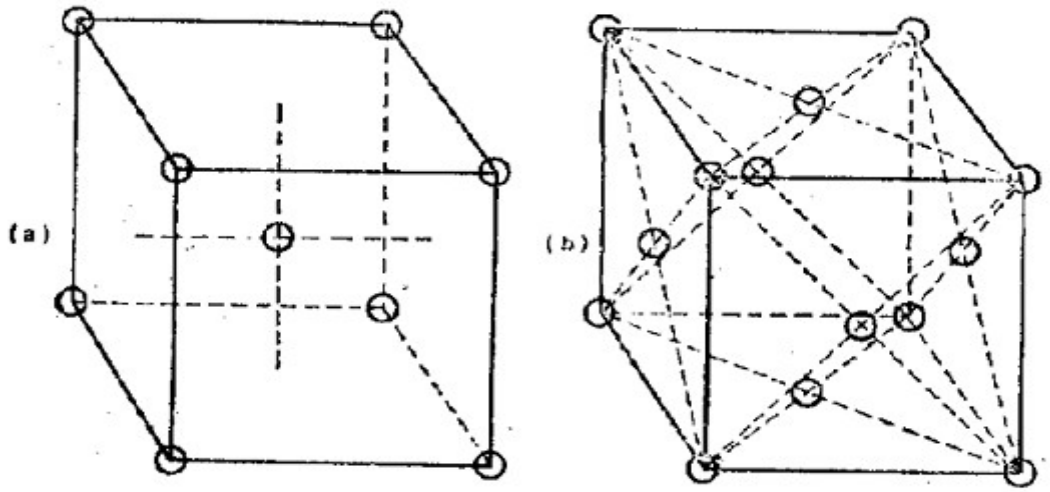


Fig. 2 : a) Disposizione corpo-centrata nel reticolo cubico del ferro α e δ
b) Disposizione facce-centrata nel reticolo cubico del ferro γ

Il carbonio entra in combinazione col ferro formando un composto, un carburo di ferro o cementite (Fe_3C), sostanza cristallina, molto dura, fragile, contenente 6,67% di carbonio, decomponibile in determinate condizioni (per raffreddamento lentissimo) in ferrite e carbonio grafitico o grafite:

$$Fe_3C \rightarrow 3Fe + C.$$

Quando del carbonio è presente nel ferro, questi assume ugualmente le strutture cristallografiche che corrispondono alle temperature in atto. Se la struttura è γ il reticolo facce-centrato del ferro offre ad un atomo di carbonio la possibilità di occupare il centro del reticolo; ma se la struttura è α tale posto è occupato da un atomo di ferro. In effetti il ferro accoglie od espelle il carbonio a seconda della sua conformazione reticolare, ossia a seconda che esso si trovi allo stato γ o allo stato α. Al ferro γ contenente carbonio in soluzione solida è stato dato il nome di austenite. Tale soluzione è satura per ca. 2% di carbonio a 1147° (punto E del diagramma ferro-carbonio), per 0,83% di carbonio a 723° (punto S) e per tutti i tenori di carbonio e per tutte le temperature intermedie corrispondenti al tracciato della linea ES. Invece per tenori di carbonio inferiori o per temperature superiori alla linea Es, la soluzione solida del carbonio nel ferro non è satura, essa è costituita da un insieme di celle elementari con al centro un atomo di carbonio e di celle con il centro libero. Considerando il raffreddamento di un austenite a tenore di carbonio compreso fra 2,06% e 0,83% da temperature superiori a quelle indicate dalla linea ES non si noterà nulla di particolare, sino a che non si raggiungerà la linea di limite di saturazione.

Proseguendo con il raffreddamento al di sotto della linea ES si avrà separazione di carbonio, sotto forma di cementite. L'austenite restante risulterà perciò meno carburata. Con il procedere del raffreddamento il fenomeno prosegue con separazione ulteriore di cementite e corrispondente diminuzione del tenore di carbonio dell'austenite, secondo il tracciato della linea ES. Continuando ancora con il raffreddamento, a 723°, temperatura corrispondente alla linea orizzontale passante per S, avverrà il passaggio dalla conformazione reticolare γ a quella α e pertanto l'austenite, che nel frattempo si sarà sempre più diluita fino a raggiungere il tenore di 0,83%, darà luogo a formazione di ferrite e a una ulteriore definitiva espulsione di carbonio (cementite). Cementite e ferrite si separano a strati alternati, secondo una conformazione lamellare alla quale è stato dato il nome di perlite. Dal raffreddamento lento di acciai al carbonio con tenore compreso tra 0,83% e 2,06% si ottiene la struttura cementite e perlite.
Nell'austenite con tenore di carbonio compreso fra 0% e 0,83% la presenza di carbonio disciolto nel ferro γ abbassa il punto critico A_3 del ferro puro, dove avviene la trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha$. Tale abbassamento avviene gradualmente in relazione al carbonio disciolto e si porta da 911° per 0% di C a 723° per 0,83% C. Raffreddando un austenite, con tenore di carbonio compreso tra 0% e 0,83%, si raggiunge la linea GS del diagramma ferro-carbonio (fig.1), dal raggiungimento di tale linea inizierà la trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha$ ossia si separerà la ferrite. Col procedere del raffreddamento si separerà nuova ferrite e la restante austenite apparirà sempre più concentrata secondo il tracciato della linea GS. Raggiunta la temperatura del punto S (723°) che corrisponde al grado di saturazione dell'austenite con 0,83% C ed è, allo stesso tempo, il limite inferiore di stabilità dell'austenite, si avrà separazione di perlite lamellare. Dal raffreddamento degli acciai al carbonio con tenori di C compresi fra 0% e 0,83% deriva la struttura ferrite e perlite. Un acciaio al carbonio di composizione corrispondente al punto S, cioè con 0,83% di carbonio, assumerà col raffreddamento lento, una struttura unicamente perlitica, senza eccedenza cioè di né di cementite né di ferrite. Il punto S, limite inferiore del campo γ, è il punto eutettoide del diagramma ferro-carbonio, pertanto gli acciai che contengono 0,83% di carbonio vengono denominati acciai eutettoidi. Quelli con meno di 0,83% di carbonio sono classificati come acciai ipoeutettoidi e quelli con più di 0,83% e fino a 2,06% acciai ipereutettoidi. Negli acciai ipereutettoidi la cementite espulsa dall'austenite si porta prevalentemente ai giunti dei grani di perlite e li avvolge più o meno completamente. Tutte le considerazioni fin qui esposte valgono nel caso che il raffreddamento dal campo γ sia sufficientemente lento (poche decine di gradi all'ora) come avviene ad esempio nel trattamento termico di ricottura, dove si ottiene perlite lamellare con ferrite o cementite in eccesso.
Nel caso in cui il raffreddamento venga adeguatamente accelerato (per esempio alcune decine di gradi al minuto), alla struttura lamellare si sostituiscono altre strutture via via più fini e sempre meno facilmente visibili al microscopio che vengono generalmente indicate con il termine di bainite. L'austenite stessa non è osservabile a freddo negli acciai normali al carbonio

e speciali. Anche con un raffreddamento rapidissimo dalle temperature di austenitizzazione non si riesce a fissare l'austenite a temperatura ambiente se non in quantità assai limitate. L'austenite a freddo la si può osservare solo in acciai di composizione speciale (per esempio gli acciai inossidabili ad alto tenore di nichel e di cromo, o l'acciaio Hadfield ad alto tenore di manganese) nei quali gli elementi aggiuntivi modificando completamente il diagramma ferro-carbonio e spostandone le temperature di trasformazione addirittura alquanto al disotto dello zero, rendono possibile l'esistenza dell'austenite alla temperatura ambiente.
Se il raffreddamento avviene ancora più rapidamente (centinaia di gradi al secondo) avvengono fenomeni di più complessa natura. La trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha$ avviene ugualmente, per quanto respinta verso temperature molto più basse , ma gli atomi di carbonio contenuti nel reticolo facce-centrato γ, quando questo si trasforma nel reticolo corpo-centrato α restano forzatamente imprigionati nel reticolo stesso. Questi atomi immobilizzati determinano tensioni e distorsioni reticolari e un conseguente considerevole aumento di resistenza allo scorrimento ed al distacco delle particelle ovvero un aumento della durezza.
Al costituente che si genera in queste condizioni e chi si presenta in elementi aghiformi, è stato dato il nome di martensite ed è una vera e propria soluzione solida soprassatura di carbonio in ferro α. Il trattamento termico che permette di ottenere questo costituente si chiama tempra. Per ottenere la martensite la velocità di raffreddamento dovrà essere almeno uguale alla velocità critica di raffreddamento, che impedisce la fuoriuscita degli atomi di carbonio dal reticolo α, mentre con un raffreddamento meno veloce, gli atomi stessi hanno la possibilità di liberarsi e non si ottiene un elevata durezza.
Ovviamente fra il raffreddamento lento, con fuoriuscita completa di tutti gli atomi di carbonio (perlite) e il raffreddamento fatto con velocità superiore a quella critica, con l'imprigionamento completo degli atomi stessi (martensite), esistono infinite possibilità intermedie, che si ottengono attraverso velocità di raffreddamento intermedie ed a cui corrispondono strutture dette di transizione o bainitiche. La bainite è in sostanza un aggregato assai fine di elementi di ferrite e di carburo naturalmente più duro della perlite lamellare normale. Una durezza ancora più elevata viene raggiunta dalla troostite, che si ottiene raffreddando, dal campo γ, con una velocità appena inferiore a quella critica, per esempio temprando in olio un acciaio che, per assumere una corretta ed uniforme struttura martensitica, dovrebbe essere temprato in acqua.
Una struttura di grande utilità pratica è quella che si ottiene riscaldando ad una temperatura inferiore a 723° l'acciaio temprato (martensitico). Il carbonio può infatti in tal caso in parte uscire dai reticoli α, liberandosi dallo stato di costrizione in cui è tenuto: si otterrà allora ferrite e cementite finissima, dispersa, vala a dire una struttura simile alla bainite, ma molto più suddivisa. Questa struttura si chiama sorbite e il riscaldamento dell'acciaio temprato che la origina si chiama rinvenimento. Con questo trattamento si ottiene una notevole riduzione della durezza ed un corrispondente aumento della tenacità.

Sorbite e bainite sono entrambe finissimi aggregati di ferrite e carburi di aspetto e caratteristiche meccaniche molto simili. La bainite è un costituente primario, in quanto ottenuto, con moderate velocità di raffreddamento, direttamente dall'austenite, la sorbite invece è un costituente secondario in quanto deriva dal rinvenimento della martensite.
Questa derivazione dalla martensite fa si che la sorbite sia, a parità di durezza, meno tenace della bainite.

1.3 Influenza della composizione chimica sulle curve d'equilibrio

Le linee del diagramma ferro-carbonio debbono essere considerate come linee di equilibrio; esse cioè determinano le temperature alle quali i fenomeni dovrebbero teoricamente verificarsi tanto al raffreddamento che al riscaldamento. In realtà si constatano differenze fra le temperature di trasformazione al riscaldamento e al raffreddamento; precisamente le trasformazioni al raffreddamento avvengono a temperatura più bassa che al riscaldamento (isteresi). Fino a che la velocità di raffreddamento è compresa entro certi limiti, l'isteresi è relativamente piccola, ma se la velocità di raffreddamento cresce, l'isteresi si accentua ed allora la trasformazione dell'austenite viene spostata verso temperature sempre più basse. Si manifestano in questi casi quei fenomeni di costrizione della materia che costituiscono il fenomeno della tempra. La dipendenza fra temperature di trasformazione e velocità di raffreddamento per un acciaio con ca. 0,4% di carbonio è mostrata nel diagramma della (fig.3).
La trasformazione A_3 corrispondente alla separazione della ferrite dall'austenite, si abbassa

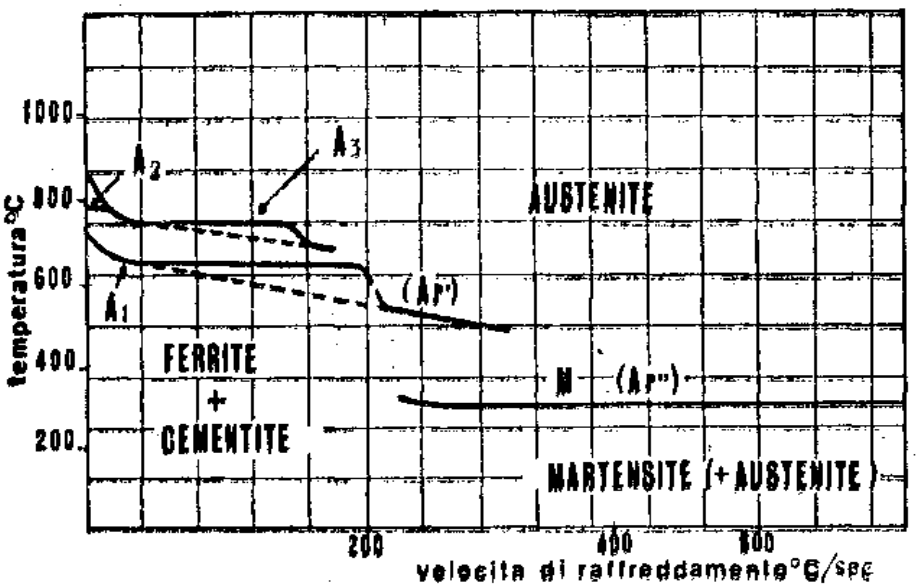


Fig. 3: Diagramma schematico temperatura di trasformazione-velocità di raffreddamento per un acciaio con ca. 0,4% di carbonio

col crescere della velocità di raffreddamento, prima rapidamente, per poi svolgersi a temperatura quasi costante e ritornare infine a discendere.
La trasformazione A_2 si manifesta invece sempre alla stessa temperatura (ca. 770°) indipendentemente dalla velocità di raffreddamento. Per una certa velocità di raffreddamento A_2 si identifica con A_3.
La trasformazione A_1 dapprima si abbassa anch'essa, fino a circa 650° nel caso considerato (velocità di raffreddamento 20° al secondo), in seguito resta a temperatura costante per un certo tratto del diagramma. Aumentando la velocità di raffreddamento (ca. 200° al secondo), si abbassa rapidamente fino a 500°- 450°, poi la separazione della perlite viene soppressa e la trasformazione A_1 viene sdoppiata in due fasi: A_r' e A_r''. Il punto A_r' corrisponde alla formazione di perlite di un grado di finezza più o meno accentuato (che può andare fino alla bainite); la trasformazione A_r'' corrisponde invece alla formazione di martensite.
Superando un certo valore critico della velocità di raffreddamento, la trasformazione A_r' viene soppressa, mentre ha luogo a temperature nettamente inferiori, la sola trasformazione A_r'' che in questo caso viene più frequentemente indicata con M. Questa trasformazione viene rappresentata schematicamente nel diagramma con una linea isotermica.
Essa, infatti, non si abbassa ulteriormente coll'aumentare della velocità di raffreddamento, in quanto non dipende da questa, ma dalla composizione chimica dell'acciaio, in modo particolare dal tenore di carbonio. Essa passa infatti da ca. 500° per 0,10% di carbonio a 200°- 250° per gli acciai eutettoidi, per scendere a meno di 150° per gli acciai ipereutettoidi (fig.4).

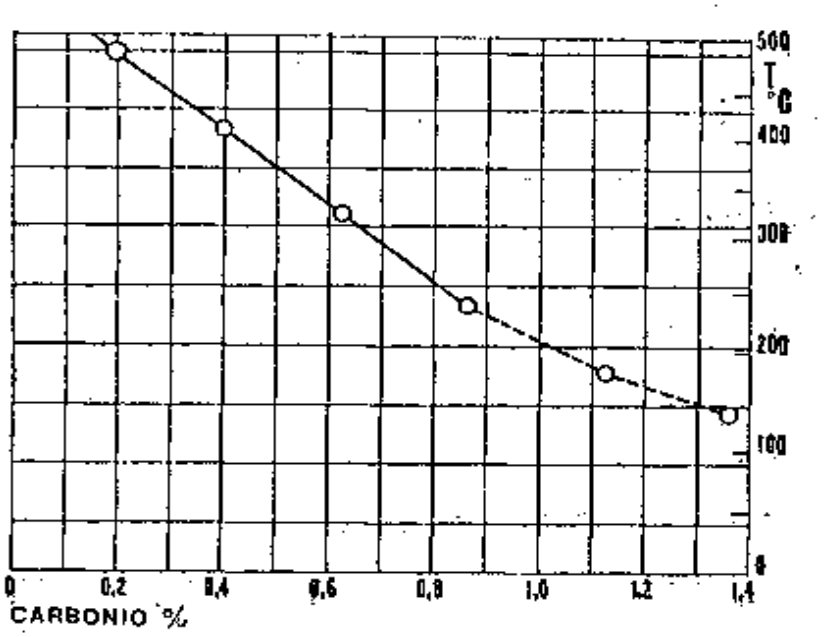


Fig. 4 : Influenza del tenore di carbonio sul punto M_s

Il punto M va considerato come l'inizio della trasformazione dell'austenite in martensite. Difatti con l'ulteriore abbassamento della temperatura altra austenite si trasforma in martensite. Il punto M va quindi rinominato M_s in quanto segna l'inizio dell'intervallo in cui l'austenite si trasforma in martensite. La temperatura a cui la trasformazione è ultimata si indica con M_f. L'intervallo $M_s - M_f$ è variabile e caratteristico per la maggior parte degli acciai.
Un acciaio temprato sarà costituito dunque prevalentemente da martensite, ma resteranno presenti anche tracce più o meno importanti di austenite definita ritenuta, che per fenomeni di inerzia, non si è trasformata con la tempra.
Se la martensite α o tetragonale si riscalda a basse temperature (150°-200°), il suo stato tensionale si attenua, si ottiene la cosiddetta martensite k o cubica, o martensite rinvenuta o invecchiata di durezza leggermente inferiore. Riscaldando a temperature un po' più alte, ha inizio la decomposizione della martensite in un miscuglio sub-microscopico di ferrite e cementite che, col crescere della temperatura, assume definitivamente l'aspetto della sorbite.
Quest'ultima, dapprima assai fine, tende a divenire più grossolana per le temperature di rinvenimento più alte, prossime alla linea PSK del diagramma ferro-carbonio.
Durante questo riscaldamento, l'austenite rimasta indecomposta nella tempra (austenite ritenuta), può trasformarsi (verso 200°-300°) in un aggregato molto fine di ferrite e cementite, più duro dell'austenite. In questi casi, un rinvenimento alle basse temperature, può provocare un leggero innalzamento della durezza. La fig.5 indica le variazioni strutturali che si manifestano in un acciaio eutettoide per diverse velocità di raffreddamento e per successivo riscaldamento.

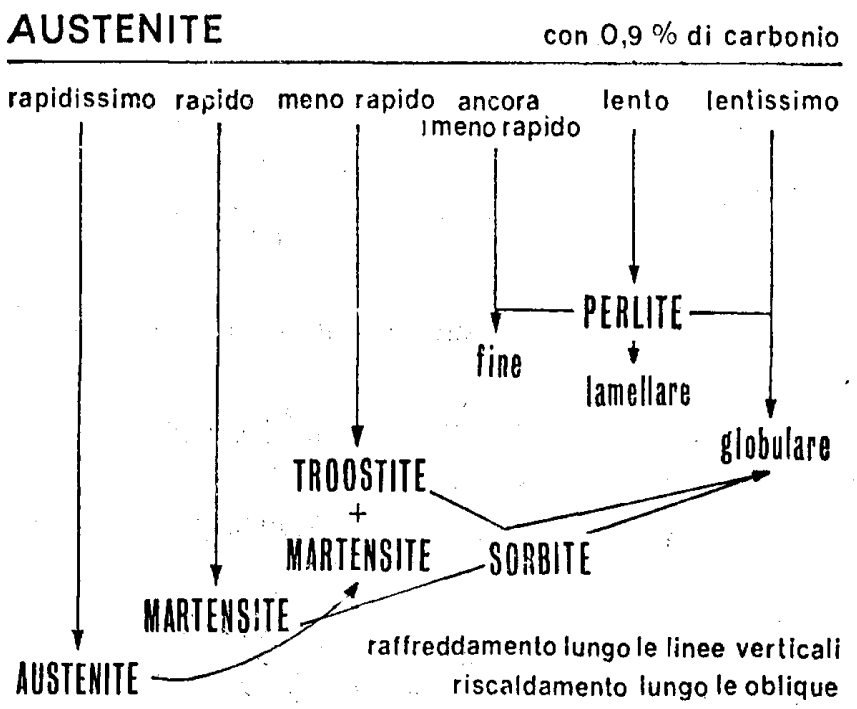


Fig .5 : Schema delle variazioni strutturali che accompagnano il raffreddamento e il rinvenimento di un acciaio eutettoide

CAPITOLO 2

TRATTAMENTI TERMICI CLASSICI

2.1 Ricottura

Lo scopo della ricottura è quello di addolcire l'acciaio per renderlo atto alle lavorazioni meccaniche-plastiche, di eliminare le tensioni residue e di eliminare gli effetti di una deformazione plastica, di una saldatura o di un trattamenti termico precedente. Una velocità di raffreddamento dell'ordine di 5°-10° al minuti, è sufficientemente lenta per gli acciai al carbonio, ma non lo è per gli acciai legati. Per ottenere con questi acciai le strutture perlitiche è necessario raffreddare con velocità assai minore, per esempio dell'ordine di 20°-50° all'ora. Quanto più l'acciaio è legato e tanto minore è la velocità con cui occorre raffreddare per arrivare alla separazione di quei costituenti di equilibrio o, di riposo (ferrite, cementite, perlite) che sono propri del trattamento termico denominato di ricottura.

La ricottura completa, o come viene genericamente chiamata ricottura, consiste pertanto in un riscaldamento al di sopra dell'intervallo critico (superiore di 25°-50° ad A_{c3}); nella permanenza a tale temperatura per un tempo sufficiente a determinare in tutta la massa l'equilibrio termico strutturale (generalmente un'ora ogni 40-50 mm di spessore del pezzo o della carica); nel successivo raffreddamento lento in forno fino a una temperatura tale per cui sia cessata ogni trasformazione al raffreddamento, con formazione dei costituenti perlite, ferrite, cementite o carburi. Ciò si verifica sino a circa 600°-650° per gli acciai al carbonio o debolmente legati, ma per taluni acciai di ricchi di cromo, nichel e molibdeno, è necessario scendere col raffreddamento lento in forno fino a 350° ed anche meno, se si vuole ottenere struttura perlitica e quindi l'addolcimento massimo. Il raffreddamento ulteriore da circa 600° o, rispettivamente, da 350° fino alla temperatura ambiente può essere accelerato (per es. all'aria).

Con la ricottura completa si perviene alla struttura perlitica qualunque sia la struttura di partenza del materiale. Prendendo ad esempio un acciaio semplice con 0,25% di carbonio, per esso sia che si parta inizialmente da una struttura incrudita (grani deformati per lavorazione a freddo), o grezza di fusione e quindi grossolana e surriscaldata, o temprata, o bonificata (temprata e rinvenuta), o globulizzata, è sempre possibile pervenire alla struttura finale di equilibrio ferrite-perlite mediante la ricottura completa. Questo trattamento opera perciò un vero e proprio annullamento di tutti gli stati strutturali precedenti, favorevoli o sfavorevoli, del materiale e lo riconduce ad uno stato unico, generalmente caratterizzato da una notevole duttilità e dolcezza e da una buona lavorabilità a freddo.

Se il riscaldamento in campo austenitico si effettua ad una temperatura di soli 30°-40° superiore ad A_{c3} l'acciaio assume una corretta dimensione del grano, in relazione alla sua natura;

ma se l'austenizzazione viene fatta a temperature più elevate (per es. 100°-120°) di quella normale, il grano austenitico risulterà ingrossato per surriscaldamento, ed il grano ferritico-perlitico che ne deriverà con il raffreddamento lento risulterà anche esso alquanto ingrossato.
A queste microstrutture si accompagnano evidenti macrostrutture grossolane e fratture cristalline, caratteristiche appunto dei materiali surriscaldati. Un acciaio a grano surriscaldato, risulta a parità di resistenza, più fragile di un acciaio a grano normale.
La ricottura ha fondamentalmente lo scopo di portare al massimo grado di addolcimento l'acciaio da impiegare, al fine di agevolarne la lavorabilità alle macchine utensili.
Le ditte fornitrici di acciai speciali danno sui lori listini per gli acciai ricotti un massimo di durezza o di resistenza. L'acciaio viene cioè fornito ricotto alla resistenza indicata o ad una resistenza inferiore allo scopo appunto di assicurarne una conveniente lavorabilità.
Le altre caratteristiche meccaniche degli acciai ricotti non vengono indicate, allo scopo di non indurre utilizzatori e progettisti ad impiegare acciai speciali allo stato ricotto.
Sarebbe infatti questo un grave errore tecnico ed economico, poiché solo col trattamento termico, scrupolosamente e razionalmente eseguito, le caratteristiche meccaniche degli acciai legati assumono nel loro complesso quegli alti valori per i quali vien fatto ad essi ricorso e gli elementi speciali (nichel, cromo, molibdeno, vanadio, ecc..) vengono valorizzati al massimo grado.
La ricottura completa viene talvolta sostituita da cicli termici analoghi ma eseguiti a temperatura più bassa. Questi sottocasi della ricottura sono principalmente due:
la ricottura di lavorabilità conosciuta anche col termine ricottura industriale e la ricottura di coalescenza.
La ricottura industriale consiste nel riscaldamento a temperatura inferiore ad A_{c1} (generalmente 650°-700°), cui segue un raffreddamento lento (per lo più in forno). É un trattamento di omogeneizzazione delle caratteristiche meccaniche, di eliminazione delle tensioni e provoca un considerevole abbassamento della durezza. Tutto ciò conferisce una buona lavorabilità al materiale. É sempre un trattamento di transizione che sarà poi seguito, a lavorazione meccanica ultimata, generalmente da una bonifica, o da cementazione e tempra. La microstruttura è profondamente modificata da questo trattamento, le aree perlitiche proprie della ricottura tendono a disperdersi, in particolare è la cementite della perlite che si frantuma e coagula in ammassi più o meno tondeggianti, onde essa prende il nome di cementite sferoidale o globulare.
Se il tempo di ricottura è molto prolungato o se la temperatura viene fatta oscillare a più riprese poco al di sopra e poco al di sotto di A_1 (temperatura alla quale, durante il raffreddamento, l'austenite divenuta eutettoidica si trasforma in perlite, viceversa durante il riscaldamento è la temperatura alla quale la perlite si trasforma in austenite eutettoidica il valore è di 723°) per esempio di 20°-30°, la cementite sferoidale assume un aspetto sempre più netto, distinto ed uniformemente distribuito.

