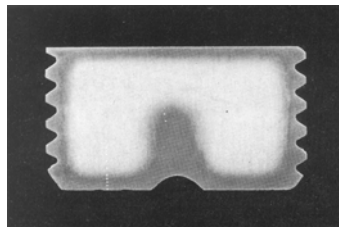


TRATTAMENTI TERMICI 2

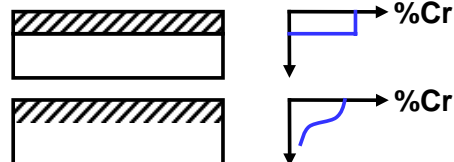


TRATTAMENTI TERMOCHIMICI

Sfruttano il fenomeno della diffusione in fase solida al fine di modificare la composizione chimica dello strato superficiale dei metalli e conferire loro determinate proprietà (durezza, resistenza all'usura, resistenza all'ossidazione a caldo, resistenza a fatica)

Si distinguono da quei trattamenti superficiali che modificano le proprietà superficiali a seguito della deposizione di uno strato superficiale di materiale diverso dal metallo base (altro metallo, materiale ceramico,..), la cui composizione chimica non viene alterata

Es.
 → 1. Cromatura
 → 2. Cromizzazione



I principali trattamenti termochimici di diffusione sono:

- carbocementazione o **cementazione** \Rightarrow C
- **nitrurazione** \Rightarrow N
- borurazione \Rightarrow B
- cromizzazione \Rightarrow Cr
- silicizzazione \Rightarrow Si
- alluminizzazione \Rightarrow Al

CEMENTAZIONE

Obiettivo: ottenere componenti in acciaio che abbiano uno strato superficiale con elevata durezza, unitamente ad un cuore meno duro e resistente, ma tenace

Strato indurito efficace: HV > 550 dopo cementazione + tempra

L'elevata durezza superficiale conferisce a tali componenti:

- elevata resistenza all'usura meccanica
- migliore resistenza alla fatica, anche in relazione alle condizioni di tensioni interne

Negli acciai al C:

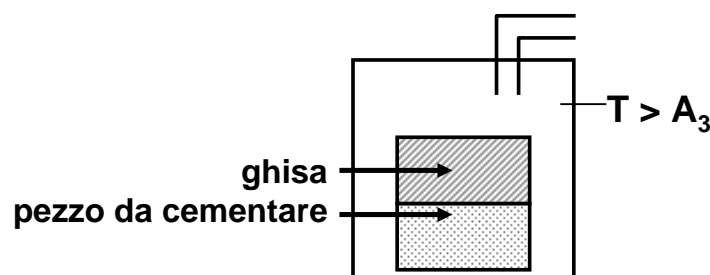
- elevata durezza ed elevata resistenza all'usura sono proprie di un acciaio temprato ad alto tenore di C ($0,6\% \div 0,8\%$)
- tenacità e resistenza agli urti sono proprie di un acciaio a basso tenore di C ($< 0,1\%$)

per far coesistere le due proprietà nello stesso acciaio

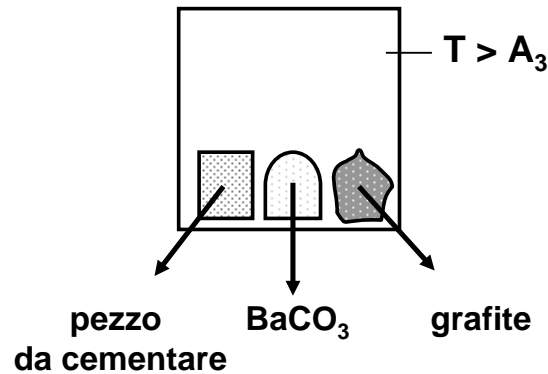


si fa ricorso alla cementazione, mediante la quale si accresce la % di C sulla superficie del pezzo fino a valori attorno all'eutettoide, lasciandola inalterata a cuore