Al ciclo termico che la origina si dà il nome di ricottura di coalescenza o di globulizzazione, od anche, per il suo ciclo di esecuzione, di ricottura pendolare. A questo trattamento generalmente corrisponde la massima lavorabilità all'utensile e allo stampaggio a freddo. È il tipico trattamento degli acciai che debbono essere lavorati alle macchine automatiche, infatti la matrice ferritica, interrotta dai globuli di cementite assume una assai agevole gradi di lavorabilità, caratterizzato da una frantumazione del truciolo.

2.2 Normalizzazione

Questo trattamento è in pratica analogo alla ricottura completa e ne differisce solo per la temperatura di austenitizzazione, leggermente più elevata, nonché per la velocità di raffreddamento, che risulta un po' più rapida.

La normalizzazione è possibile solo nel caso di acciai che presentano i punti critici, in genere quelli ipoeutettoidici: in questo caso il passaggio attraverso l'intervallo di trasformazione effettuato con velocità un po' più elevata di quella della ricottura, produce nella lega una struttura che non è di perfetto equilibrio, essendo spostata maggiormente verso l'eutettoide; in altre parole le fasi che si formano, pur essendo uguali sotto l'aspetto qualitativo a quelle ottenibili per ricottura, assumono proporzioni leggermente diverse, di poco sbilanciate a favore dell'eutettoide. Naturalmente si tratta di una perlite più fine di quella ottenibile con la ricottura (figura 6)

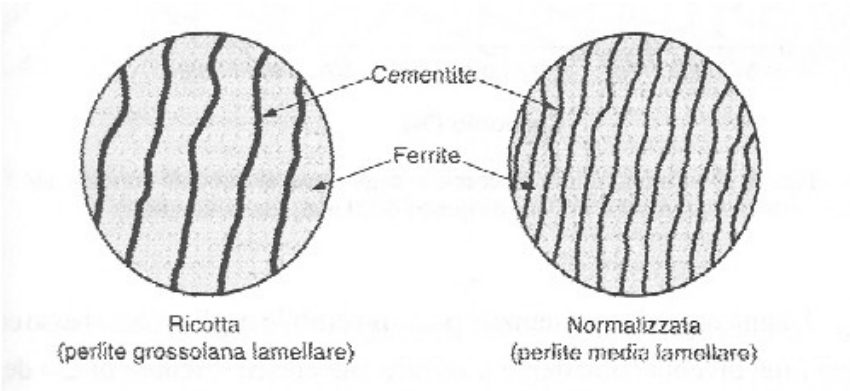


Fig. 6 : Rappresentazione schematica della perlite dopo ricottura e dopo normalizzazione

Inoltre con tale trattamento si ottiene anche una grana di dimensioni più piccole, con conseguente miglioramento complessivo delle caratteristiche meccaniche di resistenza e spostamento verso sinistra dell'intervallo di transizione duttile/fragile, il che si traduce in un aumento della resilienza (figura 7).

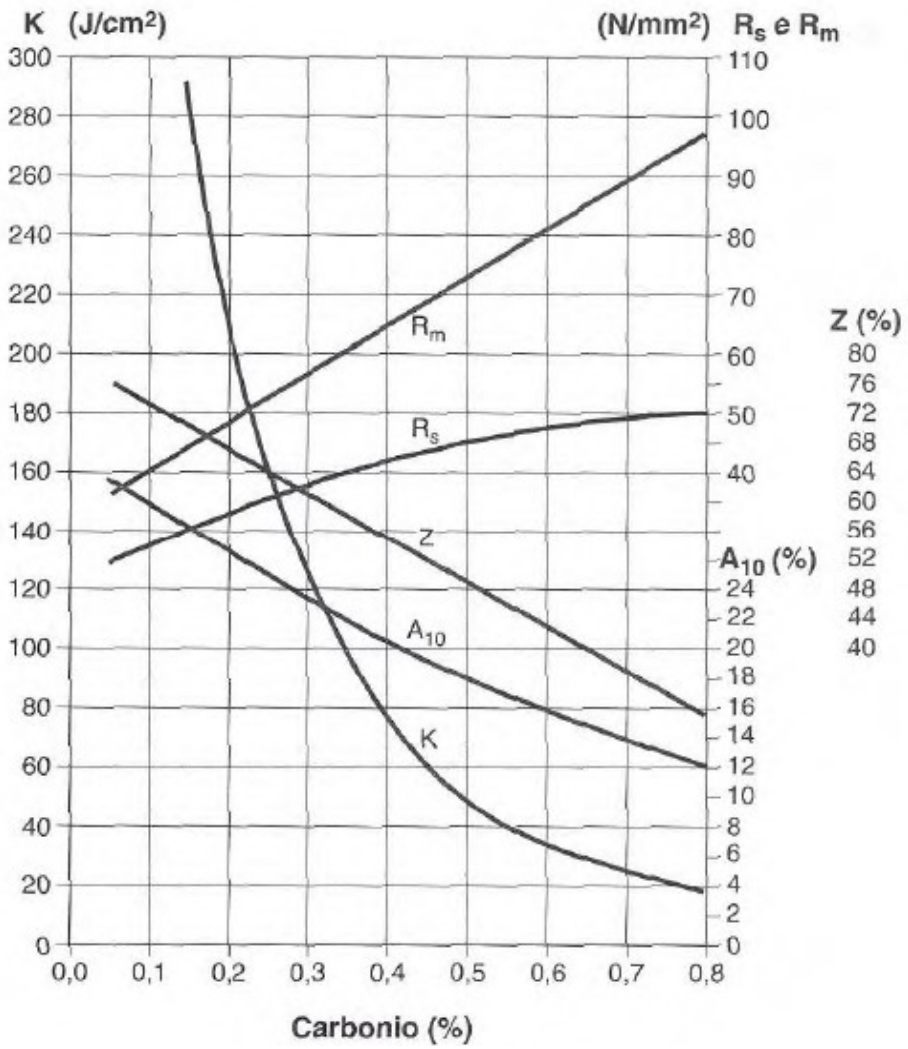


Fig. 7 : Caratteristiche meccaniche degli acciai al carbonio normalizzati

L'aumento della resistenza è poco avvertibile negli acciai a basso carbonio non legati, ma diventa consistente a misura che cresce il tenore di C e degli elementi leganti, in quanto aumenta il sottoraffreddamento dell'austenite: ad es. negli acciai con carbonio di 0.20%, 0.45% e 0.80%, la durezza HB allo stato ricotto vale rispettivamente 120, 160 e 180, mentre allo stato normalizzato essa diventa pari a 130, 190 e 240 HB. Ne consegue che la normalizzazione può risultare alternativa alla ricottura profonda per acciai poco resistenti, ma non per acciai con elevato C ed elementi leganti.

Quest'affermazione può essere portata alle estreme conseguenze: infatti per alcuni acciai (definiti autotempranti*)* il raffreddamento in aria può addirittura superare la velocità critica di tempra; in questo caso però non si può parlare più di normalizzazione*,* bensì di vera e propria tempra in aria. Altro vantaggio di questo trattamento è una sensibile attenuazione della *fibratura* (o struttura a bande)*,* nonché la formazione di una struttura più uniforme di quella

ottenibile con la ricottura: infatti il raffreddamento non troppo lento impedisce la formazione delle fasi in larghe isole di differente grandezza, ma si ha uno spezzettamento ugualmente minuto dei costituenti; in tal modo si attenuano gli effetti provocati dalla diversità di caratteristiche delle fasi e dei costituenti che compongono la lega. Ne consegue anche una maggiore uniformità delle caratteristiche meccaniche.

Alcuni esempi sull'utilità di questo importantissimo trattamento termico:

1) la normalizzazione è indispensabile per rigenerare la grana cristallina surriscaldata o "a bande", affinandola e rendendola uniforme, su pezzi stampati o fucinati oppure finiti a temperature diverse, ovvero raffreddati in condizioni differenti;

2) la normalizzazione dovrebbe sempre essere eseguita sui getti di acciai al carbonio o basso legati (Figura 8) e spesso anche i lingotti grezzi di colata, che abbiano subito o meno la ricottura di omogeneizzazione, per affinare la grossolana struttura primaria, per uniformare la durezza nei diversi spessori, per attenuare o eliminare le tensioni interne;

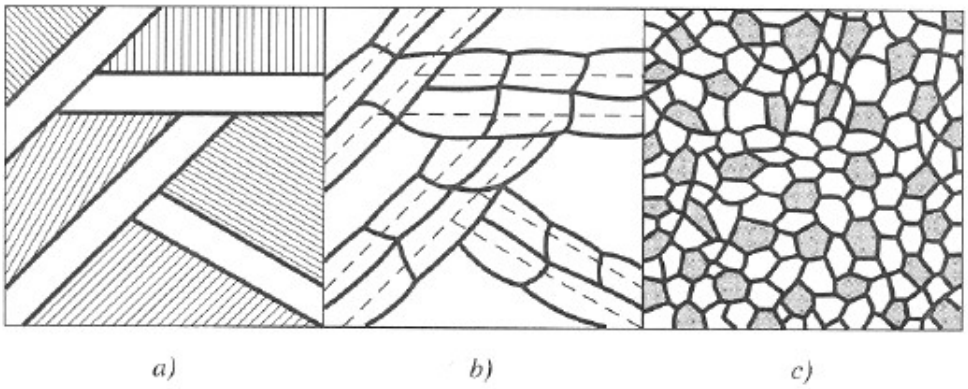


Fig. 8 : Rappresentazione schematica dell'affinamento della grana con la normalizzazione: a) allo stato grezzo di colata; b) dopo austenitizazzione; c) dopo normalizzazione.

3) come la ricottura completa, la normalizzazione è utile quando si vogliono annullare gli effetti della tempra e dell'incrudimento o di qualsiasi altro trattamento termico o meccanico;

4) poiché la normalizzazione affina la grana cristallina, essa costituisce sempre un ottimo trattamento di preparazione a trattamenti termici successivi, come la tempra e la cementazione.

Il ciclo termico della normalizzazione è sostanzialmente simile a quello della ricottura: riscaldamento a $T = A_{c3} + 50°\text{-}70°C$, permanenza a questa temperatura per 10-20 minuti e raffreddamento in aria calma; a differenza della ricottura completa, in cui la velocità di raffreddamento risulta al massimo di qualche grado al minuto, nella normalizzazione essa può superare i 100°C/minuto.

In alcuni casi, ad esempio per acciai da utilizzare alle basse temperature, è consigliabile una doppia normalizzazione: un primo trattamento a partire da una temperatura di 50°-100°C

superiore a quella ordinaria (per realizzare una più completa dissoluzione dei costituenti strutturali, nonché attenuare le microsegregazioni), e un secondo trattamento da una T prossima al limite inferiore dell'intervallo, cioè A_{c3} + 30°- 50°C, onde ottenere il migliore affinamento della grana cristallina, a cui corrisponde il massimo spostamento verso sinistra dell'intervallo di transizione.

2.3 Bonifica

Il trattamento di bonifica risulta costituito da due distinte operazioni: tempra e rinvenimento.

2.3.1 Tempra

La tempra consiste nel:

- riscaldare l'acciaio sopra il punto critico A_{c3};
- mantenerlo a tale temperatura un tempo sufficiente ad assicurare in tutte le parti del pezzo struttura austenitica;
- raffreddarlo con velocità superiore a VS (velocità critica superiore di raffreddamento), in modo da fargli acquistare a temperatura ambiente la struttura martensitica, caratterizzata da grande durezza e fragilità.

Due sono quindi le condizioni essenziali perché un acciaio possa assumere una struttura integralmente martensitica:

- la prima che la temperatura e la durata del mantenimento sopra A_{c3} siano tali che la struttura di partenza divenga completamente austenitica;
- la seconda che le trasformazioni inizino e terminino a basse temperature.

Per evitare fenomeni di surriscaldamento, che provocano l'ingrossamento del grano, la temperatura alla quale deve essere portato l'acciaio prima di essere temprato, denominata brevemente "temperatura di tempra", deve essere di una cinquantina di gradi sopra A_{c3} e non di più. È perciò necessario conoscere con esattezza la temperatura del punto A_{c3}, temperatura che varia col tenore di carbonio e degli altri elementi di lega dell'acciaio.

Anche per gli acciai ipereutettoidi la temperatura di tempra viene mantenuta solo di circa 50° sopra A_{c3}= A_{c1} rinunciando a far passare in soluzione il carbonio della cementite secondaria; questo perché, oltre ad essere la cementite un composto già molto duro, il punto A_{cm} si avvicina rapidamente alla linea del solidus (coincidendo con essa per un acciaio con circa 2% di C), ed in queste condizioni si avrebbero fenomeni di surriscaldamento, e per i più elevati tenori di carbonio basterebbe anzi una piccola sregolazione della temperatura per produrre la parziale fusione dell'acciaio al contorno dei grani, rovinandolo irrimediabilmente (acciaio bruciato).

Il rapido raffreddamento necessario alla tempra dell'acciaio si ottiene immergendo il pezzo in un mezzo temprante che può essere acqua, soluzioni saline, olio, metalli fusi, aria soffiata o semplicemente aria.

In questo ultimo caso il trattamento si identifica nella sua esecuzione con la normalizzazione, e l'acciaio che contiene determinate percentuali di elementi in lega si dice autotemprante.
La drasticità dei vari mezzi tempranti dipende dal loro calore latente di vaporizzazione, dal calore specifico, dalla conducibilità termica, dalla viscosità, dalla temperatura. Nella tabella schematica di (fig. 9) sono riportate le velocità di raffreddamento per i vari mezzi tempranti, posta uguale ad uno quella dell'acqua.

Mezzo di tempra	*Velocità di raffreddamento (acqua = 1)*
Acqua a 20°	1,00
Acqua a 40°	0,77
Acqua a 60°	0,46
Acqua a 80°	0,20
Acqua a 90°	0,06
Soluzione di NaCl 6% a 20°	1,16
Soluzione di NaOH 5% a 20°	1,19
Alcool etilico a 20°	0,12
Oli vegetali a 20°	0,20 - 0,42
Oli minerali a 20°	0.15 – 0.35
Oli animali a 20°	0.20 – 0.45

Fig. 9 : Valutazione approssimata della velocità di raffreddamento per i vari mezzi tempranti

La velocità di raffreddamento, usando come mezzo temprante l'acqua, varia con la temperatura del pezzo (fig. 10), perché varia il meccanismo con cui il calore si trasmette. A temperatura elevata l'acqua evaporando forma una guaina di vapore attorno al pezzo e il calore viene trasmesso per conduzione e irraggiamento; abbassandosi la temperatura la guaina di vapore si rompe, l'acqua viene in contatto del pezzo ed evapora realizzando un raffreddamento molto energico fino a che, raggiunti i 100°, la trasmissione del calore diventa molto piccola effettuandosi essenzialmente per convezione.

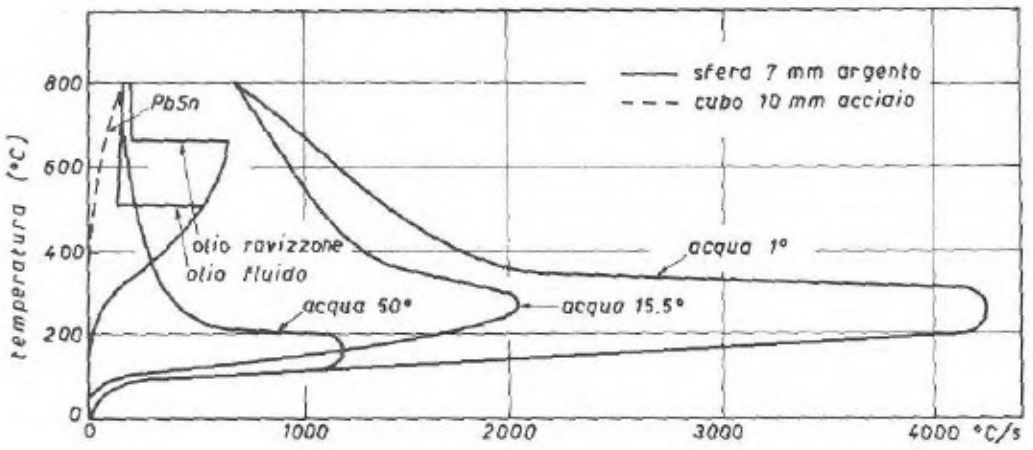


Fig. 10 : Andamento della velocità di raffreddamento dei pezzi in diversi mezzi tempranti

Un fenomeno analogo, ma meno marcato, presenta anche l'olio (fig. 10), mentre con bagni di metalli fusi (fig. 10), la velocità di raffreddamento diminuisce gradualmente col diminuire della temperatura del pezzo.

La tempra in acqua si usa per gli acciai comuni al carbonio, che per la loro piccola isteresi hanno un valore molto elevato di Vs, mentre per gli acciai con forti isteresi si usa la tempra in olio, che diminuisce il pericolo di cricche di tempra dovute alle tensioni interne che si stabiliscono nel pezzo. In altre parole il mezzo di tempra è condizionato dalla attitudine alla tempra del materiale; questa attitudine è caratterizzata principalmente dalla temprabilità o penetrazione di tempra che è rappresentata dalle variazioni di durezza dalla superficie al cuore dei pezzi ed è influenzata dalla quantità di carbonio e di elementi di lega.

Il trattamento di tempra sopra definito è una operazione drastica che induce nel materiale tensioni anche rilevanti che possono portare a deformazioni o rotture dei pezzi. Per gli acciai da bonifica, il successivo rinvenimento (specie se eseguito subito dopo quello di tempra) può ridurre il pericolo a cui si è accennato, mentre per gli acciai che vengono posti in esercizio con struttura martensitica, come ad esempio quelli da cementazione, le tensioni di tempra e le deformazioni sono un problema di tutt'altro che trascurabile importanza. Questi fenomeni sono collegati al fatto che raffreddando un pezzo di acciaio di una certa massa con velocità superiore a quella critica è evidente che la parte esterna ad immediato contatto col mezzo di tempra sarà la prima ad attraversare l'orizzontale Ms (temperatura alla quale durante il raffreddamento l'austenite rimasta inizia a trasformarsi in martensite), mentre il cuore del pezzo raggiungerà la temperatura Ms dopo un certo tempo (fig. 11). Poiché la trasformazione austenite → martensite avviene con aumento di volume, l'espansione della zona interna è ostacolata dallo strato superficiale già martensitico e induce quindi nel materiale quello stato di tensioni che può provocare gli inconvenienti descritti.

Per ovviare a ciò è stato messo a punto un particolare processo di tempra detto di tempra differita martensitica (o tempra scalare o tempra in due tempi o martempering) (curva marcata in fig. 11) ad una temperatura poco superiore a Ms, per una durata tale da far sì che l'austenite non subisca durante tale interruzione modificazioni apprezzabili e nel contempo sia raggiunto l'equilibrio termico del pezzo. Si procede poi ad un raffreddamento fino a temperatura ambiente secondo determinate condizioni, affinché la formazione di martensite sia pressoché totale. Per determinate applicazioni può essere preferibile, anziché avere delle strutture martensitiche, che il costituente finale sia principalmente la bainite.

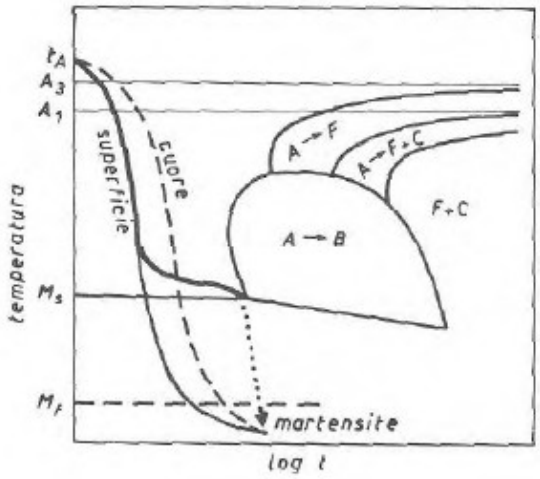


Fig. 11 : Schematizzazione delle traiettorie di raffreddamento in superficie ed al cuore dei pezzi e di quella tempra differita martensitica (martempering)

Si ha così un ciclo termico di tempre bainitiche comprendente successivamente:
- un riscaldo di austenitizzazione;
- un raffreddamento sufficientemente rapido per evitare un inizio di trasformazione nel campo perlitico;
- l'attraversamento del campo bainitico (zona di temperature superiori alla temperatura Ms di inizio della formazione della martensite) secondo una delle seguenti due varianti:

a) un rallentamento del raffreddamento fino a quando la trasformazione intermedia è sufficientemente progredita, quindi un raffreddamento qualsiasi fino alla temperatura ambiente (figura 12a). Seguendo questa procedura si ottiene una struttura costituita da bainite e da martensite;

b) una permanenza a temperatura costante, poi, quando la trasformazione si è ultimata, un raffreddamento qualsiasi fino a temperatura ambiente (figura 12b). La struttura finale risulta in questo caso completamente bainitica (trattamento detto anche austempering).

La variante a) è generalmente seguita da un rinvenimento mentre la variante b) è utilizzata quando non è previsto tale trattamento.

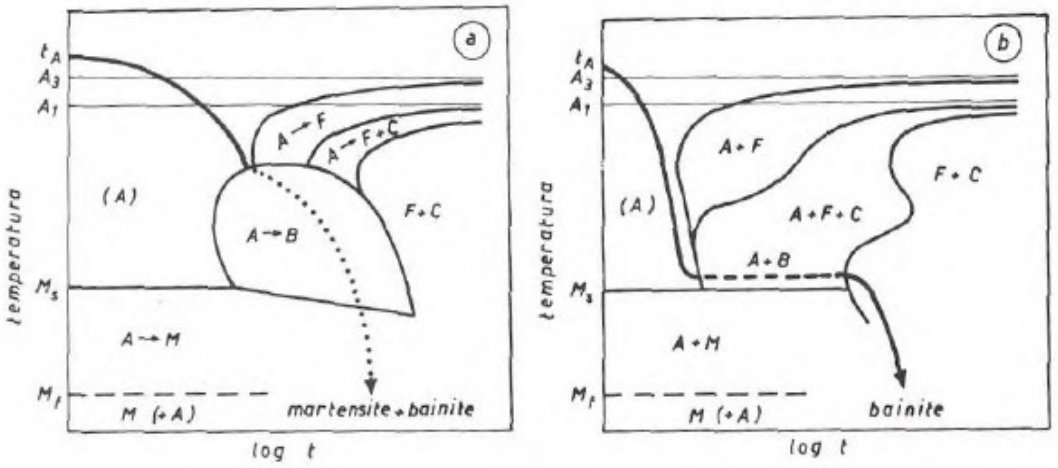


Fig. 12 : Andamenti delle traiettorie di raffreddamento di tempre bainitiche ottenute: a) con raffreddamento continuo; b) con mantenimento isotermo (austempering)

2.3.2 Rinvenimento

Il rinvenimento è un trattamento termico effettuato su un prodotto allo stato temprato al fine di provocare modificazioni che gli conferiscano le caratteristiche di impiego volute. In generale serve a distruggere l'eccessiva durezza e fragilità acquisita dell'acciaio con la tempra, nonché lo stato di tensione del materiale dovuto al brusco raffreddamento.

Il ciclo termico comprende:

- un riscaldamento fino ad una temperatura determinata, sempre inferiore ad A_{c1} (temperatura alla quale, durante un riscaldamento veloce, la perlite si trasforma in austenite eutettoidica);
- una permanenza per un tempo sufficiente;
- un raffreddamento fino a temperatura ambiente eventualmente in un mezzo appropriato o secondo una legge fissata.

Con tale trattamento si permette all'acciaio che si trova in uno stato di equilibrio instabile di modificare la sua struttura nel senso di avvicinarsi a quella di equilibrio di tanto quanto è consentito dalla temperatura di rinvenimento.

In generale, il rinvenimento si traduce in una diminuzione di durezza che porta ad un miglioramento delle caratteristiche di duttilità.

Il raffreddamento dell'acciaio rinvenuto può essere fatto all'aria o, per rapidità, immergendolo in acqua quando la temperatura di rinvenimento è inferiore a 500°C. Per temperature superiori è bene immergere il pezzo in acqua qualora si debbano evitare fenomeni di fragilità di rinvenimento.

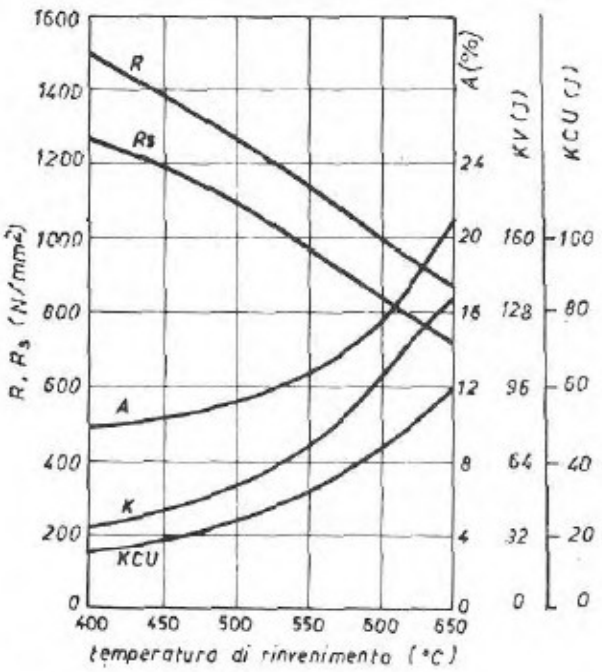


Fig. 13 : Caratteristiche meccaniche medie dell'acciaio 39NiCrMo3 in funzione della temperatura di rinvenimento (tempra da 850°C in olio e rinvenimento per 2 ore)

Nella figura 13 sono illustrate le variazioni delle caratteristiche meccaniche di un acciaio da bonifica al variare della temperatura di rinvenimento.
La durata del rinvenimento agisce come indicato nella figura 14, in cui sono riportate curve per le diverse temperature: passato un certo tempo, tanto minore quanto maggiore è la temperatura, le caratteristiche meccaniche dell'acciaio non sono più modificate da un ulteriore mantenimento a questa temperatura, perché più rapidamente si raggiunge una struttura stabile.

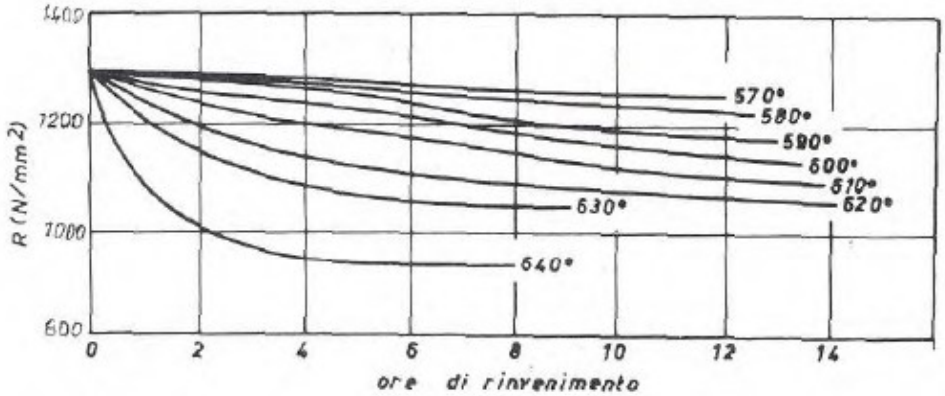


Fig. 14 : Influenza della durata del rinvenimento sul carico di rottura di un acciaio

Le due variabili operative temperatura e durata del rinvenimento, che influiscono in modo concomitante sulle caratteristiche meccaniche, possono essere conglobate in un unico parametro, definito come

$$P = T\,(k + \log t)$$

dove *P* è il parametro di rinvenimento, *T* è la temperatura assoluta (espressa in Kelvin) del trattamento, *k* è una costante, che per gli acciai assume il valore 20, t è la durata (espressa in ore). In tal modo un'unica curva (ad esempio durezza-parametro di rinvenimento) è in grado di rappresentare l'andamento di una determinata caratteristica meccanica al variare delle condizioni di rinvenimento (figura 15 e figura 16).

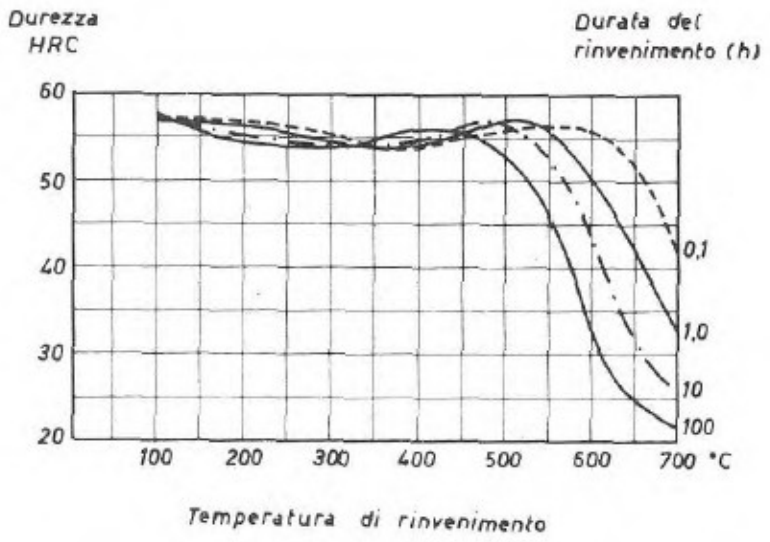


Fig. 15 : Curve di rinvenimento caratterizzate da diversa durata del trattamento relative all'acciaio X40CrMoV511KU

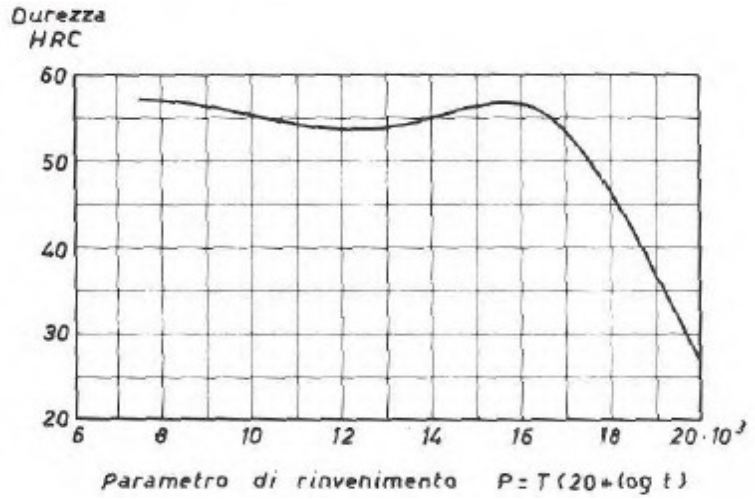


Fig. 16 : Curva durezza-parametro di rinvenimento per l'acciaio X40CrMoV511KU

La bonifica che è l'insieme delle operazioni di tempra e di rinvenimento a temperatura elevata, viene eseguita allo scopo di ottenere il materiale con una struttura a grano fine e con adatte caratteristiche, nelle condizioni richieste per il suo impiego.
Quando il rinvenimento viene fatto riscaldando ad una temperatura notevolmente al di sotto di A_{c1} (talvolta sono sufficienti riscaldamenti a 150°-180 °C), il trattamento prende il nome di distensione. In tal caso si riesce a ridurre le tensioni interne del materiale senza tuttavia degradare le caratteristiche di durezza.

CAPITOLO 3

TRATTAMENTI TERMICO DI CEMENTAZIONE

3.1 Introduzione

I trattamenti termici classici di ricottura, normalizzazione, tempra e rinvenimento esercitano effetti tanto più vistosi sulle caratteristiche degli acciai quanto più alto è il tenore di carbonio. È noto infatti che gli acciai cosiddetti dolci, contenenti cioè non più di 0,10-0,12% di carbonio, non possono indurire che assai poco con la tempra o addolcire in misura ben poco rilevante con una ricottura. Questi stessi trattamenti sugli acciai semiduri (con 0,30-0,40% di carbonio) e ancor di più sugli acciai duri (0,60-0,70% di carbonio) producono effetti ben più importanti. Di conseguenza gli acciai dolci impiegati come tali, non vengono generalmente posti in opera trattati, salvo casi speciali, a meno che non si debba ripristinare la struttura normale, alterata o distrutta per anomalie di lavorazione, surriscaldamento, incrudimento.
Vastissime applicazioni nella meccanica trovano però gli acciai dolci allo stato cementato, cioè dopo quel particolare trattamento chimico-termico detto appunto di cementazione a cui vengono sottoposti gli organi di una macchina quando devono coniugare una grande durezza superficiale ad una notevole tenacità, come ingranaggi, alberi del cambio, camme, ecc. Il caso degli ingranaggi per l'appunto è tipico. I denti sono soggetti ad un fortissimo lavoro di usura superficiale,qui l'acciaio dovrà essere assai duro, ma se questa durezza venisse estesa a tutto il corpo del dente, questi potrebbe spezzarsi con facilità, per es sotto l'azione di un urto. É quindi indispensabile fabbricare l'ingranaggio con un acciaio a basso tenore di carbonio, di conseguenza tenace e resistente agli urti, che verrà indurito in superficie con la cementazione per una profondità conveniente, ad esempio di un 1 mm, o più o meno, a seconda delle dimensioni del dente stesso. Il pezzo cementato viene successivamente temprato esaltando in questo modo gli effetti della cementazione. In superficie si avrà la struttura e la durezza propria degli acciai con circa 1% di carbonio temprati, mentre al cuore si avrà un basso tenore di

carbonio. Di conseguenza si avranno tenacità e duttilità non disgiunte, specie nel caso degli acciai legati, da una considerevole resistenza.
Gli acciai da cementazione sono dunque caratterizzati da un basso tenore di carbonio, di norma non superiore a 0,15-0,20% C, ma più spesso attorno a 0,10-0,15% C. Ciò li distingue nettamente dagli acciai da bonifica che hanno un tenore di carbonio più elevato compreso tra 0, 25-0, 60% C.

3.2 Cementazione

Il termine cementazione è d'uso generale e si riferisce alla diffusione, normalmente per una profondità limitata in un pezzo d'acciaio semplice o legato, generalmente a basso tenore di carbonio, di taluni elementi, effettuata ad alta temperatura e per un tempo determinato, allo scopo di ottenere strati superficiali dotati di proprietà particolari.
Per effettuare la cementazione, il pezzo viene posto in contatto, a temperatura opportuna, con sostanze solide, liquide o gassose capaci di cedere l'elemento o gli elementi che si desidera far diffondere nel pezzo stesso. La cementazione dell'acciaio viene eseguita nella grande maggioranza dei casi con carbonio allo scopo di ottenere superfici dure, ma si possono introdurre anche altri elementi con lo stesso fine quali azoto, realizzando la nitrurazione, oppure contemporaneamente carbonio ed azoto, in questo caso si parla di carbonitrurazione. Nell'acciaio possiamo introdurre in superficie anche elementi speciali per esempio l'alluminio (calorizzazione) allo scopo di avere uno strato superficiale resistente all'ossidazione a caldo, oppure cromo (cromizzazione) per ottenere in superficie resistenza all'ossidazione a caldo ed alla corrosione. La cementazione si compie prevalentemente ad opera del carbonio.
Viene effettuata portando i pezzi a temperatura generalmente superiore ad A_3 a contatto con sostanze capaci di cedere carbonio o cementi siderurgici, i quali possono essere solidi, liquidi o gassosi.

3.2.1 Cementazione con cementi solidi

I cementi solidi sono costituiti essenzialmente da carbone e da agenti acceleranti, carbonati alcalini e alcalino-terrosi, che attivano e regolano lo svolgimento di ossido di carbonio che è l'agente fondamentale della cementazione. Un buon accelerante è il carbonato di bario ($BaCO_3$) che, durante il riscaldamento, a partire da una certa temperatura si dissocia nell'ossido corrispondente e in anidride carbonica secondo la reazione:

1) $$\underset{\text{carbonato di bario}}{BaCO_3} \rightarrow \underset{\text{ossido di bario}}{BaO} + \underset{\text{anidride carbonica}}{CO_2}$$

L'anidride carbonica reagisce coll'eccesso di carbone presente formando ossido di carbonio:

2) $$\underset{\text{anidride carbonica}}{CO_2} + \underset{\text{carbonio}}{C} \rightarrow \underset{\text{ossido di carbonio}}{2CO}$$

L'ossido di carbonio decomponendosi a contatto con il ferro rovente secondo la reazione:

3) $$\underset{\text{ossido di carbonio}}{2CO} + \underset{\text{ferro}}{3Fe} \rightarrow \underset{\text{carburo di ferro}}{Fe_3C} + \underset{\text{anidride carbonica}}{CO_2}$$

forma carburo di ferro (cementite) che si scioglie e diffonde progressivamente nel ferro γ e nuova anidride carbonica che rientra in ciclo secondo la reazione 2).
Altri acceleranti in uso sono il carbonato di sodio (Na_2CO_3) e il carbonato di calcio ($CaCO_3$), ad azione più brusca il primo, più blanda il secondo.
L'ossido metallico che deriva dalla dissociazione del carbonato può esercitare una specifica azione catalitica ed influire in modo particolare sull'andamento della cementazione sia per quanto riguarda la velocità con cui questa si compie, sia per quanto riflette la distribuzione del carbonio nella zona cementata. È intuitivo che questa distribuzione dovrà essere la più graduale possibile onde assicurare la migliore tenacità ed aderenza del bordo cementato al cuore del pezzo. Negli strati esterni più carburati di un pezzo ben cementato, il carbonio deve avere di norma una concentrazione assai prossima all'eutettoide. Pertanto la microstruttura di un pezzo correttamente cementato e raffreddato lentamente sarà perlitica con tracce di cementite nella cosiddetta zona eutettoide, perlitica-ferritica nella zona di raccordo fra il bordo eutettoide e il cuore non cementato. Una zona esterna nettamente ipereutettoide, cioè con considerevoli quantità di cementite libera non è desiderabile, perché potrebbe mostrarsi eccessivamente fragile con pericoli di sfaldamenti e rotture; mentre un leggero eccesso di carbonio al bordo rispetto all'eutettoide può riuscire utile ai fini di un aumento di durezza e della resistenza all'usura. Si deve comunque evitare di ricorrere a cementi ad azione troppo energica, cioè ipercarburanti, anche perché difficilmente le cementazioni sovracarburate al bordo si presentano ben graduate. I cementi siderurgici per questo tipo di cementazione, detta cementazione in cassetta per distinguerla dalla cementazione in bagno di sali, possono essere sotto forma di polveri più o meno fini, di granuli più o meno grossi ed anche di paste.
I cementi granulari sono più diffusi dei cementi in polvere perché ad azione più rapida, in quanto la forma granulare consente ai gas di circolare più agevolmente e di rinnovarsi con maggior frequenza attorno ai pezzi posti nella cassetta. Un buon cemento siderurgico deve essere dotato dei seguenti requisiti: uniformità, tenore di umidità il più basso possibile, elevata conducibilità termica, elevata resistenza alla compressione.

I cementi siderurgici solidi debbono inoltre essere stabili al fuoco, cioè non debbono cadere in polvere con il riscaldamento e devono presentare un piccolo calo, devono potersi rigenerare ossia essere impiegati più volte previa l'aggiunta ogni volta di piccole quantità, per esempio 15% di cemento nuovo. Ogni tipo di cemento siderurgico ha i suoi campi di applicazione particolari: in generale le polveri e i granulari piccoli si impiegano si impiegano per mezzi minuti come dadi, ingranaggi per ruote libere, perni di catene, piccole bussole, minuterie in genere. I granulari medi e grossi, per mezzi di massa maggiore da disporre entro cassette cassette piuttosto grandi. Le cassette per cementazione, a sezione rettangolare, quadrata o rotonda a seconda dei pezzi da cementare, sono fabbricate con acciai inossidabili resistenti al calore, ad alto tenore di cromo e nichel, o con materiali bimetallici o compositi per cui l'interno della cassetta risulta costituito di ferro dolce, l'esterno, soggetto all'ossidazione a caldo, è in acciaio inossidabile resistente al calore. Nelle cassette si dispongono, a strati alternati, il composto cementate ed i pezzi da cementare. Il primo strato di cemento, sul fondo, sarà di 3 cm circa, l'ultimo, a riempimento, di 5-6 cm. Fra un piano di pezzi e l'altro, come pure fra pezzo e pezzo, dovrà esservi circa 1 cm di sostanza cementante. La cassetta una volta piena e chiusa con l'apposito coperchio, dopo averla sigillata con argilla, viene posta nel forno riscaldato a gas od elettrico a circa 900° e portata alla temperatura di cementazione. Questa è in generale compresa tra fra 880° e 930°, a seconda che si debbano cementare acciai legati oppure acciai al carbonio.
La fase di preriscaldo, durante la quale nell'interno della cassetta viene raggiunta la temperatura di cementazione, è variabile, dipendendo dalle dimensioni delle cassette e dal peso del cemento e della carica metallica. Nei limiti del possibile si devono impiegare cassette piccole e cementi granulari. Ci si accerta che nell'interno della cassetta sia stata raggiunta la temperatura di cementazione per mezzo di una provetta spia, ossia di un tondino di ferro da 5mm circa, il quale viene introdotto nella cassetta attraverso un piccolo foro praticato anteriormente e fatto penetrare fino al centro della cassetta stessa. Questa provetta si estrae periodicamente e si apprezza ad occhio il colore della parte situata verso il centro della cassetta. Quando essa ha raggiunto il colore che corrisponde alla temperatura desiderata, uniforme con l'esterno della cassetta, si può ritenere ultimato il periodo di preriscaldo e da allora si inizia il computo del tempo occorrente per effettuare la cementazione vera e propria. La profondità della cementazione varia, nella maggior parte dei casi, da pochi decimi di mm a circa 1 mm, a seconda della forma, delle dimensioni, dell'uso e delle esigenze particolari dei pezzi da cementare. La velocità con la quale la cementazione si compie varia da uno a due decimi di mm l'ora, a seconda della qualità del composto cementante in uso, dell'acciaio impiegato e della temperatura. A temperature più alte corrispondono velocità di cementazione maggiori. Generalmente non conviene superare 910°-930° per il ferro dolce, 880°-900° per gli acciai in lega di cementazione per non ingrossare eccessivamente il grano e per evitare un eccessivo logorio delle cassette e dei forni.

Quando si è ottenuta la profondità di cementazione desiderata, rilevata dalla provetta-spia che viene estratta periodicamente, temprata in acqua e spezzata ad un'estremità, l'operazione si interrompe. Di norma le cassette si estraggono dal forno e si lasciano raffreddare, chiuse, all'aria. La cementazione in cassetta è di facile esecuzione e riuscita e di uso generale. Trova applicazione sopratutto per mezzi di grossa mole, da cementare profondamente e non richiede l'impianto di mezzi di riscaldamento costosi. Presenta tuttavia anche notevoli svantaggi. In primo luogo la lunghezza del procedimento, dovuta sopratutto al notevole tempo necessario per effettuare il preriscaldo della carica che comprende, oltre ai pezzi, anche le cassette e la massa del composto cementante. Da ciò deriva un considerevole immobilizzo di mezzi, un maggior consumo di energia termica od elettrica, un maggior costo della manodopera. Inoltre la precisione dell'operazione di cementazione in cassetta lasci alquanto desiderare, infatti essendo la propagazione del calore nell'interno delle cassette notevolmente lenta, le parti periferiche raggiungeranno la temperatura di cementazione prima del centro delle cassette stesse. Di conseguenza l'uniformità dello spessore delle zone cementate è cosa assai difficile se non impossibile ad ottenersi. A questo inconveniente si può ovviare, almeno in parte, riducendo le dimensioni delle cassette, per quanto lo consentano i pezzi da cementare. Altri svantaggi della cementazione in cassetta sono dati dall'ingombro degli impianti, dal consumo e dalla manutenzione delle cassette e dei forni, dal disagevole maneggio e dall'ingombrante volume delle polveri e dei granulari, dalle operazioni, alquanto laboriose, di pulitura dei pezzi dopo la cementazione. Per questi motivi è preferibile, in molti casi, l'impiego della cementazione in bagno di sali rispetto a quella in cassetta.

3.2.2 Cementazione con cementi liquidi

Da molti anni si è constatato che i cianuri di sodio e di potassio fusi portati ad alta temperatura esercitano sul ferro un azione di indurimento superficiale. Questa azione è però limitata a pochissimi decimi di mm, dopodiché si esaurisce rapidamente. Inoltre i bagni formati esclusivamente da cianuri apportano notevoli quantità di azoto al bordo cementato, ciò è causa di fragilità ed altre anomalie. Vennero perciò successivamente studiati e messi a punto altri sali ad azione prolungata, costante nel tempo e tali da sviluppare una cementazione poco azoturante, prevalentemente carburante, simile cioè a quella ottenuta con i cementi solidi in cassetta.
I cosiddetti cementi liquidi sono prevalentemente costituiti da miscele di cloruri e cianuro di sodio. Quest'ultimo, decomponendosi secondo la reazione:

4) $$\underset{\text{cianuro di sodio}}{2NaCN} + \underset{\text{ferro}}{3Fe} \rightarrow \underset{\text{carburo di ferro}}{Fe_3C} + \underset{\text{sodiocianamide}}{Na_2CN_2}$$

determina una carburazione diretta del ferro con risultati del tutto analoghi a quelli ottenuti con la cementazione in cassetta. I cementi liquidi possono agire anche ad opera dell'azoto nascente, che pure si sviluppa dalla decomposizione dei cianuri per effetto dell'ossigeno nell'aria, secondo le reazioni:

5) $$\underset{\text{cianuro di sodio}}{2NaCN} + \underset{\text{ossigeno}}{O_2} \rightarrow \underset{\text{cianato di sodio}}{2NaCNO}$$

6) $$\underset{\text{cianato di sodio}}{2NaCNO} + \underset{\text{ossigeno}}{O_2} \rightarrow \underset{\text{carbonato di sodio}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{ossido di carbonio}}{CO} + \underset{\text{azoto}}{2N}$$

Per far si che la cementazione si svolga preferibilmente secondo la reazione 4, sia cioè prevalentemente carburante, si protegge la superficie del bagno con uno strato sottile ma continuo di carbone poco combustibile. Se invece si preferisce accentuare l'azione nitrurante del bagno, come è consigliabile fare per cementazioni superficiali, si provocano allora le reazioni 5 e 6. L'ossidazione del bagno viene favorita anche da insufflazione d'aria o dall'aggiunta di sostanze ossidanti. Anche la temperatura influisce sull'evoluzione delle reazioni 4-5-6. Generalmente la reazione 4, azione prevalentemente carburante, prevale alle alte temperature (900°-950°); le reazioni 5-6 prevalgono a temperature più basse (780°-800°). Per effettuare la cementazione in bagno, i sali vengono fatti fondere entro crogioli, preferibilmente di ferro, riscaldati in forno a nafta, a gas, o meglio elettrici sia del tipo a resistenze che ad elettrodi immersi. I pezzi, perfettamente asciutti e preriscaldati a 200°-300°, vengono immersi nel bagno, sospesi per mezzo di fili di ferro, od agganciati ad adatti supporti e sono portati alla temperatura di cementazione. Il periodo di tempo necessario per portare la carica a temperatura di cementazione è molto più breve che nel caso della cementazione in cassetta, poiché la trasmissione del calore per mezzo del sale è assai più rapida e perché la capacità termica del bagno di sali fusi è notevole. Risulta inoltre accresciuta la velocità di cementazione del bagno liquido soprattutto per effetto dell'azoto che contribuisce ad accelerare la cementazione carburante. Nell'insieme, la cementazione in bagno di sali è assai più rapida della cementazione in cassetta, potendosi ottenere con i buoni acciai da cementazione, circa 2-3 decimi di mm di zona cementata nei primi 30-60 minuti e circa 8-10 decimi in 3-4 ore, a seconda della temperatura a cui si opera. Trascorso il tempo necessario per ottenere la cementazione voluta, facilmente controllabile per mezzo di provini immersi nel bagno, i pezzi si tolgono, si lasciano sgocciolare per qualche istante e si temprano nel mezzo giudicato più idoneo a seconda del tipo d'acciaio utilizzato. Come mezzo di tempra viene utilizzata l'acqua in caso di acciai al carbonio, per gli acciai legati invece viene impiegato olio e bagni di sali a 180°-200°. Quest'ultimo procedimento definito tempra termale si presta particolarmente bene per pezzi piccoli, dei quali

attenua la deformazione e il pericolo di rotture. La cementazioni in bagni di sali è oggi generalmente adottata specialmente quando occorre cementare piccoli pezzi in grande numero e per profondità limitate e molto precise. Altri vantaggi di questo procedimento sono dati dalla non ossidazione dei pezzi, dalle piccole deformazioni, dalla maggiore facilità e ripetibilità delle operazioni, dal minore ingombro dei mezzi occorrenti per il lavoro da compiere e infine dalla possibilità di temprare i pezzi direttamente dal bagno di cementazione, evitando così i lunghi ed onerosi trattamenti successivi di tempra semplice o doppia. Ciò è dovuto essenzialmente al tempo più breve (da mezz'ora a tre ore circa) di permanenza dei pezzi nel bagno e al limitato ingrossamento del grano.

3.2.3 Cementazione con gas

I cementi gassosi sono costituiti da ossido di carbonio generato in appositi gassogeni per combustione incompleta di metano, gas naturali, carbone di legna, idrocarburi (metano, etano, propano) ed altri gas ad azione riducente (idrogeno), od inerte come l'azoto. L'azione fondamentale ed essenziale della cementazione gassosa è affidata, come per la cementazione in cassetta, all'ossido di carbonio:

$$\underset{\text{ossido di carbonio}}{2CO} \rightarrow \underset{\text{carbonio}}{C} + \underset{\text{anidride carbonica}}{CO_2}$$

Anche gli idrocarburi contribuiscono a fornire carbonio elementare per piroscissione, carbonio che, alla temperatura di cementazione, si combina col ferro per formare carburo di ferro che diffonde nell'austenite. Il carbonio attivo che si libera dagli idrocarburi controbatte anche l'azione decarburante che tendono a promuovere tanto la CO_2 che H_2O la cui azione, nei riguardi della cementazione, è decisamente negativa e che debbono pertanto essere assenti o presenti in quantità trascurabili. Per ottenere cementi gassosi si può partire anche da alcool (etilico, metilico) a cui si aggiungono piccole quantità di benzina. Queste miscele, fatte gocciolare e gassificare nei recipienti di cementazione in quantità opportune, liberano i gas necessari alla cementazione. L'atmosfera cementante deve essere controllata nella composizione e portata a quel potenziale di cementazione che le consenta di esplicare un'azione carburante completa, tale cioè da ottenere la saturazione dell'austenite alla temperatura a cui si opera. Tale saturazione, rilevabile alla superficie di contatto gas-acciaio, è data dalla linea A_{cm} del diagramma ferro-carbonio e varia apprezzabilmente per i diversi acciai. Rispetto al valore dell'eutettoide, tale saturazione è decisamente ipercarburante. Tali ipercarburazioni non sono desiderabili, in quanto apportatrici di fragilità, sono invece apprezzate quelle cementazioni che presentano in superficie concentrazioni di carbonio di poco superiori all'eutettoide. Nel caso della cementazione a gas ciò si ottiene facendo seguire al periodo di cementazione vera e

propria o cementazione attiva (la cui durata si indica con T_c) un periodo di diffusione T_t - T_c, essendo T_t la durata totale della cementazione, che può essere più o meno lungo a seconda della minore o maggiore concentrazione di carbonio che si desidera avere in superficie. Durante il periodo di diffusione il potenziale di cementazione dell'atmosfera viene ridotto, ciò consente al carbonio presente in eccesso alla superficie di diffondere verso l'interno, mentre sulla superficie si ottiene la quantità di carbonio desiderata. Questo si consegue regolando la composizione del gas durante la fase di diffusione in modo che essa risulti inerte rispetto al carbonio presente negli strati esterni del bordo cementato.

3.3 Il Trattamento termico dei pezzi cementati

Dopo la cementazione si procede al trattamento termico dei pezzi cementati (generalmente una o due tempre) allo scopo di conferire al bordo cementato la massima durezza possibile ed al cuore resistenza e tenacità. A nulla servirebbe avere eseguito una cementazione perfetta se il trattamento termico successivo non fosse dei più accurati. Non è possibile dare norme uniche e precisi a questi trattamenti post cementazione, poiché queste possono variare a seconda della composizione degli acciai, del metodo di cementazione seguito, della conformazione e della massa dei pezzi, dell'importanza delle caratteristiche della periferia e del cuore, di condizioni particolari (per es. necessità di sottoporre il pezzo dopo cementazione a lavorazione meccanica) ecc. Per quanto riguarda la composizione chimica degli acciai impiegati, di solito nei cataloghi delle acciaierie sono indicate temperature e modalità dei trattamenti termici successivi alla cementazione. Per tutte le altre circostanze sopracitate, è necessario valutare caso per caso le necessità singole e stabilire, a seconda delle esigenze, il ciclo di trattamento termico più conveniente. Si dovrà innanzitutto stabilire se il pezzo cementato dovrà essere lavorato o meno.
La lavorazione meccanica viene di norma eseguita quando si vogliono asportare determinate parti che si desidera restino dolci dopo la cementazione. In questo caso i pezzi vengono lasciati raffreddare lentamente nelle cassette, o nelle camere di raffreddamento, oppure nei recipienti nel caso della cementazione solida o con gas, all'aria o meglio sotto polvere di carbone. A questo punto, se i pezzi sono di acciaio da cementazione al carbonio o debolmente legati sono di regola lavorabili, se gli acciai sono altamente legati, vengono di solito sottoposti a una ricottura di coalescenza o di globulizzazione eseguita alla più bassa temperatura possibile (650°-680°) e con adeguata protezione della superficie dei pezzi. Se invece i pezzi cementati non debbono subire alcuna lavorazione meccanica, si procede subito alla loro tempra. Questa può essere diretta, ossia fatta direttamente sui pezzi all'uscita dalle cassette o dalle camere a gas, o dal bagno di sali, oppure attraverso il raffreddamento dei pezzi stessi nella cassetta o all'aria. La tempra diretta viene eseguita all'interno di un intervallo di temperature compreso fra la temperatura di cementazione (870°-920°) e la temperatura critica del cuore (830°-880°). La tempra diretta viene eseguita su pezzi che hanno subito un surriscaldamento durante la

cementazione e che presentano quindi un grano ingrossato. Essa viene pertanto generalmente utilizzata solo per quei pezzi che non vanno soggetti ad urti o a sollecitazioni meccaniche importanti, ma che debbono presentare soltanto una grande durezza superficiale. Anche i pezzi cementati in bagno di sali, che in conseguenza della brevità della cementazione non hanno subito un surriscaldamento, vengono spesso assoggettati alla tempra diretta. Sui pezzi che hanno subito una cementazione profonda (7-8 decimi di mm ed oltre) e che sono stati pertanto esposti alle alte temperature di cementazione per diverse ore , non conviene applicare il trattamento di tempra diretta, ma è necessario procedere ad un affinamento del grano. Ciò si ottiene lasciando raffreddare lentamente i pezzi (in cassetta o all'aria) e sottoponendoli a successivi riscaldi per poi effettuare una o due tempre a temperature opportune. In generale sui pezzi cementati e raffreddati lentamente viene eseguita; o una sola tempra da bassa temperatura (di 20°-30° superiore al punto critico del bordo cementato), o una sola tempra da alta temperatura (20°-30° superiore al punto critico del cuore), o una doppia tempra consistente nelle esecuzione della tempra ad alta temperatura seguita da quella a bassa. Con la tempra a bassa temperatura si ottiene una grande finezza e tenacità del bordo cementato; il cuore però non viene completamente rigenerato e non risulta temprato che parzialmente: pertanto la sua resistenza è bassa e notevole l'allungamento; la resilienza presenta valori incostanti come conseguenza della mal definita struttura che un acciaio assume quando viene temprato a temperatura compresa nell'intervallo di trasformazione. Non di rado i pezzi cementati e così trattati risultano fragili. Con la tempra ad alta temperatura il cuore, completamente rigenerato e temprato, sviluppa il massimo delle sue proprietà globali per quanto riguarda resistenza e tenacità. Il bordo cementato appare tuttavia a grano grossolano perché temprato a temperatura troppo alta in relazione al suo alto tenore di carbonio. Il trattamento di doppia tempra, dovrebbe entro certi limiti riunire i vantaggi dei due trattamenti appena descritti, ma questo non può essere asserito in linea generale: infatti se con la prima tempra si ottiene una rigenerazione completa del cuore e al tempo stesso un surriscaldamento del bordo cementato, con la seconda si affina il bordo cementato, ma il cuore , per quanto rigenerato, non risulterà completamente temprato e la sua microstruttura non apparirà molto diversa da quella che si ottiene con il solo trattamento di tempra da bassa temperatura. Per questa ragione il trattamento di doppia tempra che, oltretutto, è oneroso, è caduto in disuso ed è stato sostituito da una tempra unica a temperatura intermedia fra A_{c3} del cuore e A_{c3} del bordo cementato. Questo trattamento dà risultati particolarmente favorevoli sugli acciai da cementazione al cromo-nichel e al cromo-nichel-molibdeno. Per quanto riguarda i mezzi di tempra, per gli acciai cementati, oltre all'olio ed all'acqua, si è sempre più diffuso l'utilizzo di bagni di sali a circa 200°. Si applica dunque ai pezzi cementati la tempra termale in quanto questi tendono a deformarsi con la tempra ordinaria in olio a causa del diverso comportamento della tempra al cuore e al bordo cementato per differenti tenori di carbonio. Sui pezzi cementati e temprati viene generalmente praticato un

rinvenimento di distensione a 150°-180°C alla scopo di allontanare la maggior parte delle tensioni e diminuire quindi il pericolo di rotture. La temperatura di questo trattamento va controllata con precisione per non addolcire la superficie dei pezzi. Il rinvenimento viene pertanto eseguito in bagni d'olio o di sali, e la sua durata va controllata in relazione agli spessori ed alle masse, di norma la sua durata può variare dai trenta minuti alle due ore. Il rinvenimento di distensione viene abolito nel caso di pezzi sottoposti a tempra termale poiché con questo procedimento le tensioni interne sono considerevolmente minori.

CAPITOLO 4

TRATTAMENTO TERMICO DI NITRURAZIONE

4.1 Sistema ferro-azoto

In presenza di azoto allo stato molecolare il ferro discioglie piccoli quantitativi dell'elemento. I valori corrispondenti alla pressione di azoto di 10^5 Pa sono riportati nella figura 17.
In condizioni di metastabilità, trattando il ferro con opportune miscele ammoniaca-idrogeno, si possono ottenere le fasi corrispondenti al diagramma di stato della figura 18.
La conoscenza di tale diagramma è fondamentale per lo studio dei trattamenti di nitrurazione degli acciai. Come sarà meglio precisato a tale proposito, la temperatura alla quale si esegue la usuale nitrurazione di durezza è condizionata dalla temperatura dell'eutettoide del sistema (590°C), che non deve essere superata se si vuole un indurimento superficiale diretto, cioè senza successiva esecuzione di trattamenti termici.
Tale durezza insorge in seguito alla formazione del composto interstiziale Fe_4N e di altri nitruri metallici, se si opera su acciai legati. Fasi a più elevato contenuto di azoto (soluzioni solide ε e ζ) non presentano elevate caratteristiche di durezza. Nel processo di indurimento superficiale per nitrurazione, la formazione di fase ε deve pertanto essere impedita mediante appropriata composizione dell'atmosfera nitrurante, che per tale ragione deve contenere opportuni quantitativi di idrogeno. La formazione di fase ε è talora utile allo scopo di ottenere nitrurazioni protettive. In questo caso, anche in relazione all'opportunità di avere strati superficiali nitrurati di un certo spessore, si opera a temperatura più elevata, dell'ordine di 700°C.
Nel diagramma di stato meta stabile del sistema ferro-azoto compaiono le seguenti fasi:
- Azoto-ferrite. Soluzione solida di azoto in ferro α, con un contenuto massimo di azoto dell'ordine dello 0,10%, alla temperatura dell'eutettoide (590°C).
- Azoto-austenite. Soluzione solida di azoto in ferro γ, con contenuto massimo di azoto del 3,0%; compare al disopra di 590°C. Per rapido raffreddamento la si porta facilmente a temperatura ordinaria in condizioni di metastabilità termodinamica.

- *Fase* γ'. Corrispondente al composto interstiziale Fe_4N (N = 6,0% in peso), ha reticolo cubico facce-centrato con un atomo di azoto al centro della cella e costante reticolare a_0 = 0,380 nm. Si trasforma in ε a circa 700°C.
- *Fasi* ε *e* ζ. Soluzioni solide con reticolo molto simile, rispettivamente a struttura esagonale compatta e rombica. I solidi in equilibrio hanno costanti reticolari: a_0 = 0,4787 nm; c_0 = 0,4418 nm (ε; N =11,0%); a_0 = 0,525 nm; b_0 = 0,4827 nm; c_0 = 0,4422 nm (ζ; N = 11,1%).
Il contenuto di azoto della fase ε varia entro ampi limiti, da circa 4 a 11% in peso.
La fase ε al massimo grado di nitrurazione corrisponde con buona approssimazione alla formula Fe_3N. Il massimo contenuto di azoto della fase ζ corrisponde all'11,3%. Si può ottenere tale solido per prolungato trattamento a circa 400°C di ferro in polvere con corrente di ammoniaca pura.

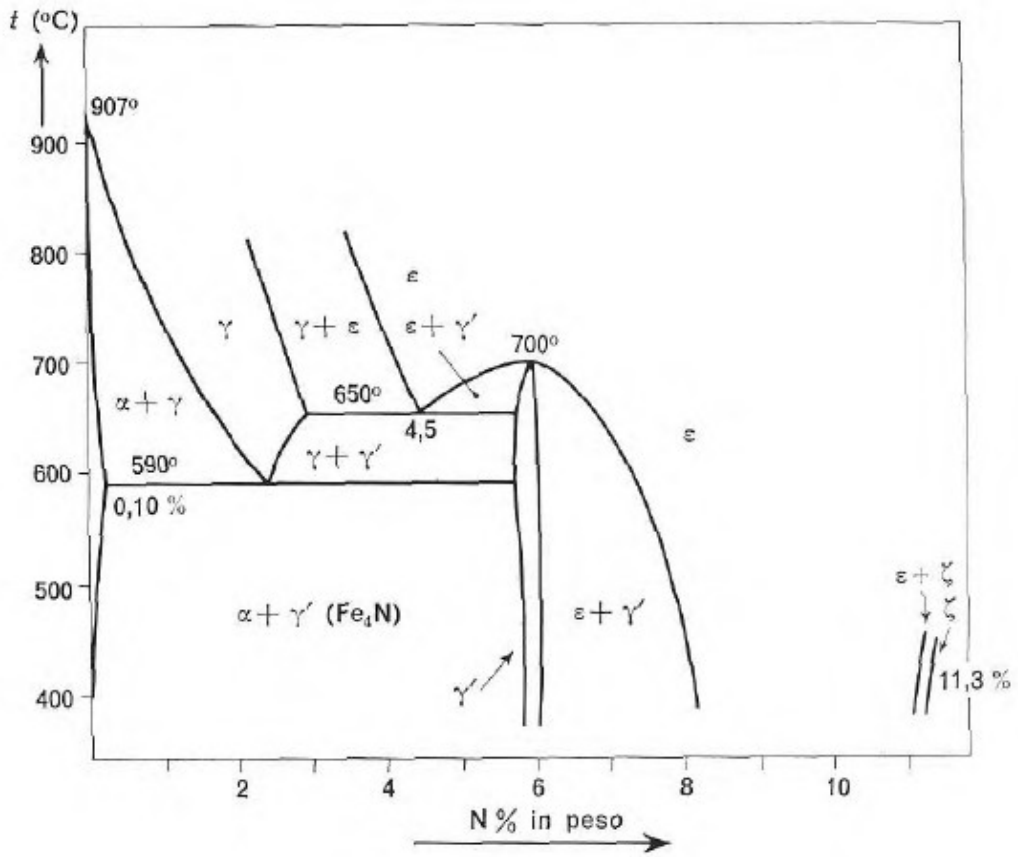


Fig. 17 – Isobara della solubilità dell'azoto nel ferro p=10^5Pa (pressione ordinaria)

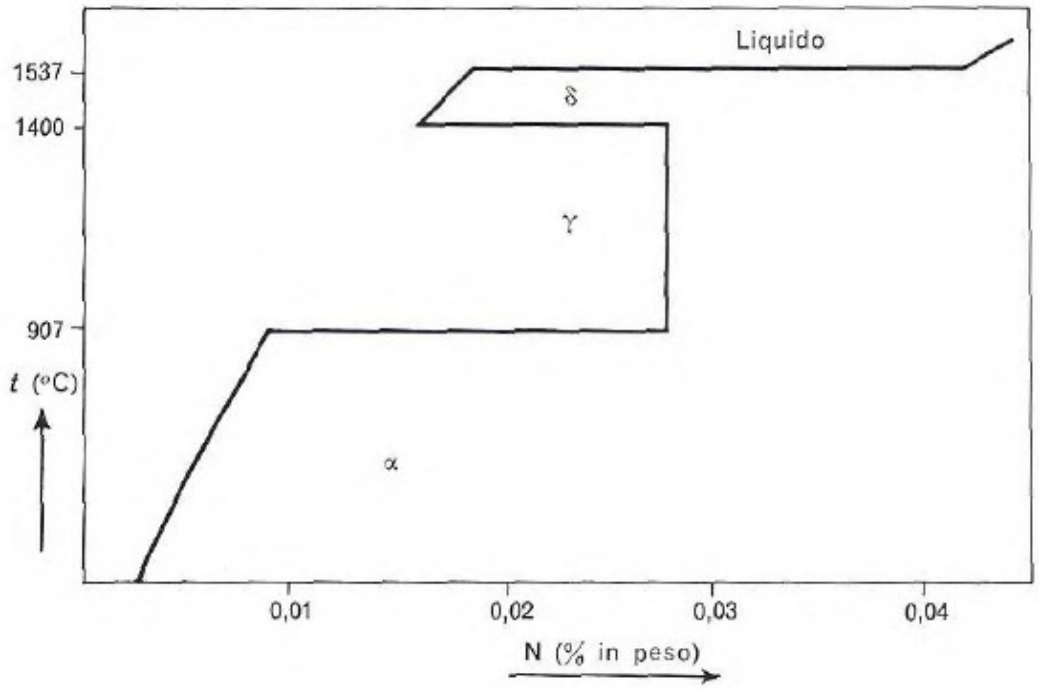


Fig. 18 : Diagramma di stato del sistema metastabile Fe-N

4.2 Principi teorici del processo

La nitrurazione è un processo di indurimento superficiale ottenuto mediante introduzione di azoto in un sottile strato superficiale dei pezzi. Si esegue su acciai bonificati di composizione opportuna ed è attuato in condizioni tali da ottenere, nella zona superficiale del pezzo, la formazione di fasi appartenenti al sistema termodinamicamente metastabile Fe-N, accompagnate eventualmente da nitruri degli altri metalli presenti nell'acciaio. Si opera, più comunemente, alla temperatura di 500°C in ambiente di ammoniaca parzialmente dissociata, in modo da provocare la formazione del composto interstiziale Fe_4N (figura 19).

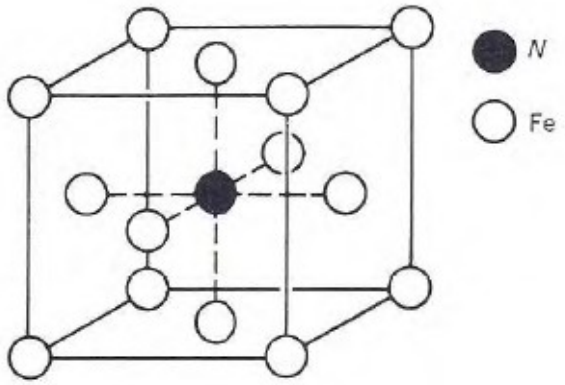


Fig.19 : Cella elementare del composto Fe_4N

Come già si è detto l'azoto molecolare è molto poco solubile nel ferro anche se si opera a caldo o sotto pressione. Il diagramma riportato nella figura 17 mostra la solubilità dell'azoto molecolare in differenti condizioni di temperatura, alla pressione ordinaria.
Trattando viceversa ferro puro con ammoniaca in opportune condizioni si ottengono i solidi che compaiono nel diagramma Fe-N, metastabile, riportato nella figura 18.
Come si è già precisato in precedenza nel diagramma di stato figurano le fasi seguenti:
- *fase* α: (azotoferrite), soluzione solida di azoto in ferro α, con tenore massimo di azoto dell'ordine dello 0,1%, alla temperatura di 590°C (eutettoide $\gamma \leftrightarrow \alpha + \gamma'$; N = 2,4% in peso);
- *fase* γ (azotoaustenite), soluzione solida di azoto in ferro γ, con tutte le caratteristiche morfologiche e cristallografiche dell'austenite e tenore massimo di azoto sul 3 %;
- *fase* γ' composto di tipo interstiziaIe corrispondente alla formula Fe_4N (tenore di azoto corrispondente a circa il 6% in peso e variabile in un intervallo estremamente ristretto);
- *fase* ε, soluzione solida a struttura esagonale con tenore di azoto variabile fino a circa 1'11 % ;
- *fase* ζ, analoga alla precedente il suo campo di esistenza si estende dall'11 all'11,3% di azoto.
La fase ζ ha struttura molto simile a quella della fase ε, presenta simmetria minore e appartiene al sistema rombico; le si può attribuire approssimativamente la formula Fe_2N. Non si riesce a ottenere alcun solido avente tenore di azoto superiore a 11,3%. Le fasi α, γ, ε (soluzioni solide, queste ultime con contenuto di azoto variabile entro ampi limiti) hanno tutte durezza modesta, del medesimo ordine di grandezza di quella della ferrite, o poco più alta.
Il solido γ' (nitruro Fe_4N) è viceversa durissimo (700-750 Brinell). Essendo il sistema Fe-N metastabile dal punto di vista termodinamico, i solidi in esso previsti non possono ovviamente essere ottenuti da ferro e azoto molecolare.
Il metodo più semplice, comunemente utilizzato nella nitrurazione, consta nella reazione del ferro con l'ammoniaca, anch'essa altamente metastabile nei confronti di azoto e idrogeno, a temperatura tra i 400° e 700°.

4.3 Acciai da nitrurazione

Gli acciai adatti alla nitrurazione contengono in genere elementi leganti capaci di dare origine a nitruri particolarmente stabili, come il Cromo (1-2%), il Molibdeno (0,1-0,3%), il Vanadio (0,2-0,3%) e in particolare l'Alluminio (1 %).
Gli acciai per nitrurazione possono anche talora non contenere cromo, compensato da più alti quantitativi di molibdeno e vanadio, o non contenere alluminio, compensato da maggiori percentuali di cromo, nel qual caso tuttavia non si raggiungono i massimi valori di durezza dello strato nitrurato.
Complessivamente il contenuto totale di elementi leganti si aggira sul 2-3%. La percentuale di carbonio oscilla tra 0,20 e 0,45% e in genere cade intorno allo 0,4%; a questo proposito si fa osservare che tale percentuale è molto prossima a quella corrispondente, nel sistema Fe-C-N,

all'eutettoide ternario α + γ' + Fe3C, il quale ha la seguente composizione: N =1,75%; C = 0,38% (565°C). Lo strato nitrurato verrà ad avere una struttura fine, simile a quella dell'eutettoide ternario, con buona adesione al supporto, avente anch'esso caratteristiche morfologiche simili a quelle di una struttura eutettoidica: l'acciaio-base (C = 0,4%) è infatti perlitico-ferritico con cristalli di ferrite finemente dispersi nella massa di fondo a causa dell'effetto affinante del cromo.
La composizione di tre tipici acciai per nitrurazione indicati dalle tabelle UNI, è riportata nella tabella di figura 20.

Sigla UNI	30 Cr Mo 10	42 Cr Al Mo 7	38 Cr Al Mo 7
C (%)	0.30	0.42	0.38
Si (%)	0.30	0.35	0.35
Mn (%)	0.60	0.55	0.60
Cr (%)	2.50	1.70	1.70
Mo (%)	0.40	0.25	0.35
Al (%)	-	0.40	1.0
Durezza dopo Nitrurazione	650 HV	900 HV	1050 HV

Fig. 20 : Acciai per nitrurazione

Si noti che in particolare il molibdeno, oltre a dare nitruri, facilitando così l'assorbimento dell'azoto, impedisce l'insorgere della fragilità di rinvenimento, fenomeno che si manifesta negli acciai tenuti a lungo a una temperatura compresa tra i 450°- 550°, cioè proprio nelle condizioni di temperatura caratteristiche dell'usuale trattamento industriale di nitrurazione.
Sebbene a temperature adatte tutti gli acciai siano in grado di formare nitruri ferrosi in presenza di azoto, i migliori risultati della nitrurazione si ottengono in quegli acciai che contengono uno o più elementi di lega che maggiormente formano nitruri. Essendo l'alluminio l'elemento che, tra quelli comunemente usati, forma maggiormente nitruri, gli acciai contenenti tale elemento (0.85-1.50% di Al) forniscono i migliori risultati nella nitrurazione. Gli acciai al cromo si avvicinano come prestazioni ai precedenti purché il contenuto di cromo sia sufficientemente elevato. Gli acciai al carbonio non legati non sono indicati per la nitrurazione, perché formano uno strato estremamente fragile ed inoltre l'aumento di durezza è ridotto.
I seguenti acciai possono essere nitrurati per applicazioni specifiche:

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

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

Gli acciai per utensili, come l'H11 e il D2, raggiungono durezze molto elevate ed eccezionale resistenza al cuore. In figura 21 e figura 22 sono riportate, rispettivamente, l'influenza degli elementi leganti sulla durezza dopo nitrurazione e l'influenza sulla profondità dello strato misurato a 400 HV per 8 h a 520 ° nel caso dell'acciaio C35.

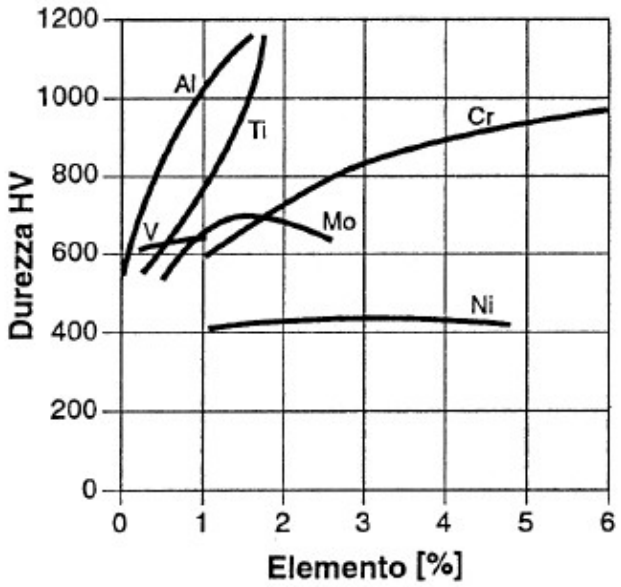


Fig 21 : Influenza degli elementi leganti sulla durezza dopo nitrurazione dell'acciaio C35

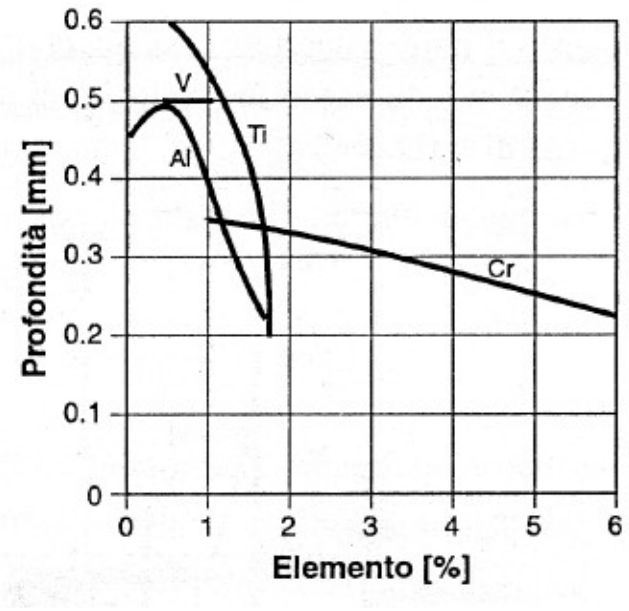


Fig.22 : Influenza degli elementi leganti sulla profondità di strato misurato a 400 HV per 8 ore a 520°C

4.4 Trattamenti termici preliminari

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

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

4.5 Tecnica della nitrurazione

La nitrurazione deve portare in superficie, per ottenere opportuni valori di durezza senza che si renda necessario alcun trattamento termico successivo, alla formazione del nitruro Fe_4N , o meglio di una intima miscela di minuti cristalli del suddetto nitruro con cristalli di ferrite e di cementite: si avrà inoltre segregazione dei nitruri che l'azoto forma con gli elementi leganti, con conseguente ulteriore aumento di durezza e di resistenza all'usura.

Da quanto si è detto in precedenza sul sistema ferro-azoto e sulle condizioni di ottenimento delle fasi che in esso figurano, risulta evidente che si dovrà lavorare a temperatura inferiore a quella dell'eutettoide $\alpha + \gamma' + Fe_3C$ (al di sopra della quale compare austenite), cioè a circa 500°C, anche se in queste condizioni lo spessore dello strato nitrurato risulta assai piccolo (20-30 μm); l'ammoniaca dovrà essere inoltre parzialmente dissociata in modo che si formi una atmosfera costituita in parte anche da azoto (inerte) e idrogeno, il quale impedisce una eccessiva nitrurazione con conseguente formazione di fase c (di scarsa durezza) o di miscele $\gamma' + \varepsilon$, che possono originare strati superficiali e poco consistenti. La percentuale di ammoniaca rispetto alla somma ammoniaca + idrogeno dovrà essere leggermente inferiore a quella dell'equilibrio $\gamma' \leftrightarrow \varepsilon$ (figura 17), cioè a 500°C corrispondente a circa il 50% in volume.

Dal punto di vista tecnologico, si parte in genere da ammoniaca in bombole, la si fa passare in un fornetto dissociatore con velocità, condizioni di temperatura (~ 900°C) e catalizzatore regolati in modo che il 30-35% di ammoniaca si decomponga prima di essere immessa nel forno di nitrurazione, nel quale sono già sistemati i particolari da nitrurare, previamente bonificati (tempra e rinvenimento a 600°-650 °C per circa 2 ore). Si tratta comunemente di forni a resistenza realizzati con particolare cura per avere una buona tenuta e muniti di ventilatore per mantenere una sufficiente uniformità di composizione del gas. Il trattamento può durare alcune ore. E opportuno un controllo gasvolumetrico del grado di dissociazione dell'ammoniaca all'uscita dal forno, di facile realizzazione in quanto l'ammoniaca è facilmente solubile in acqua, a differenza di N_2 e H_2. Sovente, verso la fine del periodo di nitrurazione si abbassa di poco (20-30 °C) la temperatura o si aumenta il grado di dissociazione dell'ammoniaca, per avere la sicurezza di non incorrere nel sopra citato inconveniente di un'eccessiva nitrurazione, che può portare a zone superficiali ε di scarsa durezza. L'inconveniente è indicato talora come «coltre bianca» a causa dell'aspetto micrografico della fase ε, difficilmente attaccabile dai reattivi metallografici e ad alto potere riflettente.

Finito il trattamento, il pezzo è pronto per la messa in opera previa, eventualmente, leggera rettifica ottenuta mediante lappatura. Allo scopo di evitare tale operazione in pezzi con tolleranze dimensionali minime si può tenere conto in precedenza che in seguito a un corretto trattamento di nitrurazione si verifica un aumento lineare di dimensione che corrisponde a circa il 5% dello spessore nitrurato. Data la temperatura del trattamento di nitrurazione ed il successivo lento raffreddamento dei pezzi non vi è alcun pericolo di deformazioni.

Poiché l'obiettivo del trattamento di nitrurazione è la formazione prevalente della fase γ' (ed eventualmente di quella ε), in quanto la fase ζ risulta fragile, dal diagramma si vede che la fase γ' è stabile con il ferro fino a 590 °C, che per gli acciai corrisponde ancora al campo ferritico: pertanto è questo il limite superiore di temperatura del processo. A tali bassi livelli termici è legittimo attendersi una velocità di diffusione altrettanto bassa e quindi tempi di trattamento molto più lunghi.
Nella nitrurazione gassosa, non essendo utilizzabile l'azoto proveniente dall'aria, in quanto la molecola biatomica N_2 ha dimensioni troppo grandi, occorre scegliere l'ammoniaca, la cui dissociazione termica (catalizzata dall'acciaio), produce azoto monoatomico secondo la reazione:

$$2NH_3 \leftrightarrow 2N + 3H_2$$

Sebbene una parte dell'azoto atomico si trasformi in molecolare, la restante parte diffonde nell'acciaio. L'entità di svolgimento di questa reazione, cioè il grado di dissociazione dell'ammoniaca, è tanto maggiore quanto più elevata è la temperatura; pertanto le variabili che governano il processo e quindi la durezza nonché la profondità dello strato, sono in questo caso la composizione dell'acciaio, la temperatura di trattamento e il tempo di permanenza. In figura 23 e figura 24 viene evidenziata la correlazione fra durezza ottenibile alle diverse profondità e alcune delle variabili citate.

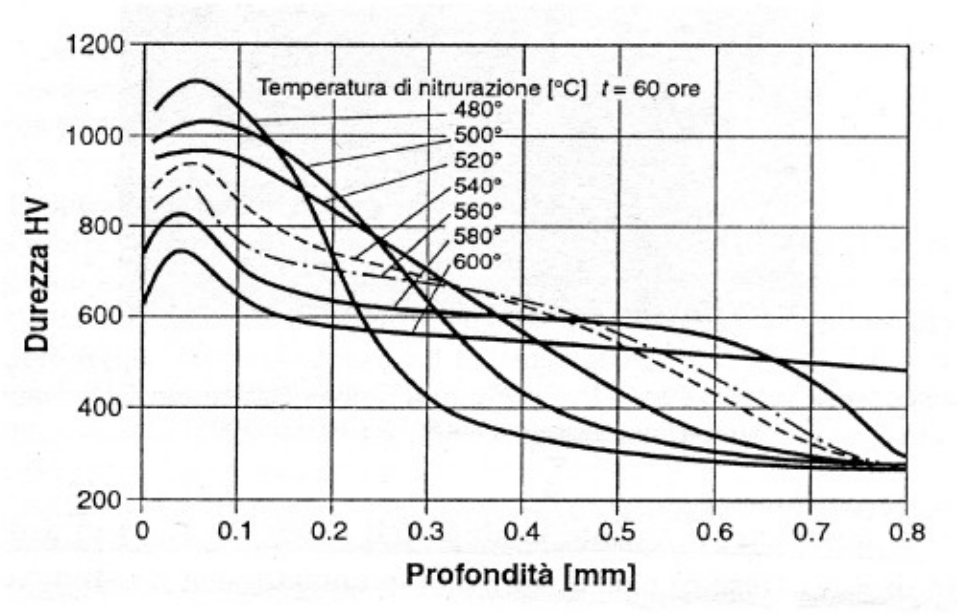


Fig. 23 : Influenza della temperatura di nitrurazione (per 60 ore) sulla durezza e sulla profondità dello strato nitrurato dell'acciaio 34CrAlMo5

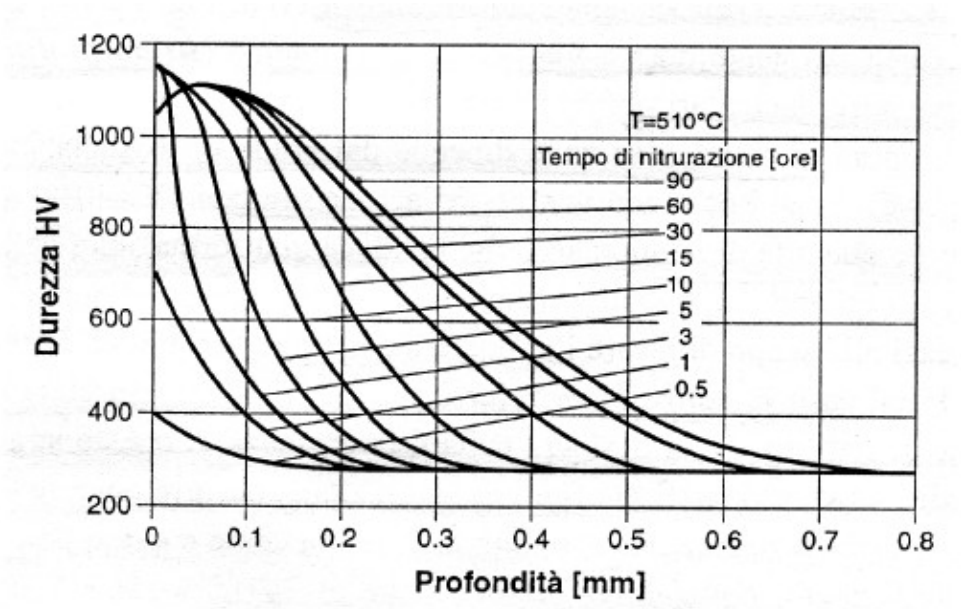


Fig.24 : Influenza del tempo di nitrurazione (a 510°C) sulla durezza e sulla profondità dello strato nitrurato dell'acciaio 34CrAlMo5

In figura 25 è schematizzato l'insieme dei fenomeni in gioco durante il trattamento di nitrurazione; di particolare complessità risulta la fase 4, che coinvolge la formazione di ioni negativi di azoto, con acquisizione di elettroni dalla matrice metallica e liberazione di energia.

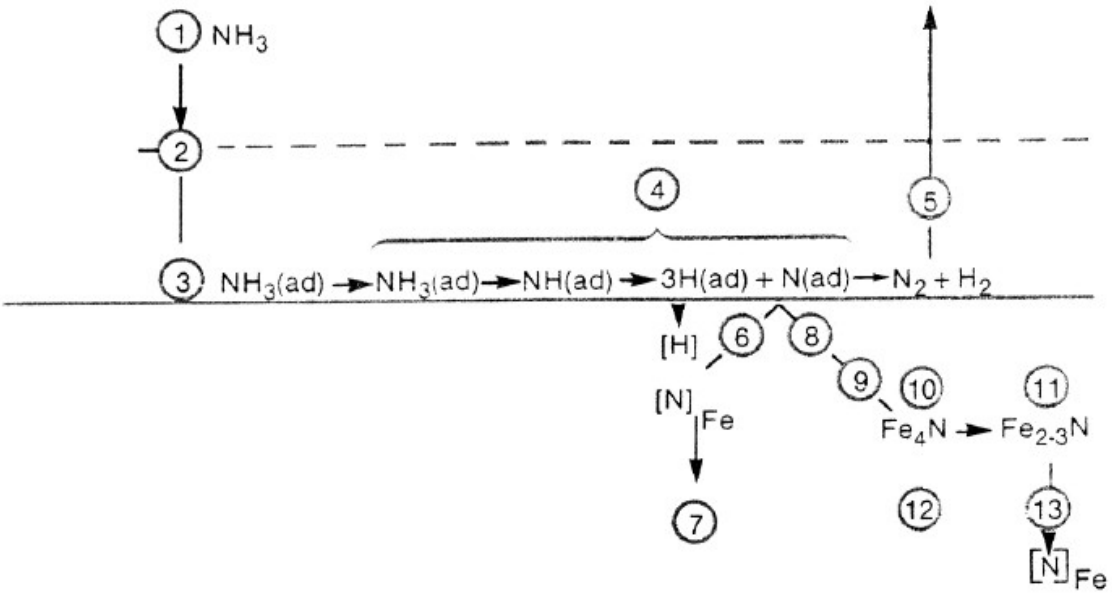


Fig. 25 : Rappresentazione schematica dei fenomeni che avvengono durante la nitrurazione

Durante la prima fase avviene il trasporto delle molecole di ammoniaca allo strato limite immediatamente adiacente alla superficie del componente. Nella seconda fase avviene la diffusione delle molecole di ammoniaca attraverso lo strato limite, nella terza l'assorbimento delle molecole di NH_3. Nella quarta fase, la più complessa come riportato in precedenza, avviene la decomposizione catalitica delle molecole di ammoniaca. Nella quinta fase avviene l'allontanamento delle molecole ricombinate di N_2 e H_2 attraverso lo strato limite, nella sesta si assiste al passaggio in soluzione solida del ferro α dell'azoto nascente assorbito. Nella settima fase avviene la diffusione dell'azoto nel ferro in funzione dei profili locali di concentrazione. Nell'ottava fase si formano i nuclei di nitruri γ ed ζ una volta superata la saturazione di azoto nel ferro α. Nella nona fase avviene la crescita dei nuclei di nitruri parallelamente e perpendicolarmente alla superficie. Nella decima fase si forma e cresce lo strato superficiale γ, nell'undicesima fase si forma e cresce lo strato superficiale ζ. Nella dodicesima fase aumenta lo spessore della coltre bianca di nitruri γ e/o ζ. Nella tredicesima e ultima fase si assiste ad una diffusione dell'azoto dall'interfaccia tra coltre bianca e ferro α entro il ferro stesso. Lo strato nitrurato risulta formato da due zone visibilmente differenti: quella più esterna che per il suo colore viene chiamata coltre bianca, particolarmente dura e fragile, costituita prevalentemente da nitruri ε e γ' e quella interna (strato di diffusione) che contiene nitruri aciculari γ' e l'azoto in posizione interstiziale.

4.6 Processi di nitrurazione singola e doppia

La nitrurazione può essere eseguita con processo singolo oppure doppio con l'utilizzo di ammoniaca anidra. I due processi si distinguono per le temperature e il grado di dissociazione utilizzati. Si definisce grado di dissociazione il rapporto tra ammoniaca dissociata e ammoniaca aggiunta ed è molto importante ai fini della velocità di diffusione e soprattutto al contenimento dello spessore della coltre bianca. Nel processo di nitrurazione singola si utilizzano temperature comprese tra circa 495 e 525 °C, con un grado di dissociazione tra il 15 e il 30%. Questo processo produce una zona superficiale ricca di azoto, dura e fragile, che costituisce, appunto, la coltre bianca. Il processo di nitrurazione doppia ha il vantaggio di ridurre lo spessore della coltre bianca. Il primo stadio del processo di nitrurazione doppia è identico, tranne che per la durata, al processo di nitrurazione singola. Il secondo stadio può essere eseguito alla stessa temperatura utilizzata per il primo stadio, oppure la temperatura può essere innalzata ad un campo compreso tra i 550 e i 565 °C; qualunque sia la temperatura, il grado di dissociazione deve comunque raggiungere nel secondo stadio valori tra 65% e 85% (preferibilmente 80-85%). Di solito, per raggiungere gradi di dissociazione così elevati è necessario l'utilizzo di un dissociatore esterno di ammoniaca. Lo scopo principale della doppia nitrurazione è la riduzione della profondità della coltre bianca che si forma sullo strato superficiale. Tranne che una

riduzione della quantità di ammoniaca consumata, non c'è alcun vantaggio nell'utilizzo del processo doppio, a meno che l'ammontare della coltre bianca prodotta nel processo di nitrurazione singola sia al di fuori della tolleranza consentita sul pezzo finito, oppure nel caso in cui la finitura superficiale necessaria dopo la nitrurazione sia considerevolmente ridotta.
In figura 26 è rappresentato l'effetto della durata di nitrurazione sulla profondità dello strato che si sviluppa in un acciaio 4140 durante una doppia nitrurazione a 525 °C per entrambi gli stadi. L'utilizzo di temperature più elevate per il secondo stadio comporterebbe lo sviluppo di uno strato più profondo di durezza leggermente più bassa.

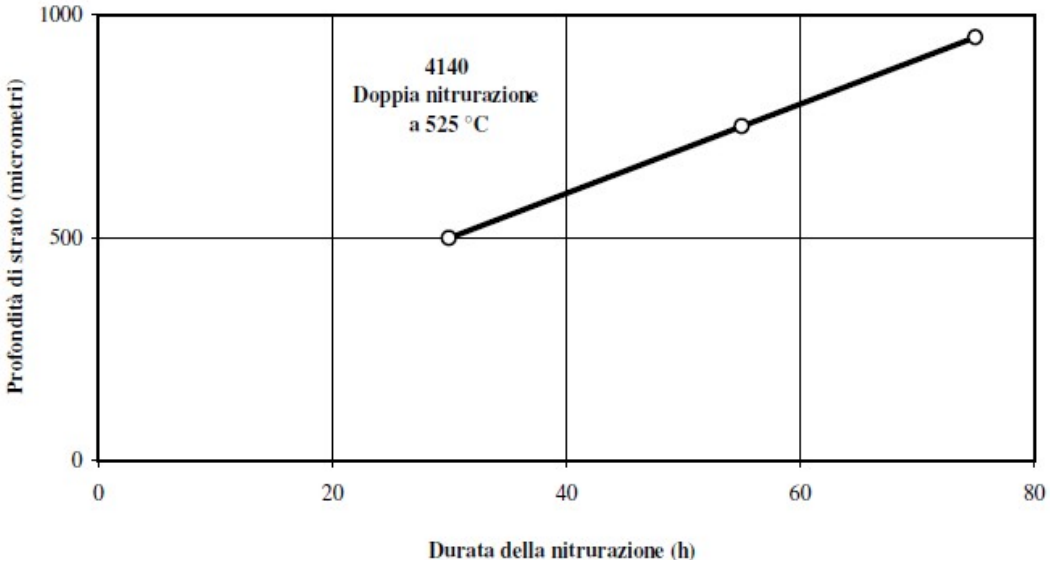


Fig. 26 : Profondità dello strato in funzione della durata per l'acciaio 4140 in un processo di doppia nitrurazione

4.7 Procedure operative

Dopo il trattamento di bonifica e prima della nitrurazione, i pezzi devono essere accuratamente puliti. Molti pezzi possono essere nitrurati con successo immediatamente dopo uno sgrassaggio a vapore. Tuttavia, alcuni processi di finitura come la lucidatura, la rettifica e la lappatura possono ritardare la nitrurazione e produrre superfici con profondità degli strati irregolari e distorsioni. Esistono due metodi per mezzo dei quali le superfici dei pezzi da finire superficialmente possono essere trattate con successo prima della nitrurazione. Il primo consiste nello sgrassaggio delle parti con vapore e successiva pulitura abrasiva per mezzo di una polvere di ossido di alluminio immediatamente prima della nitrurazione. Prima che i pezzi siano inseriti nei forni per la nitrurazione, ogni residuo di tale polvere abrasiva deve essere eliminato.
Il secondo metodo è quello di applicare un sottile rivestimento di fosfato.

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

Dopo aver caricato e chiuso il forno per l'inizio del ciclo di nitrurazione, è necessario espellere l'aria prima che il forno raggiunga temperature superiori a 150 °C. Questo accorgimento previene l'ossidazione dei pezzi e degli elementi del forno; inoltre, quando l'ammoniaca è utilizzata per espellere l'aria, si previene il rischio di formazione di miscele esplosive. L'uso di azoto è preferibile a quello dell'ammoniaca, ma occorre prendere le stesse precauzioni per impedire l'ossidazione dei pezzi. Un tipico ciclo di espulsione dell'aria che utilizza ammoniaca è il seguente:
- Chiudere il forno e iniziare l'immissione di ammoniaca con la massima velocità consentita.
- Contemporaneamente impostare la temperatura del forno a 150 °C; raggiungere, senza mai superare, tale temperatura.
- Quando l'atmosfera all'interno del forno ha raggiunto livelli del 10% o meno di aria e 90% o più di ammoniaca, il forno può essere riscaldato alla temperatura di nitrurazione.

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

É comune l'utilizzo di un sistema d'emergenza di controllo dell'atmosfera, per evitare grossi rischi di risucchio d'aria all'interno del forno a causa di contrazione dei gas. Per garantire una pressione positiva, viene pompato all'interno del forno dell'azoto secco oppure del gas privo di ossigeno. L'utilizzo di azoto anziché di ammoniaca per il controllo dell'atmosfera ha come vantaggi la maggiore sicurezza, la facilità d'impiego e di controllo. Tuttavia, l'uso dell'azoto comporta l'installazione di attrezzature ausiliarie, non previste nel caso dell'ammoniaca, che è relativamente sicura se opportunamente maneggiata. Il processo di nitrurazione è basato sull'affinità che si sviluppa tra l'azoto, il ferro ed alcuni altri elementi. L'azoto nascente è

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

Nella maggior parte dei cicli di nitrurazione, i gradi di dissociazione sono piuttosto variabili, anche se i fattori di controllo, come il grado d'afflusso di ammoniaca, l'area superficiale e la temperatura di nitrurazione, rimangono costanti. É tipico che il grado di dissociazione aumenti gradualmente man mano che il ciclo procede con un apporto costante di ammoniaca. Questo aumento, in ogni caso, non è sufficiente per influire significativamente sulle caratteristiche dello strato nitrurato. Quando si esegue la nitrurazione con un grado di dissociazione del 15-30%, è normale controllare questo valore esclusivamente attraverso la quantità del flusso di ammoniaca. Per valori del grado di dissociazione dell'85%, tuttavia, è necessario fornire completamente l'ammoniaca dissociata attraverso un dissociatore esterno per assicurare un adeguato flusso positivo all'interno del forno.

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

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

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

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

4.8 Controllo della profondità dello strato

La profondità e la durezza dello strato, che rappresentano i due parametri più comuni a cui ci si riferisce per il controllo delle proprietà dello strato, variano non solo con la durata e le altre condizioni del processo di nitrurazione, ma anche secondo la composizione degli acciai, della loro struttura e della durezza al cuore.

- Acciai contenenti alluminio. Tra gli acciai da nitrurazione contenenti alluminio, il più largamente utilizzato è il SAE 7140. La figura 27 rappresenta i gradienti di durezza e le profondità di strato ottenuti su questo acciaio, in funzione della durata del ciclo e delle condizioni di nitrurazione. I risultati sono ottenuti per il caso di nitrurazione singola per durate fino a 800 ore e per un intervallo di temperatura tra 510 e 540 °C; sono rappresentati alcuni differenti gradi di dissociazione. É evidente che il grado di nitrurazione decresce, in proporzione, per periodi prolungati di tempo; la profondità dello strato dopo 800 ore è solamente tre volte quella ottenuta dopo 100 ore.

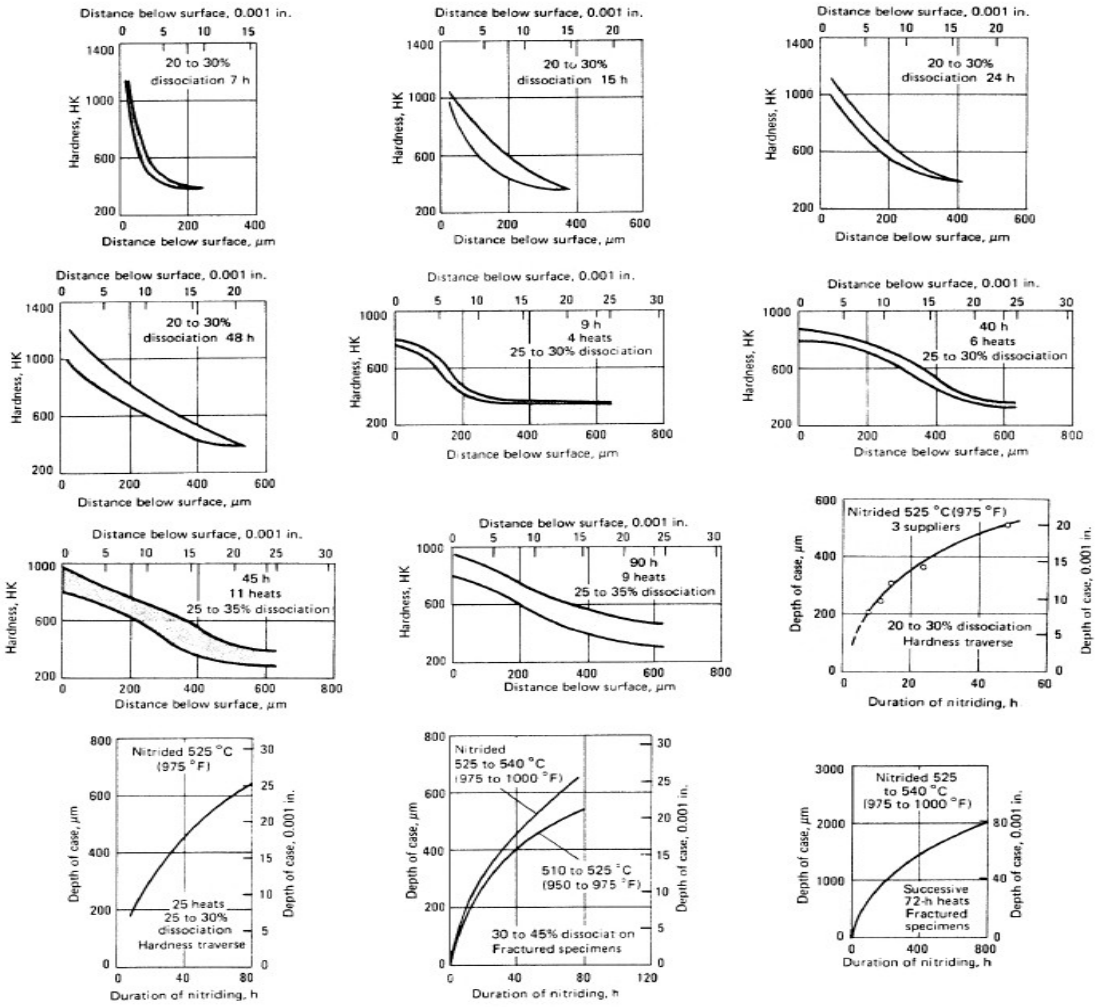


Fig. 27 : Relazioni tra gradienti di durezza e profondità di strato nella nitrurazione singola di un acciaio contenente alluminio SAE 7140

- Acciai bassolegati contenenti cromo. In figura 28 sono riportate le relazioni tra profondità di strato, durata della nitrurazione e condizioni nel caso dell'acciaio bassolegato al cromo 4140, che rappresenta quello con le migliori caratteristiche per la nitrurazione, grazie all'alto contenuto di cromo e all'assenza di nichel nella composizione.

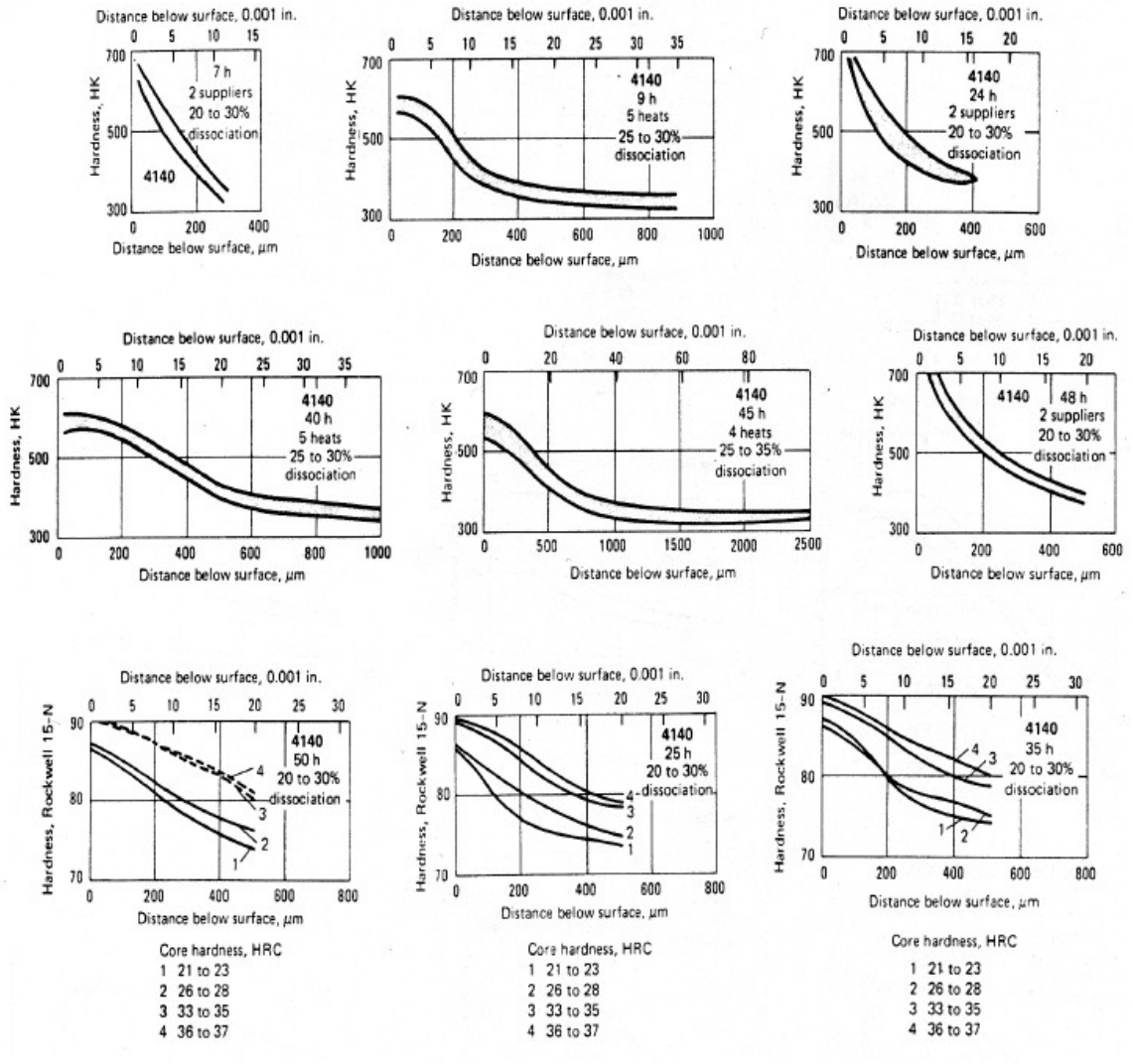


Fig. 28 : Gradienti di durezza per acciai nitrurati bassolegati contenenti cromo

In figura 29 è evidenziata la profondità dello strato in funzione della durata del ciclo di nitrurazione per alcuni acciai di questa categoria. Si noti che, sebbene l'acciaio 4340 sviluppi uno strato più duro rispetto all'acciaio 8640 nelle prime 24 ore di nitrurazione, tale differenza tende a diminuire alla fine di un ciclo di 48 ore.

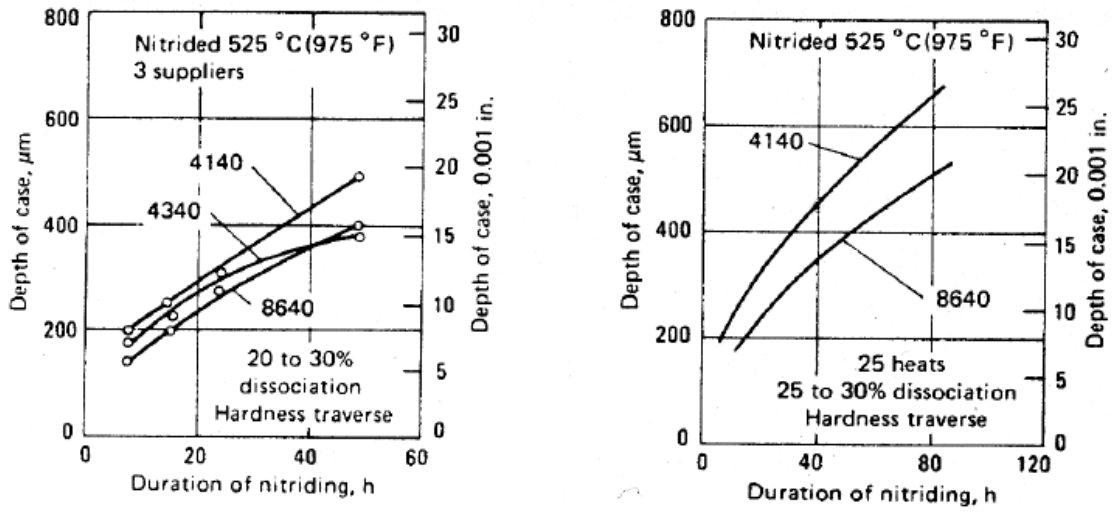


Fig. 29 : Profondità di strato in funzione della durata di nitrurazione per gli acciai bassolegati al cromo

Acciai da utensili contenenti cromo. Tali acciai, come gli H11, H12, H13 e D2, forniscono elevata resistenza al cuore associata ad alta durezza dello strato, che rappresenta un'eccellente combinazione nel caso di applicazioni con carichi ed urti di elevata entità. L'utilizzo di questi acciai è principalmente condizionato da alti costi e dalle difficoltà di fabbricazione. I valori della profondità di strato per questi acciai ottenuti da nitrurazione singola a 525 °C e nell'intervallo 525°- 540 °C sono mostrati in figura 30. Le profondità di strato relativamente ridotte ottenute, rispecchiano l'effetto ritardante dell'aumento di cromo sulla penetrazione dell'azoto.

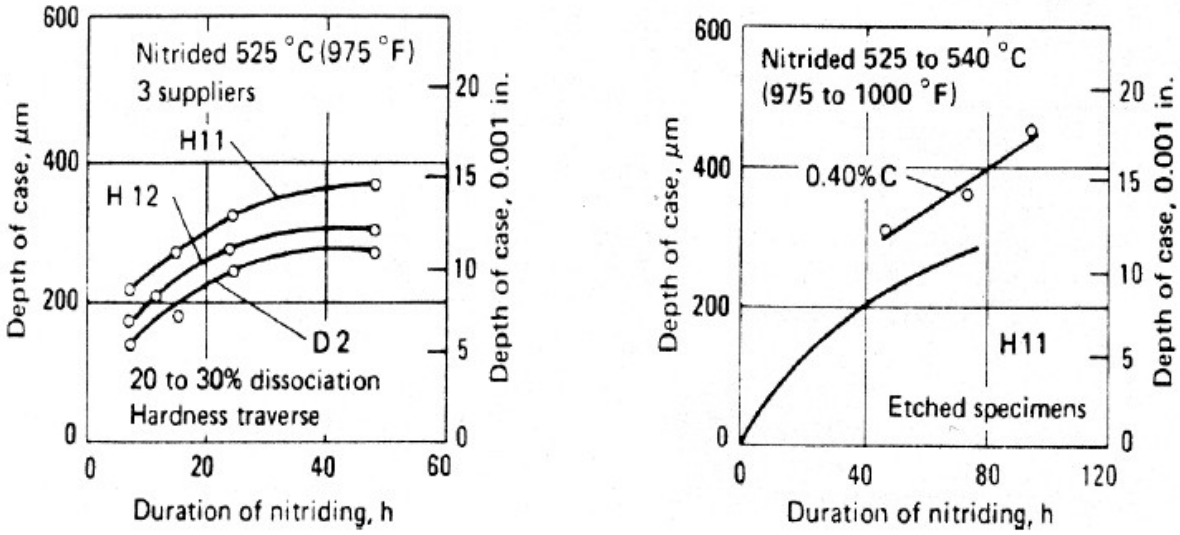


Fig. 30 : Profondità di strato in funzione della durata di nitrurazione per acciai da utensili

4.9 Cambiamenti dimensionali

Durante la nitrurazione, i pezzi aumentano leggermente di dimensioni, a causa dell'incremento di volume che avviene nello strato. Questo cambiamento provoca una dilatazione a livello del cuore del provino, che si manifesta con presenza di tensioni di trazione, a loro volta bilanciate da tensioni di compressione dello strato superficiale, presenti dopo che i pezzi hanno raggiunto la temperatura ambiente. Le dimensioni permanenti degli strati superficiali e al cuore, sono influenzate dalla resistenza intrinseca del materiale, dalla profondità dello strato, dalla quantità e natura dei nitruri che si formano. Perciò, la crescita e la distorsione dei pezzi nitrurati sono fortemente governate dalla composizione, dalla temperatura di rinvenimento, dalla durata e dalla temperatura di nitrurazione, dagli spessori relativi superficiale e al cuore e dalla forma dei pezzi. La crescita è anche variabile, nel caso in cui alcune zone del pezzo siano protette per evitare la nitrurazione. L'ammontare della crescita è solitamente lo stesso per pezzi identici appartenenti a gruppi differenti nitrurati per mezzo di un ciclo stabilito. Dopo che la quantità della crescita per un particolare pezzo è stata determinata sperimentalmente, la sua tolleranza può essere raggiunta durante la lavorazione precedente alla nitrurazione. Prima di eseguire prove sperimentali per determinare la crescita, i pezzi devono subire un trattamento di distensione completa. Un esempio dell'influenza dello spessore sulla crescita del pezzo, nel caso di un cilindro cavo, è rappresentato in figura 31. Tali valori devono essere utilizzati con approssimazione per la determinazione della crescita nel caso di un processo di nitrurazione doppia. Essi, in ogni caso, dovrebbero essere usati come riferimento per determinare i cambiamenti dimensionali solo nel caso di pezzi di tale forma. In alcuni pezzi, i cambiamenti dimensionali durante la nitrurazione coinvolgono sia superfici interne che esterne. Spigoli o forme appuntite dovrebbero essere evitate su pezzi da nitrurare, perché le sporgenze che si formano sugli spigoli vivi in conseguenza alla crescita che avviene, sono ricche di azoto e suscettibili alla scheggiatura.

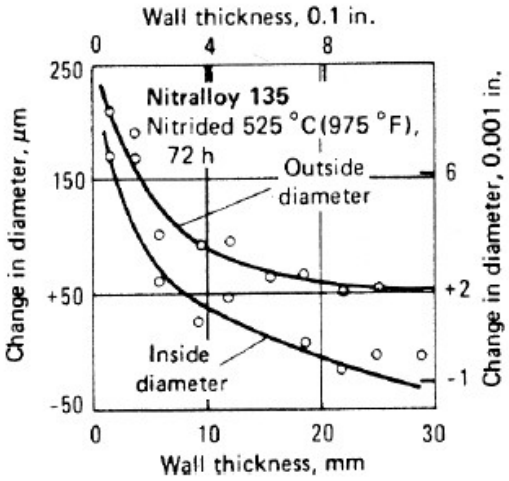


Fig. 31 : Crescita dimensionale in funzione dello spessore per un cilindro cavo doppiamente nitrurato per 72 h

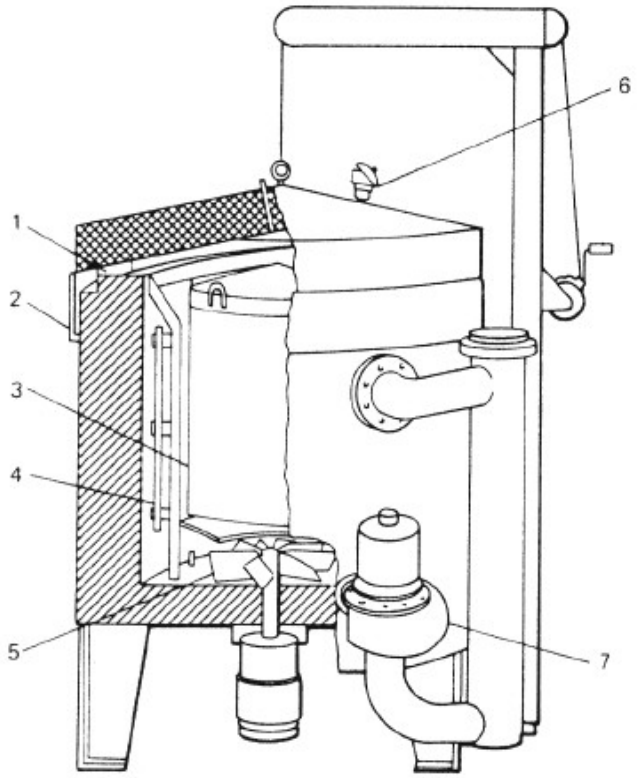
Lo stesso avviene per pezzi affilati nitrurati su tutta la sezione, che presentano una ridotta resistenza al cuore. Quando gli spigoli sono inevitabili, la fragilità può essere ridotta nitrurando solamente un lato, se l'altro lato non è una superficie soggetta ad usura. Solitamente, i problemi di crescita dimensionale vengono eliminati nitrurando, appunto, solamente quelle superfici che, durante l'utilizzo, sono soggette ad usura. Nei pezzi nitrurati, c'è equilibrio tra tensioni di compressione a livello superficiale e tensioni di trazione nel cuore. Se tale equilibrio venisse sbilanciato dalla rimozione di una parte dello strato, avverrebbero dei lenti cambiamenti dimensionali, non appena le tensioni si avvicinano all'equilibrio. In alcune circostanze, i lenti cambiamenti dimensionali dovuti ad una ridistribuzione delle tensioni durante la rimozione superficiale sono stati erroneamente attribuiti all'usura. Per evitare queste variazioni, i pezzi da nitrurare sono inizialmente dimensionati pressoché ai valori finali, successivamente riscaldati a 565 °C per 1 ora ed, infine, rettificati o lappati. I pezzi nitrurati e non rettificati dopo la nitrurazione possiedono eccellente stabilità dimensionale.
Molte procedure standard prevedono che i pezzi da lavorare siano sgrossati, sottoposti a distensione e finiti superficialmente prima di essere nitrurati. Per molti componenti questa lunga procedura può essere omessa. In generale, è stabilito che la distensione dopo sgrossatura è richiesta solo nel caso di pezzi esili o di ridotta sezione. Quando la distorsione è causata dall'eliminazione delle tensioni dovute alla lavorazione durante la nitrurazione, una distensione a 620 °C per 4 ore prima della nitrurazione ridurrà o risolverà tale inconveniente.
Talvolta, alcuni componenti che hanno interamente subito il processo di distensione, presentano fenomeni di distorsione durante la nitrurazione. Ciò avviene solitamente a causa di elevate tensioni di compressione indotte da variazioni di volume provocate, a loro volta, dall'azione stessa della nitrurazione. É particolarmente indicato ricercare forme adeguate durante la fase di progettazione del processo di produzione per raggiungere l'equilibrio delle tensioni nei pezzi.
La distorsione che si presenta nel processo di nitrurazione, in ogni caso, è ridotta se paragonata a quelle dovute agli altri processi di indurimento superficiale, che prevedono il processo di tempra per ottenere martensite. Di conseguenza, i costi elevati del processo di nitrurazione e degli acciai utilizzabili per tale processo, sono spesso compensati dai benefici risultanti dalla finitura raggiunta prima della nitrurazione stessa.

4.10 Attrezzatura

Nella nitrurazione gassosa si utilizzano vari tipi di forni. Molti di questi sono forni di cottura, con annesse alcune attrezzature essenziali:
- un contenitore a chiusura ermetica, per consentire il controllo dell'atmosfera attraverso l'esclusione di aria ed altri agenti contaminanti;

- una linea di ingresso per l'atmosfera in entrata e una di uscita per l'atmosfera di scarico;
- un sistema di riscaldo ed un opportuno sistema di controllo della temperatura;
- un'apparecchiatura, costituita ad esempio da un ventilatore, per la circolazione dell'atmosfera e per la distribuzione uniforme della temperatura sul pezzo in lavorazione.

Tra i forni comunemente utilizzati vanno menzionati il forno a storta verticale, il forno a campana rimovibile e il forno a camera mobile, ciascuno caratterizzato da specifiche modalità costruttive e d'impiego. Il forno a storta verticale è un forno di tipo fisso, nel quale i pezzi da nitrurare sono posti in un apposito cesto posto nella camera di riscaldamento. Il coperchio poggia su di una guarnizione di amianto ed è immerso in una vasca a bagno d'olio, consentendo così la chiusura ermetica. L'ingresso dell'atmosfera è posizionato sulla sommità del forno, mentre l'uscita si trova nella parte inferiore. Il raffreddamento avviene attivando una ventola ed aprendo una valvola di un collettore raffreddato ad acqua. Forni simili, ma privi di tale collettore, vengono utilizzati qualora non sia richiesta un'elevata capacità produttiva; la qualità raggiunta per la nitrurazione resta, infatti, inalterata. In figura 32 è schematizzato un forno a storta verticale.



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

Fig. 32 : Forno a storta verticale

Il forno a campana rimovibile è un forno con base fissa, fornito di un ingresso e di un'uscita per l'atmosfera ed in cui sono presenti una termocoppia di controllo, una ventola per la circolazione dell'aria e sistemi per la fornitura e controllo della potenza elettrica. I pezzi da nitrurare sono posizionati in diversi cesti, collocati su un supporto alla base del forno. Una storta viene calata sopra la base ed immersa in una vasca ad olio, che consente la chiusura ermetica. Il calore è fornito da una campana calata esternamente alla storta, che poggia sul fondo in corrispondenza di una porzione piana della storta stessa. Il calore attraversa le pareti della storta ed è trasmesso al carico in lavorazione per irraggiamento e convezione grazie alla circolazione dell'atmosfera. Il raffreddamento è ottenuto sostituendo la campana per il riscaldamento con una campana per il raffreddamento, che consente all'aria di fluire dal basso verso l'alto. Questo flusso d'aria è favorito dall'azione di una ventola posta sul fondo della campana di raffreddamento. L'utilizzo della campana di raffreddamento non è essenziale ai fini della qualità di nitrurazione, ma è giustificato solo nel caso di elevati volumi di produzione che richiedono tempi ridotti per il raffreddamento. Per la nitrurazione viene utilizzato anche il forno a camera mobile, diviso in due porzioni per il collocamento dei cesti. Ciascuna porzione possiede un ingresso ed un'uscita per l'atmosfera, una termocoppia di controllo, una ventola di circolazione e controlli ausiliari. I pezzi da nitrurare vengono caricati nei cesti, che sono appoggiati su piatti metallici resistenti, presenti in entrambe le porzioni del forno. Sopra il carico è posizionato un coperchio, il quale ermeticamente poggia sul piatto e viene opportunamente fissato.

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

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

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

Un preciso controllo delle temperature di nitrurazione è essenziale per prevenire indesiderati riscaldamenti e distorsione dei pezzi, dei quali molti sono già stati finiti superficialmente prima della nitrurazione. I forni di nitrurazione sono equipaggiati con due termocoppie: la prima per il controllo e l'indicazione di temperatura all'interno del carico, la seconda per impedire che la fonte di calore superi una temperatura stabilita, solitamente da 5° a 15 °C sopra la temperatura di nitrurazione.

Queste due termocoppie, assieme ad una ventola di circolazione, consentono il mantenimento delle temperature del carico nel forno con tolleranze dell'ordine di ±3 °C fino ad un massimo di ±6 °C. Un'opportuna regolazione delle termocoppie riduce, inoltre, la probabilità di surriscaldamenti nel caso di guasti indesiderati.
Nei processi di nitrurazione, l'ammoniaca e i prodotti di dissociazione possono reagire chimicamente con i materiali delle storte, delle ventole, dei cesti di lavorazione e delle varie apparecchiature. Questa reazione favorisce un'ulteriore dissociazione dell'ammoniaca, privando il carico di azoto atomico e producendo un eccesso di idrogeno.
Per minimizzare questi effetti, i componenti e le parti del forno sono solitamente realizzati con leghe contenenti elevate percentuali di nichel e di cromo. In condizioni particolari e per usi prolungati, anche queste leghe possono interferire sullo svolgimento normale del processo; tuttavia, il loro utilizzo senza effetti sul processo può essere ristabilito, riscaldando tali leghe in atmosfera d'aria, mantenendole per un periodo di tempo ad elevata temperatura ed infine eseguendo una sabbiatura per rimuovere il deposito.
Contenitori di acciaio al carbonio smaltato hanno un buon utilizzo finché il rivestimento si mantiene intatto. Alcune leghe utilizzate sono state rivestite con sostanze vetrose adatte alle alte temperature per migliorarne le prestazioni. Acciai a basso contenuto di carbonio sono sconsigliati per questi utilizzi, poiché assorbono azoto e quindi i contenitori di questi materiali diverrebbero fragili. Inoltre le superfici nitrurate, oltre ad essere fragili, si comporterebbero da catalizzatori per la decomposizione dell'ammoniaca in contatto con esse, alterando le proprietà richieste dei pezzi da nitrurare.
Esistono una serie di indicazioni per le relazioni da rispettare tra i requisiti di produzione ed i requisiti di attrezzature, in funzione del peso dei pezzi da nitrurare, della durata, della temperatura e del tipo di processo utilizzato.

4.11 Problemi comuni nella nitrurazione

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

- Bassa durezza o limitata profondità dello strato
- Colorazione dei pezzi
- Eccessivi cambiamenti dimensionali
- Rotture e scagliamenti delle superfici nitrurate
- Variazioni della percentuale di dissociazione dell'ammoniaca
- Eccessivo spessore della coltre bianca
- Ostruzioni nelle linee di immissione e scarico dei gas

Un'opportuna conoscenza delle cause che portano a questi problemi dovrebbe consentire di evitarli, prevedendoli e correggendoli.
Di seguito sono riportate una serie di possibili cause che comportano gli inconvenienti sopra elencati.

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

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

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

- Eccessivi cambiamenti dimensionali possono essere dovuti a:
  1 Inadeguata riduzione degli sforzi prima della nitrurazione
  2 Inadeguato appoggio dei pezzi durante la nitrurazione
  3 Inappropriata progettazione dei pezzi, come asimmetria del disegno, ampie variazioni dello spessore delle sezioni
  4 Diversità degli strati sulle varie superfici dei pezzi, causati da:
    a condizioni non uniformi, dovute alla forma del forno oppure al sistema di posizionamento dei pezzi in lavorazione
    b variazione del potere di assorbimento delle superfici, derivante da soste nelle procedure o da variazioni della superficie di metallo rimosso, dalla tecnica usata per la finitura superficiale, o dal grado di pulizia.

- Rotture e scagliamenti delle superfici nitrurante possono essere dovute a dissociazioni superiori all'85% ed inoltre, soprattutto per gli acciai contenenti alluminio, derivano da:
  1 Errori di progettazione, in particolare la presenza di spigoli vivi
  2 Eccessivo spessore della coltre bianca
  3 Decarburazione della superficie dovuta al precedente trattamento termico
  4 Improprio trattamento termico preliminare

- Le variazioni della percentuale di dissociazione dell'ammoniaca possono essere causate da
  1 Carico eccessivamente ridotto per la capacità del forno
  2 Sovradimensionamento delle superfici dei componenti e delle attrezzature del forno
  3 Dispersione o perdita del campione dal recipiente
  4 Variazione della portata di gas, dovuto ad una variazione della pressione nel forno
  5 Variazione della temperatura del forno.

- Eccessivo spessore della coltre bianca può derivare da:
  1. Temperatura di nitrurazione troppo bassa.
  2 Percentuale della dissociazione sotto il minimo consentito (15%).
  3 Soffiaggio veloce con ammoniaca grezza, anziché con ammoniaca scissa, sopra 480 °C durante il raffreddamento lento.

Le ostruzioni nelle linee di immissione e scarico dei gas derivano da precipitati che si formano durante la reazione dell'ammoniaca con i vari composti comunemente presenti nell'acqua domestica. Questi precipitati possono ostruire le linee e causare aumenti di pressione all'interno del forno o impedire l'apertura delle valvole. Si superano tali inconvenienti utilizzando linee più grandi o sottoponendole a periodica manutenzione con soluzioni acide.

4.12 Processi particolari di nitrurazione

Gli acciai nitrurati, specie se lo strato superficiale è costituito da fase ε e presenta spessore sufficiente, resistono molto bene alla corrosione da parte di acque inquinate, soluzioni saline e basiche, oli minerali e prodotti di combustione di idrocarburi e gas naturali.

La maggior resistenza di acciai nitrurati rispetto al metallo base e ad analoghi acciai sottoposti a trattamenti di cementazione è stata messa in evidenza da esperienze eseguite già a partire da alcuni decenni or sono; più recentemente sono state effettuate anche determinazioni del potenziale del metallo immerso in soluzioni saline, misurando per la fase ε superficiale un potenziale di circa + 0,10 V contro circa - 0,5 V della parte interna non nitrurata. In seguito a queste osservazioni sono stati presi in considerazione, per quanto non molto diffusi nella pratica, trattamenti di nitrurazione differenti dall'usuale, indicati come "nitrurazioni protettive". Poiché in questi casi la fase ε, non voluta viceversa nelle nitrurazioni di durezza, gioca un ruolo essenziale, il trattamento viene condotto con ammoniaca pura a temperature dell'ordine di 700°C, il che favorisce anche un più rapido accrescimento degli strati nitrurati, costituiti evidentemente in tali condizioni da fase ε all'esterno e da azoto-austenite sottostante (Figura 33).

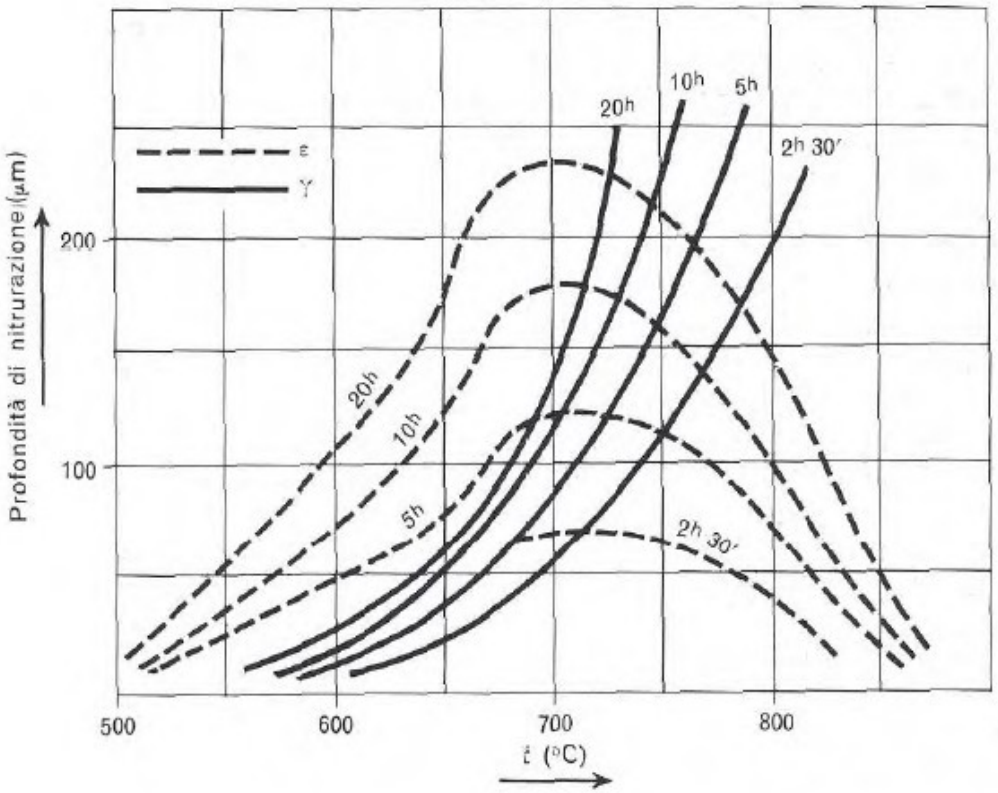


Fig. 33 : Rappresentazione schematica dell'accrescimento degli strati γ ed ε su ferro nitrurato in varie condizioni sperimentali (con ammoniaca pura).

In seguito a lento raffreddamento l'azoto-austenite si trasforma e compaiono tre strati costituiti rispettivamente da α + γ, γ', ε. Sono state eseguite con esito positivo esperienze, oltreché su ferro e acciai, anche su ghise.
Gli studi più recentemente eseguiti sulla trasformazione di tipo martensitico che si ottiene per tempra dell'azoto-austenite (Figura 34) permettono inoltre di intravedere qualche altra applicazione della nitrurazione ad alta temperatura.

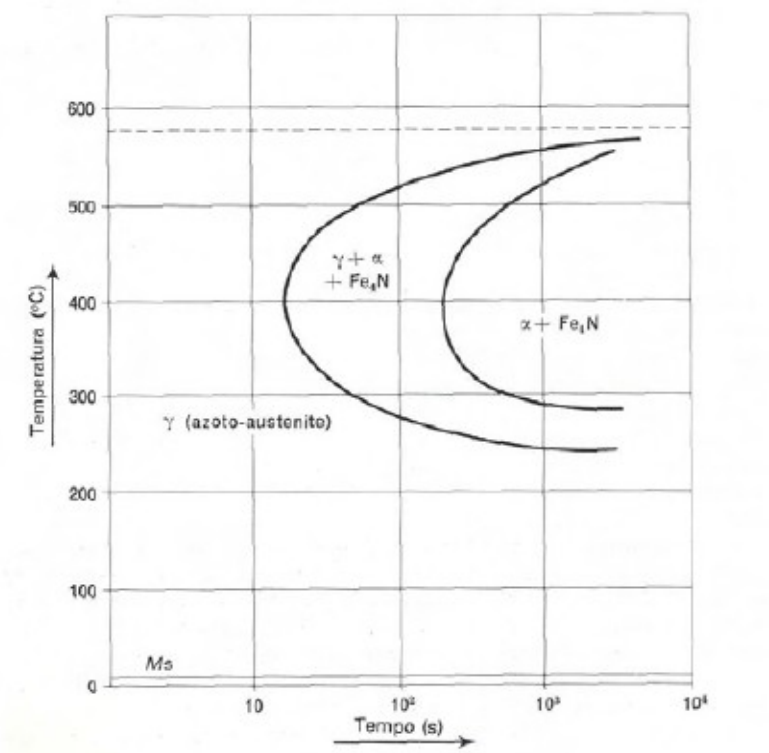


Fig. 34 : Curve Tempo-Temperatura-Trasformazione della azoto-austenite di composizione eutettoidica (N = 2,4% in peso)

Il processo di nitrurazione risulterebbe sensibilmente più rapido, ma evidentemente si perderebbero alcuni vantaggi, tra i quali quelli di poter evitare successivi trattamenti termici e di poter mantenere inalterata la struttura della parte interna dell'acciaio. Massime durezze sono state ottenute per trattamento termico di acciai nei quali lo strato nitrurato era costituito per la massima parte da austenite con tenore di azoto inferiore al 2,7%; si è inoltre pensato di ovviare all'inconveniente della scarsa durezza dello strato ε soprastante (che altrimenti dovrebbe essere eliminato meccanicamente), trasformando anche questo in azoto-austenite mediante un trattamento finale con idrogeno (denitrurante), eseguito sempre alla temperatura di 700°C.
Si deve però osservare che una tempra diretta dell'azoto-austenite non porta generalmente a strutture martensitiche. La temperatura di inizio della trasformazione martensitica (Ms) corrisponde infatti, per l'azoto-austenite di composizione eutettoidica, a 35°C. Ciò significa che

si ottiene per tempra diretta una percentuale di azoto-martensite via via più elevata solo se la temperatura del bagno scende al di sotto di tale limite: per tempre a oltre - 70°C la percentuale di azoto-martensite sembra stabilizzarsi intorno a 60-70%. Il quantitativo di azoto-austenite residua è pertanto sempre notevole e in particolare è prossimo al 100% per tempra diretta in acqua.

4.13 Processi di carbonitrurazione

L'eventuale presenza di fase ε negli strati superficiali costituisce, come si è detto, un grave difetto degli usuali trattamenti di nitrurazione di durezza.

Sostanzialmente diversa si presenta la situazione quando nel corso di processi di carbonitrurazione si forma una soluzione solida ε nella quale gli atomi di azoto possono essere sostituiti fino a un massimo del 55% da atomi di carbonio, il cui contenuto in peso può così raggiungere circa il 3,5% in peso. L'inserimento del carbonio, mentre non modifica in misura sensibile le costanti reticolari che rimangono entro ampi limiti funzione del contenuto complessivo di interstiziali (C + N), provoca un progressivo aumento della durezza di strati ε compatti, che sale da valori dell'ordine di 200 Vickers nel caso della presenza di solo azoto, fino a valori prossimi a 800 Vickers per le più alte concentrazioni di carbonio.

Tale effetto è ancora accentuato se sono presenti anche metalli con elevata affinità per il carbonio, come ad esempio cromo e manganese, solubili in proporzioni assai rilevanti nella fase ε.

4.14 Carbonitrurazione ferritica

I carbonitruri ε, insieme a fasi tipo γ' e a cementite, costituiscono lo strato superficiale, di spessore usualmente compreso tra 10 e 25 μm e caratterizzato da notevole resistenza all'usura e al grippaggio, ottenibile con i processi di carbonitrurazione a bassa temperatura.

Si intende con tale dizione comprendere tutto il complesso di trattamenti condotti a temperature inferiori al punto A_1 del diagramma di stato Fe-C, cioè fino a un massimo dell'ordine di 700°C, facendo uso di mezzi liquidi o gassosi capaci di apportare contemporaneamente alla superficie del pezzo sia carbonio che azoto. Da tempo inseriti nei cicli di produzione industriale sono i cosiddetti trattamenti di carbonitrurazione "ferritica", condotti a temperature generalmente comprese tra 560° e 580°C in bagni salini fusi a base di cianati e cianuri alcalini e in atmosfere contenenti ammoniaca e gas o vapori a effetto carburante (usualmente CO, CH_4); più recenti e ancora in fase di studio e sperimentazione sono i trattamenti effettuati in ambiente gassoso a temperature più alte, nel corso dei quali si ha anche sensibile formazione di azoto-austenite e in particolare i processi "in plasma", indicati generalmente come nitrurazione e carbonitrurazione "ionica", il cui inizio di utilizzazione pratica, attualmente in fase di notevole espansione, risale

a poco più di una decina di anni fa.
Una caratteristica che differenzia i processi di carbonitrurazione a bassa temperatura dai classici processi di indurimento superficiale sta nel fatto che al di sotto dello strato più esterno, alla cui composizione già si è fatto cenno e che viene per lo più indicato come *st*rato dei composti, compare una zona nella quale si verifica prevalentemente una diffusione di azoto, capace di provocare, nelle prime decine di micrometri, la precipitazione di nitruri e carbonitruri del ferro e dei metalli presenti nella lega sottoposta al trattamento.
In questa zona di diffusione, che può raggiungere complessivamente la profondità di alcune centinaia di micrometri, si crea un regime di tensioni residue di compressione parallele alla superficie dei pezzi tale da portare ad un aumento del limite di fatica rispetto a quello dell'acciaio base. Per sollecitazioni vicine al limite di fatica, la nucleazione di frattura ha infatti luogo in ogni caso all'interfaccia tra matrice e strato di diffusione: a più alti spessori di tale strato corrispondono evidentemente maggiori profondità delle zone di innesco di rottura e di conseguenza più elevati carichi sopportabili in esercizio.
I processi di carbonitrurazione a bassa temperatura trovano pertanto sempre più ampie applicazioni industriali per quei particolari che per le loro condizioni di impiego devono presentare elevate resistenze non solo all'usura ma anche alla fatica, ad esempio, facendo riferimento al settore automobilistico, camicie di cilindri, bilancieri, valvole, alberi a camme, parti di cambi di velocità,zone particolari di alberi a gomito.

4.15 Carbonitrurazione con bagni di sali fusi

I primi bagni salini fusi utilizzati in processi di carbonitrurazione derivano sostanzialmente dai bagni per cementazione liquida, differenziandosene per l'alto contenuto di cianato (KCNO = 45%), accanto a cianuro (KCN = 45%) e carbonato potassico; successivamente, al fine di evitare gli inconvenienti connessi con l'alta percentuale di cianuri, si è manifestata la tendenza a diminuirne il quantitativo a percentuali di appena qualche unità.
I primi tipi di bagni danno origine a strati con basso contenuto complessivo di interstiziali, ma alto tenore di carbonio (~ 1,7%), quindi di elevata durezza, che costituiscono la totalità della zona superficiale per trattamenti di 5-6 ore, ma contenenti anche γ' per carbonitrurazioni di 2-3 ore. In queste condizioni, che corrispondono in genere ai tempi dei trattamenti industriali, lo spessore dello strato dei carbonitruri risulta dell'ordine di 10 μm.
Gli usuali elementi leganti degli acciai, salvo il nichel che presenta affinità per l'azoto minore del ferro, tendono a bloccare l'azoto in superficie sotto forma di composti, mentre il nichel ne rallenta la diffusione verso zone più interne.
L'aumento, nei bagni, del contenuto di cianato rispetto a quello di cianuro porta a maggior velocità di formazione degli strati carbonitrurati, con aumento della percentuale di azoto e

diminuzione del contenuto di carbonio nella fase ε, che risulta meno compatta e, già intrinsecamente, meno dura. Mentre i primi tipi di bagni sono più indicati per particolari idonei a sopportare usura a secco, i bagni con minore o minima percentuale di cianuri permettono di ottenere pezzi adatti a lavorare in condizioni di usura in presenza di lubrificanti o con possibilità di rodaggio delle superfici in tempi brevi. L'aggiunta ai bagni a base di cianati di piccolissimi quantitativi di ioni S^{--} fino a un massimo di 30-40 ppm, in seguito a formazione di anioni con zolfo ad alto numero di ossidazione e all'effetto di questi sulle reazioni di rigenerazione dei cianati dai cianuri, aumenta sensibilmente la velocità di formazione degli strati induriti e quindi, a parità di tempo, il loro spessore e porta a un contenuto di interstiziali della fase ε prossimo al teorico $Fe_2(N,C)$, con carbonio intorno all'1,3% in peso.

4.16 Carbonitrurazione in ambiente gassoso

I trattamenti di carbonitrurazione gassosa, condotti a temperature più alte (di solito intorno a 700°C) in ambiente di ammoniaca con addizione di quantità in genere corrispondenti di metano o di gas ottenuti con generatori esotermici o endotermici, derivano direttamente dai processi di nitrurazione messi a punto in seguito alle prime ricerche teoriche e tecnologiche sull'effetto nitrurante di atmosfere gassose ammoniaca-idrogeno.

Solo però dopo un trentennio, sulla fine degli anni sessanta, in seguito a più complessi studi sull'effetto dell'aggiunta di gas carburanti, ha inizio lo sviluppo industriale di tali processi, oggetto poi di numerosi brevetti.

Nel complesso meccanismo di azione delle miscele carbonitruranti esplicano un ruolo favorevole sulla velocità di accrescimento di fasi ε sia il contenimento in limiti non eccessivi del potere carburante del mezzo, sia la presenza di vapore d'acqua e di anidride carbonica, capaci di provocare una certa ossidazione superficiale del metallo.

L'effetto positivo di un limitato potenziale ossidante, che può derivare anche direttamente dalla presenza di quantità di ossigeno dell'ordine dell'1% nella atmosfera di trattamento, è stato interpretato suggerendo che l'ossigeno possa impedire, nei primi stadi del processo, la formazione superficiale di cementite, la cui presenza renderebbe più difficile il successivo inserimento dell'azoto e avanzando l'ipotesi che l'ossigeno medesimo, entrando in soluzione solida nel reticolo, faciliti l'inserimento degli altri interstiziali.

L'individuazione di fasi costituite da ossicarbonitruri e ossinitruri metallici complessi fa ritenere più che probabile una certa possibilità di vicarianza di atomi di ossigeno e di azoto anche nelle fasi ε, mentre d'altra parte la presenza di cementite nello strato carbonitrurato ha mostrato un effetto ritardante sull'accrescimento di ε.

Gli strati superficiali presentano basso contenuto complessivo di interstiziali (N + C = 25% at.), ma tenori molto alti di carbonio (2,2% in peso).

Ciò significa che gli strati ottenuti per carbonitrurazione gassosa sono caratterizzati da bassa porosità ed elevata durezza, caratteristiche che consigliano l'utilizzazione dei pezzi sottoposti a tali trattamenti in condizioni di esercizio nelle quali prevalgano azioni di usura a secco e sono assai simili a quelli ottenuti con i processi in bagni di sali fusi con alto contenuto di cianuri, più costosi e inquinanti. Ne risulta evidente la recente tendenza a sostituire i processi in bagni salini con quelli in ambiente gassoso. A vantaggio di questi ultimi gioca anche una maggiore facilità di controllo e una notevole versatilità, conseguenti a una possibile variazione del tipo di atmosfera gassosa. Questa versatilità può essere esaltata con l'adozione di processi a due stadi, il primo dei quali costituito da una semplice nitrurazione: si ha un più rapido accrescimento degli strati superficiali ed è possibile ottenere strati molto duri con alte percentuali di cementite, o superfici più morbide con elevati quantitativi di fase ε se si prolunga la durata dei due stadi.

4.17 Nitrurazioni e carbonitrurazioni ioniche

La possibilità di effettuare trattamenti di indurimento superficiale per bombardamento ionico, prospettata negli anni sessanta, solo recentemente è andata acquisendo un posto di rilievo nella tecnologia industriale. I processi si basano sull'effetto ionizzante della scarica elettrica luminescente sui componenti di un'atmosfera rarefatta (all'incirca tra 50 e 1000 Pa) costituita generalmente da ammoniaca e idrogeno o da azoto e idrogeno (20 : 80), con aggiunta di metano (3-5%) se si vuole ottenere un'azione carbonitrurante. Il dispositivo elettrico di alimentazione a corrente continua deve essere regolabile in modo che la scarica non evolva verso l'arco elettrico. Un'opportuna differenza di potenziale (500-1000 V) tra le pareti del forno, che funzionano da anodo e il pezzo costituente il catodo provoca l'impatto degli ioni, fortemente accelerati e dotati pertanto di elevata energia cinetica, contro la superficie da trattare.

Si opera con "forni" a parete fredda (cioè non riscaldati) e a parete calda, ma in ogni caso è l'energia d'urto a provocare direttamente il riscaldamento della zona superficiale interessata dal processo d'impiantazione ionica (almeno sopra 300°C*),* determinando il distacco dalla superficie medesima di elettroni e di atomi di ferro, ossigeno e carbonio: in tal modo si riesce ovviamente a eliminare strati passivanti che si possano ritrovare sulla lega trattata.

Questa azione riducente, che permette l'estensione del processo anche ad acciai inossidabili, può eventualmente essere svolta dal solo idrogeno, inviato in forno nella fase preliminare del trattamento, a una temperatura almeno intorno a 200°C.

Lo strato di composti che si forma per carbonitrurazione in plasma è generalmente dell'ordine di 10 μm, più sottile cioè di quelli che prendono origine con i processi in bagni salini e in atmosfera gassosa è costituito da ε e γ'. Considerando le caratteristiche del nitruro ε, è evidente che per semplice nitrurazione si ottengono strati di durezza inferiore a quelli che si formano in seguito a carbonitrurazione.

Il tenore di interstiziali presenti in ε si mantiene relativamente basso (26-27% at.), ma nel caso dei processi di carbonitrurazione lo strato è estremamente compatto, con elevato contenuto di carbonio (oltre 2% in peso) e pertanto caratterizzato da elevata durezza, che nel caso di acciai legati può superare i 1100 Vickers.
Lo spessore totale dello strato indurito aumenta ovviamente prolungando i tempi di trattamento, ma se si superano quattro ore gli ulteriori incrementi nello spessore totale dello strato superficiale sono quasi interamente dovuti a un aumento della seconda zona, in corrispondenza con l'interfaccia della matrice, mentre diminuisce il contenuto di carbonio e azoto nei cristalli superficiali: un prolungamento dei tempi di trattamento provoca pertanto un aumento dello spessore complessivo, ma non un arricchimento di elementi interstiziali dello strato in superficie. Se si superano sei ore di trattamento, all'interfaccia tra lo strato superficiale e la matrice si può verificare un progressivo aumento del contenuto di carbonio che, bloccando la diffusione dell'elemento medesimo verso l'interno, ne provoca un accumulo in superficie, fino a che le fasi ε raggiungono le condizioni di equilibrio con Fe_3C.La formazione di cementite nella zona più esterna impedisce il contatto dei cristalli ε con l'atmosfera di trattamento, determinando una sensibile diminuzione della velocità di accrescimento dello strato superficiale ε. Il minore apporto di carbonio non viene compensato da un maggiore arricchimento di azoto, poiché è assai limitato il potenziale che se ne realizza in superficie con i trattamenti per bombardamento ionico.
Per quanto concerne gli strati di diffusione, i valori del loro spessore, che a parità di tutte le altre condizioni sono solo funzione della concentrazione di azoto nella ferrite, risultano del medesimo ordine di grandezza di quelli rilevabili su pezzi carbonitrurati con i processi tradizionali. Si deve ancora osservare che alcuni forni per carbonitrurazione ionica attualmente in uso non consentono un raffreddamento sufficientemente rapido dei pezzi dopo il trattamento: di conseguenza, in acciai al solo carbonio e in acciai basso-legati senza alluminio, il raffreddamento lento provoca un'estesa precipitazione di nitruri nella parte più esterna dello strato di diffusione dell'azoto, con una certa diminuzione di durezza nella zona corrispondente.
Dal punto di vista dell'utilizzazione industriale del processo, le applicazioni più opportune risultano evidentemente, da quanto si è detto, quelle relative a particolari per i quali siano richieste strette tolleranze dimensionali ed elevate resistenze a fenomeni di usura a secco; in questi casi il costo più alto del processo rispetto a quelli tradizionali, l'impossibilità di utilizzare particolari metallici di grandi dimensioni, la necessità di appoggiare il pezzo nel forno, con conseguenti limitazioni operative, sono compensate dalle bassissime deformazioni, dalle alte durezze conseguibili, dalla possibilità di sottoporre al trattamento acciai inossidabili, altrimenti non suscettibili di indurimento superficiale a causa della loro scarsa reattività dovuta, come già si è ricordato, ai ben noti fenomeni di passivazione.
I processi di nitrurazione e carbonitrurazione ionica potrebbero costituire il trattamento di

elezione per particolari di acciaio inossidabile ferritico e austenitico, se le proprietà chimiche delle superfici non ne risultassero fortemente degradate.
Considerata l'ampiezza del campo ε $(Fe, Cr)_2N$ (possibilità di sostituzione di circa il 30% di atomi di ferro del nitruro Fe_2N con atomi di cromo) sembrerebbe possibile ottenere in superficie uno strato monofasico di questo tipo, solo però avvicinandosi al massimo grado di nitrurazione: non c'è dubbio che in tal caso si dovrebbero raggiungere condizioni ottimali di resistenza alla corrosione, considerate le caratteristiche di ε a proposito di nitrurazioni protettive.
Il potenziale di azoto delle atmosfere gassose nitruranti e carbonitruranti è tuttavia relativamente basso e di conseguenza altrettanto limitato risulta il contenuto di azoto dello strato superficiale.

CAPITOLO 5

TRATTAMENTO TERMICO DI TEMPRA AD INDUZIONE

5.1 Introduzione

Il riscaldamento tramite induzione elettromagnetica viene utilizzato per fornire calore a materiali conduttori servendosi di un campo magnetico variabile le cui linee di forza entrino nel pezzo. Il campo elettrico indotto da questo processo crea una differenza di potenziale che induce una corrente elettrica all'interno del materiale dipendente dalla forma e dalle caratteristiche dello stesso. Tali correnti indotte, fluendo in opposizione alla resistenza di un conduttore per natura imperfetto, dissipano energia per effetto Joule producendo calore.
Numerose operazioni per la lavorazione di metalli possono essere eseguite tramite riscaldamento ad induzione, ossia fusione, saldatura, brasatura, trattamenti termici, riscaldamento in preparazione ad una lavorazione a caldo, rifinitura. L'uso prevalente si riscontra nel trattamento termico eseguito per l'indurimento della superficie dell'acciaio e della ghisa. A confronto con le tecniche che si servono del forno come fonte di calore questo sistema risalta per il risparmio di energia e per le elevate temperature che consente di raggiungere. Questo metodo senza contatto e con generazione del calore all'interno del pezzo presenta altri vantaggi: la facilità di automazione e controllo del processo, una ridotta richiesta di spazio nel piano, condizioni di lavoro calme e pulite, idoneità all'integrazione del sistema all'interno di una produzione in linea, capacità di automonitoraggio.

5.2 Principi del riscaldamento ad induzione

Il sistema di riscaldamento ad induzione è costituito schematicamente da una spira induttrice, un alternatore di corrente, che fornisce la potenza, e dal pezzo di lavoro stesso. La spira si presenta in diverse forme dipendenti dal modello di riscaldamento che si vuole ottenere ed è connessa al generatore di potenza, che le fornisce il flusso di corrente alternata responsabile della creazione del campo magnetico. L'intensità di quest'ultimo dipende dal numero di spire dell'avvolgimento all'interno del quale viene posto l'oggetto conduttore (figura 35). Come espresso dalla legge di Faraday sull'induzione elettromagnetica, all'interno del
pezzo nascono delle correnti parassite. La suddetta legge mette in relazione il potenziale indotto (e) con la variazione nel tempo del flusso del campo magnetico concatenato e il numero di spine N:

$$e = -N\frac{d\Phi}{dt}$$

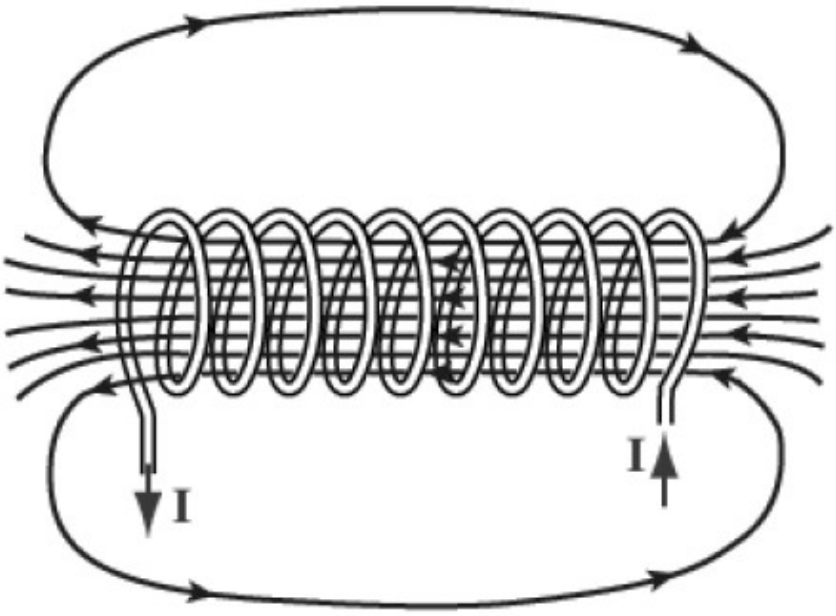


Fig. 35 : Esempio di avvolgimento con visualizzazione delle linee del campo

5.3 Caratteristiche delle correnti indotte

Le correnti indotte fluiscono in direzione contraria rispetto alla direzione della corrente percorsa nella spira descrivendo una sorta di "immagine ombra" dell'avvolgimento conduttore (figura 36).

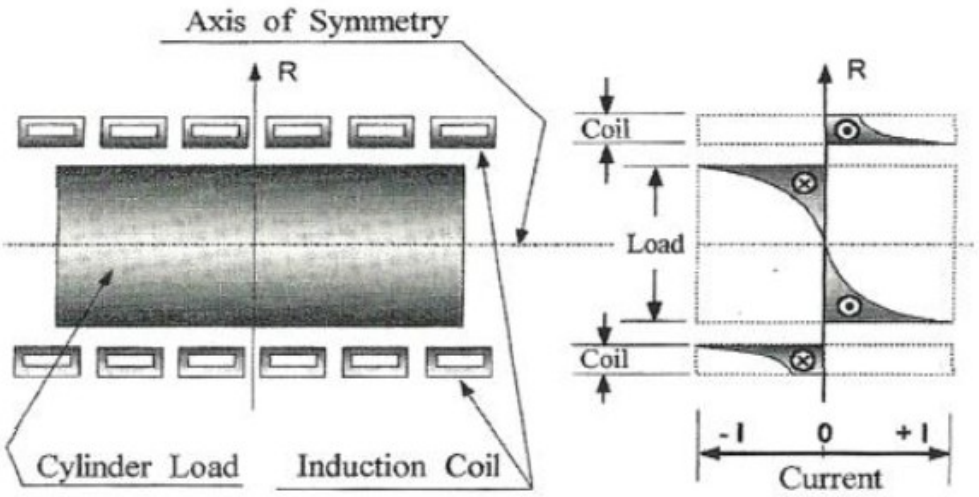


Fig. 36 : Distribuzione delle correnti indotte rispetto alla corrente nell'induttore

Per il verificarsi di un effetto analogo a quello che le ha create, tali correnti inducono a loro volta una campo magnetico che si manifesta in opposizione a quello generato dall'avvolgimento: è questo fenomeno che previene la penetrazione all'interno del pezzo, realizzando il così detto "skin effect", che consiste nella maggior concentrazione delle correnti nelle zone più vicine alla superficie. Una formula descrivente approssimativamente la profondità di penetrazione è la seguente:

$$d = \sqrt{\frac{\rho}{\pi \mu_0 \mu f}}$$

Dove ρ è la resistività del pezzo, μ_0 la permeabilità magnetica nel vuoto, μ la permeabilità magnetica nel pezzo, f la frequenza del campo magnetico alternato. A causa dell'effetto pelle è possibile dimostrare che le correnti indotte, in un oggetto piano largo e di spessore maggiore rispetto alla profondità di penetrazione, decrescono esponenzialmente dalla superficie al centro del pezzo (figura 37).

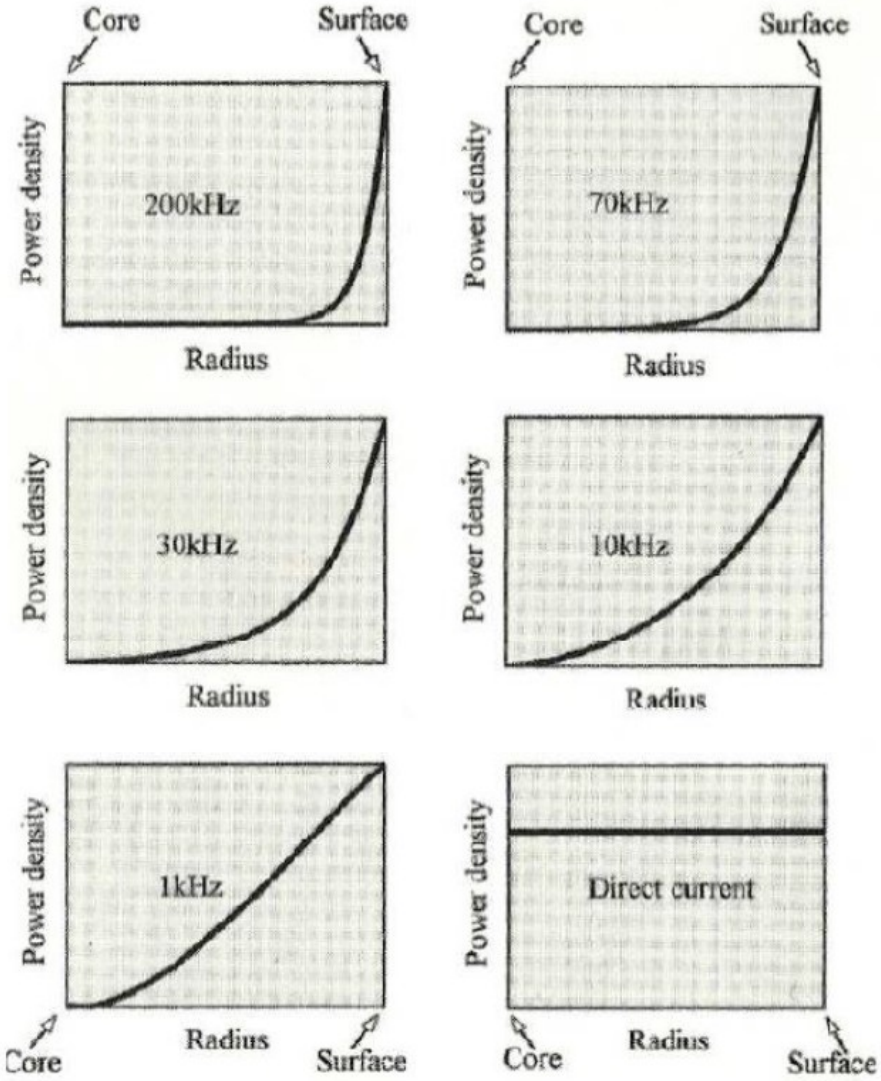


Fig. 37 : Distribuzione della corrente nella sezione di un conduttore (pezzo cilindrico) al variare della frequenza

5.4 Riscaldamento e modellazione del flusso

Gran parte del riscaldamento in termini di potenza in termini di calore sviluppato per effetto Joule; il resto deriva da perdite per isteresi nei materiali ferromagnetici durante l'inversione del campo magnetico. Le variabili che influenzano significativamente il riscaldamento possono essere riassunte come segue:

- Intensità del campo magnetico
- Vicinanza del pezzo all'avvolgimento
- Proprietà magnetiche ed elettriche del materiale quali la permeabilità magnetica (μ) e la resistività elettrica (ρ).

L'andamento del riscaldamento varia secondo l'applicazione utilizzata e l'analisi matematica del procedimento è generalmente complessa, eccetto per alcuni casi di geometria semplice come pezzi cilindrici o piastre. Tale difficoltà è conseguenza di una generazione di calore non uniforme attraverso il pezzo, della presenza di trasferimento del calore stesso (attraverso la conduzione) e, fattore molto importante, del fatto che le proprietà elettriche e magnetiche del pezzo subiscano, per la maggior parte dei materiali, una forte dipendenza dalla temperatura.
Il grado di accoppiamento tra il pezzo e il campo magnetico dell'avvolgimento è determinato dal numero di linee di flusso magnetico che entrano nel pezzo. Questa densità di flusso è proporzionale alla corrente che percorre le spire e la quantità di energia trasferita dipende dal quadrato del numero di linee di flusso intercettate dal pezzo. In particolare è la frequenza della corrente dell'avvolgimento ad influenzare il modello di correnti indotte, poiché le linee di flusso tendono a rimanere più vicine al conduttore quanto maggiore è il suo valore. Tale effetto provoca una perdita di flusso a causa dello spazio situato tra l'oggetto e l'avvolgimento: in questa zona, detta "air gap", si concentrano un quantitativo crescente di linee all'aumentare della frequenza. E' possibile utilizzare dei materiali ferromagnetici opportunamente posizionati, fungenti da concentratori di flusso, in modo tale da guidare le linee nelle zone desiderate.

5.5 Risposta dell'acciaio ad un trattamento termico ad induzione

Analogamente ai casi di riscaldamento convenzionali, la durezza e il profilo di durezza della zona trattata termicamente dipendono solamente dalla composizione chimica dell'acciaio e dal mezzo di tempra. La questione principale da considerare risulta pertanto la fase di austenitizzazione, i cui parametri fondamentali da controllare sono temperatura e tempo.
Per trasformare completamente un acciaio nella fase austenite è necessario che esso permanga per un determinato tempo ad una temperatura superiore al punto critico A_3. Tale valore dipende dalla struttura iniziale del materiale ma anche dall'entità del superamento della temperatura di inizio trasformazione austenitica. Il riscaldamento ad induzione permette il raggiungimento di temperature più elevate rispetto a quelle ottenibili nei processi convenzionali in forno. Si osserva che il riscaldamento rapido richiede temperature di austenitizzazione più alte, consentendo tuttavia di completare la trasformazione mantenendo tale temperatura per un tempo inferiore. Generalmente le temperature raccomandate, per ridurre o eliminare il tempo di austenitizzazione durante il ciclo di riscaldamento continuo a induzione, sono approssimativamente di 100°C al di sopra del valore superiore critico di equilibrio. In ogni caso si rimane al di sotto dei valori in cui possa avvenire una crescita indesiderata della dimensione del grano. Un ulteriore innalzamento della temperatura può rendersi necessario nel caso di acciai con un contenuto di elementi in lega che stabilizzino la cementite (per esempio titanio, cromo, molibdeno, vanadio, tungsteno). Per queste ragioni è sempre bene disporre della

composizione chimica completa per ogni lotto impiegato in processi di trattamento ad induzione; quando questo non sia possibile sarà opportuno determinare la temperatura di austenitizzazione attraverso analisi sperimentali. Un ulteriore vantaggio dell'uso di trattamenti termici ad induzione è la loro capacità di impartire al materiale una durezza superiore rispetto a quella raggiunta convenzionalmente in forno. Tale importante caratteristica è attribuibile a tre sorgenti: tensioni residue, piccole quantità di austenite residua, segregazioni di carbonio. Tensioni di compressione nascono nella superficie indurita per effetto del maggior volume specifico caratteristico della martensite rispetto a quello della bainite e della perlite. L'incremento di durezza dovuto alla presenza di segregazioni deriva dal fatto che, nel rapido riscaldamento con brevi tempi di mantenimento, si determinano variazioni del contenuto di carbonio entro i grani di austenite; questo fenomeno fa sì che durante la tempra si formi una miscela di martensite ricca e povera di carbonio: l'effetto decresce nel caso di acciai il cui contenuto di carbonio superi lo 0,6%-0,8%, oltre il quale la durezza non cambia.

5.6 Proprietà elettriche e magnetiche dell'acciaio

Si è accennato precedentemente a quanto siano importanti, per il successo di un riscaldamento ad induzione, le proprietà del materiale quali la permeabilità magnetica e la resistività elettrica. Entrambi i fattori, infatti, entrano nella formula della profondità di penetrazione; una volta che essi siano stati fissati si è in grado di agire sulla profondità stessa unicamente modificando la frequenza. In genere le frequenze elevate sono usate per ottenere un rafforzamento superficiale, mentre quelle più basse sono impiegate per indurire completamente la struttura. Le proprietà magnetiche ed elettriche del materiale sono fortemente dipendenti dalla temperatura e il loro comportamento subisce una variazione di pendenza in corrispondenza a quei valori in cui avviene la trasformazione di fase $\alpha \rightarrow \gamma$. Spesso può essere rappresentata come funzione lineare della temperatura:

$$\rho(t) = \rho_o[1 + \alpha(T - T_0)]$$

Dove ρ_o è la resistività a temperatura ambiente T_0 ; ρ è la resistività alla temperatura T, α è il coefficiente di temperatura della resistività elettrica. Per materiali come acciai, la resistività elettrica α è una funzione non lineare della temperatura (varia in base alla struttura allotropica del Fe.

5.7 Sistemi di tempra

L'induzione elettromagnetica costituisce una modalità di riscaldamento impiegata in differenti operazioni di trattamento termico, ovvero:

- Rafforzamento superficiale completo
- Ricottura e distensione
- Normalizzazione e tempra
- Indurimento per precipitazione e invecchiamento
- Affinamento del grano

Per determinare il sistema di tempra adeguato alla realizzazione del profilo di indurimento desiderato nel materiale è necessario prendere in considerazione alcuni fattori:

- Dimensioni e geometria della parte da trattare
- Tipologia di operazioni di austenitizzazione conseguita (superficiale o completa)
- Modalità di riscaldamento con induttore fermo o in movimento
- Temprabilità

I due sistemi più comuni adottati per il raffreddamento veloce, che consente di ottenere la tempra del materiale, consistono nella tecnica spray ad anelli e in quella ad immersione.

La prima si serve di uno o più anelli coassiali con la spira conduttrice: essi possono essere posizionati immediatamente sotto, di fianco oppure concentrici rispetto al conduttore (figura 38). Nel caso di oggetti non simmetrici l'apparato temprante, simile alla spira, riproduce generalmente la stessa forma della parte da temprare.

Fig. 38 : Esempio di sistema di raffreddamento ad ugelli posto in seguito alle spire dell'induttore (sistema con pezzo-induttore in movimento)

I mezzi tempranti più frequentemente utilizzati nella pratica dei trattamenti termici ad induzione, analogamente alle tecniche in forno, sono acqua e olio. L'olio è tipicamente impiegato quando il trattamento termico deve essere eseguito su acciai ad elevata temprabilità o su parti soggette più facilmente a rotture o distorsioni. L'uso dell'acqua è molto diffuso, tuttavia richiede una particolare attenzione sia alla temperatura che alla pulizia della stessa:

- la temperatura risulta fondamentale per limitare eventuale distorsioni sul pezzo in fase in tempra
- la purezza dell'acqua influisce sull'integrità del sistema del circuito di raffreddamento evitando ostruzioni e depositi

Per le applicazioni di indurimento ad induzione sono comuni anche mezzi tempranti come soluzioni di alcool polivinile e aria compressa. Il primo è usato per ottenere l'indurimento di materiali con limitate capacità di rafforzarsi: in essi l'uso dell'olio non eserciterebbe un'azione temprante di entità sufficiente al raggiungimento del rafforzamento desiderato, mentre l'acqua porterebbe ad un raffreddamento troppo drastico, responsabile della formazione di distorsioni o cricche. L'alcool polivinile è uno dei così detti polimeri tempranti e presenta il vantaggio, rispetto agli oli, di non essere infiammabile. L'aria compressa viene utilizzata per gli acciai con elevata temprabilità che presentino un calore da rimuovere dalla superficie relativamente basso. Un'applicazione tipica è il raffreddamento di denti di ingranaggi (figura 39).

Fig. 39 : Esempio trattamento di indurimento per induzione di denti di ruota dentata

A seguito di una tempra inadeguata possono presentarsi alcuni problemi, tra i quali cricche di tempra, punti deboli, distorsioni. Punti deboli talvolta si verificano nel caso in cui venga usato come mezzo temprante l'acqua: l'elevata temperatura del pezzo può indurre la formazione di uno strato di vapore acqueo a contatto con la superficie e se, per effetto della scarsa pressione, il fluido stesso non è in grado di rimuoverlo, tale fenomeno impedisce la realizzazione di un

efficace scambio termico, ostacolando così la formazione della struttura martensitica. L'effetto è più grave negli acciai dotati di scarsa temprabilità e si può attenuare migliorando il progetto dell'anello di tempra o modificando la configurazione dell'intero dispositivo di raffreddamento.
Le cricche di tempra sono tipicamente una conseguenza dei seguenti fattori:
- Eccessiva severità di tempra (particolarmente critica negli acciai ad elevato contenuto di carbonio)
- Mancata uniformità del trattamento
- Modifiche dei profili di tempra sulla parte da trattare con aree di transizione insufficienti
- Rugosità superficiale

Distorsioni del pezzo lavorato sono causate dalla presenza di tensioni residue, di riscaldamento irregolare o raffreddamento non uniforme e dalla particolare geometria dell'oggetto stesso; esse possono sempre essere controllate modificando le modalità di riscaldamento e di tempra.

5.8 Applicazioni

I trattamenti termici ad induzione sono stati introdotti nel 1930 e applicati ad un'ampia varietà di produzioni in serie. Inizialmente l'uso prevalente fu il riscaldamento di superfici assialsimmetriche di oggetti in acciaio, come assi e alberi; in seguito sono state sviluppate tecniche di indurimento superficiale per pezzi di geometria più complessa. Di recente, indurimento ad induzione e tecniche di ricottura sono state studiate per ottenere una profondità elevata e trattamenti di intere sezioni trasversali.
Si riportano esempi di componenti in cui è comunemente applicata l'induzione:
Applicazioni di rafforzamento superficiale:
- Campo dei trasporti: alberi a gomito, alberi a camme, alberi di trasmissione, giunti universali, ingranaggi, sedi di valvole, ecc.
- Campo delle macchine utensili: dispositivi di trasmissione e alberi, ecc.
- Fabbricazione oggetti metallici e utensili a mano: rullo da laminatoio, pinze, martelli, ecc.

Applicazioni di rafforzamento completo:
- Componenti strutturali
- Molle di acciaio
- Anelli da catena

5.9 Vantaggi e svantaggi

L'utilizzo del trattamento termico ad induzione permette di evitare molti dei problemi associati al procedimento eseguito in forno. Tra i vantaggi risalta la rapidità del riscaldamento, che rende il metodo particolarmente conveniente nelle operazioni di trattamento termico continuo ad elevato volume di produzione. Grazie all'introduzione di tecnologie a microprocessore i controlli necessari a questo tipo di tecniche sono diventati facilmente disponibili. Inoltre i difetti di decarburazione e scagliatura, uniti alla necessità di atmosfere protettive, possono essere evitati. Infine si tratta di processi che non inquinano e che consentono un uso efficiente dell'energia fornita (con un'appropriata progettazione della spira e selezione dell' attrezzatura può essere convertita in calore, all'interno del pezzo, più dell'80% dell'energia elettrica di output). Simili livelli di efficienza non sono raggiungibili con i metodi convenzionali in forno, in cui una rilevante porzione del consumo di energia viene perduta attraverso la liberazione dei gas caldi. Tra gli svantaggi dell'induzione si considerano le difficoltà nella progettazione dell'avvolgimento conduttore e nella selezione dell'attrezzatura, che devono essere adeguati alla specifica parte da trattare, adattandosi alla geometria e alla temperatura a cui viene ad essere effettuato il trattamento. Questa tecnica è generalmente da escludersi nei casi in cui il volume di produzione sia basso in quanto il trattamento risulta economicamente svantaggioso.

5.10 Fattori di costo del trattamento termico ad induzione

I costi energetici del trattamento ad induzione lo rendono scarsamente concorrenziale rispetto ad altri basati sull'utilizzo di fonti combustibili. Tuttavia la capacità del trattamento in oggetto di eseguire un riscaldamento rapido del metallo permette di ottenere risparmi connessi al ridotto tempo del processo, all'incremento della produzione, alla riduzione del lavoro necessario; da sottolineare inoltre l'opportunità di effettuare il trattamento all'interno di una linea di produzione automatizzata. Infine, consentendo il riscaldamento di piccole porzioni di metallo, tale modalità diventa competitiva nell'ambito di rafforzamenti superficiali e selettivi. Il trattamento termico ad induzione consente inoltre inferiori costi collegati alla scelta dei materiali, potendosi utilizzare acciai comuni al carbonio al posto di costosi acciai in lega. Infatti, unitamente al breve tempo di riscaldamento, esso permette il raggiungimento di temperature di austenitizzazione più elevate, ottenendo così durezze superiori rispetto a quelle conseguibili tramite processi convenzionali con acciai a basso contenuto di carbonio.

5.11 Confronto fra la tempra ad induzione e la nitrurazione

La tempra ad induzione è preferibile, rispetto ad altri trattamenti termici con riscaldamento in forno come ad es la nitrurazione per l'efficacia di rendimento, la velocità, il risparmio energetico. Si ottengono infatti analoghe caratteristiche meccaniche tramite un trattamento più conveniente in termini di tempi e costi, con il vantaggio di non avere praticamente limitazioni di forma e dimensioni dei pezzi da lavorare, applicabile su singoli particolari fino a grandi volumi , associato ad un considerevole risparmio energetico derivante dall'immediato riscaldamento (grazie all'induzione) di specifiche e limitate zone del componente da trattare.

Al confronto con la nitrurazione, inoltre, la tempra ad induzione consente di raggiungere profondità di tempra molto maggiori e senza richiedere tipologie di acciaio specificatamente dedicate, in quanto è basata sulla trasformazione strutturale del materiale e non conseguenti ad una reazione chimica come avviene, appunto, per la nitrurazione (in questo caso innescata dall'assorbimento forzato di azoto). La rapidità propria del processo di tempra ad induzione la rendono, rispetto alle altre lavorazioni meccaniche, una fase costruttiva temporalmente piuttosto "agile": in pochi passaggi, basati sullo studio del disegno meccanico e dei requisiti richiesti, è possibile formulare un preventivo concordando le condizioni di fornitura ed i tempi di consegna.

CONCLUSIONI

Nonostante i numerosi vantaggi offerti dal trattamento termico di tempra ad induzione, in special modo quello di raggiungere profondità di tempra maggiori rispetto alla nitrurazione, nei componenti, che richiedono un'elevata resistenza all'usura e un'elevata durezza dello strato superficiale è preferibile utilizzare la nitrurazione. Il trattamento termico di nitrurazione è in grado di offrire inoltre un migliore controllo delle distorsioni e dell'accuratezza delle dimensioni del pezzo. Ed è per questo che pur avendo perso la sua centralità di utilizzo resta comunque ancora una valida tecnologia da impiegare.

BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA

- Paolucci G.M., *Lezioni di Metallurgia*, vol.2, Ed. Libreria Progetto, 2001

- William F. Smith, Javad Hashemi, *Scienza e tecnologia dei materiali,* McGraw-Hill, 2007

- Burdese A., *Metallurgia e Tecnologia dei Materiali Metallici*, UTET, 1992

- Walter Nicodemi, *Metallurgia*, Masson, Milano, 1995

- I. Calliairi, M. Dabalà, G. Rebuffi, E. Ramous, *La coltre bianca negli strati nitrurati in acciai a vario contenuto di carbonio,* La metallurgia italiana 2006

- http://it.wikipedia.org

- www.termomacchine.com

- www.tibsrl.it/Tempra_ad_Induzione.aspx