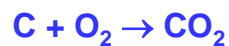
La diffusione di C sulla superficie del pezzo di acciaio può avvenire anche per semplice contatto acciaio/materiale in grado di cedere C (es. pezzo di ghisa), operando in forno sottovuoto a $T > A_3 \Rightarrow$ diffusione limitata a piccole profondità



Maggiori profondità con acciaio + grafite + BaCO_3 in un recipiente (cassetta) sigillato, sempre a $T > A_3$



Cosa accade?



al di sopra dagli 800 °C:



calcinazione



Il CO è l'*agente cementante*

Alla T di processo l'equilibrio della reazione:



è spostato verso destra, ma per contatto con il Fe l'equilibrio si inverte \Rightarrow assorbimento di C nel Fe_γ

Perché $T > A_3$?

- per $T > A_3 \Rightarrow$ stabile $Fe_\gamma \Rightarrow$ elevata solubilità del C \Rightarrow la diffusione del C è facilitata
- per $A_1 < T < A_3 \Rightarrow Fe_\alpha$ (C poco solubile, difficoltà di diffusione) + Fe_γ (C molto solubile, facilità di diffusione) \Rightarrow diffusione del C non omogenea, tempi lunghi
- per $T < A_1 \Rightarrow Fe_\alpha + Fe_3C \Rightarrow$ il C satura il $Fe_\alpha \Rightarrow$ si forma ulteriore Fe_3C a bordo grano del Fe_α che ostacola la diffusione del C



$T \in (900^\circ\text{C} \div 950^\circ\text{C})$ per ottimizzare durata cementazione - usura attrezzature forno

Perché acciai con $C < 0,2\%$?

- per far coesistere in un acciaio le due proprietà superficie dura e resistente all'usura + cuore tenace e resistente agli urti
- per favorire la diffusione del C nell'acciaio serve un gradiente di concentrazione di C tra superficie - cuore



La cementazione è influenzata anche dagli elementi di lega:

- favorita da quelli che formano carburi (Cr, W, Mo)
- sfavorita da quelli che formano soluzioni solide (Ni, Si, Al)

Industrialmente i mezzi cementanti sono di 3 tipi, la cementazione può essere:

1. CEMENTAZIONE SOLIDA
2. CEMENTAZIONE LIQUIDA
3. CEMENTAZIONE GASSOSA

1. CEMENTAZIONE SOLIDA (o in cassetta)

pezzo + carbone di legna + BaCO_3 in una cassetta di ghisa o acciaio sigillata con argilla, a $T \in (900^\circ\text{C} \div 950^\circ\text{C})$, per un dato $t \in (2 \div 10 \text{ h})$

dopo cementazione:

- raffreddamento lento dei pezzi in cassetta e poi tempra \Rightarrow tempi lunghi \Rightarrow elevati costi
- oppure tempra diretta dei pezzi, il granulare rovente a contatto con i pezzi si consuma rapidamente \Rightarrow elevati costi

In disuso per motivi economici, utilizzata solo per piccoli lotti di pezzi che non richiedono particolari caratteristiche metallurgiche (strato cementato non molto omogeneo)

2. CEMENTAZIONE LIQUIDA

In bagni di sali fusi = miscele di sali neutri + sali cementanti (cianuri e/o cianati)

In un crogiolo di ferro si portano a fusione i sali, mantenuti in T (870 ÷ 950°C) mediante:

- resistenze elettriche attorno al crogiolo o
 - elettrodi nel bagno tra i quali passa corrente (effetto Joule)
- per t ~ 2 h

Dopo cementazione tempra diretta

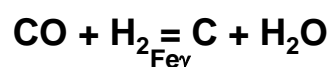
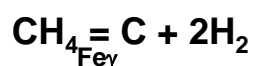
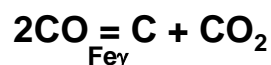
Vantaggi: rapidità processo, facilità controllo T_{bagno} , eseguibilità su grandi pezzi, T più basse \Rightarrow minore deformazione pezzi

In disuso per motivi ecologici e di processo

3. CEMENTAZIONE GASSOSA

Le superfici dei pezzi sono lambite da opportune atmosfere, costituite da CO (da combustione parziale idrocarburi) + idrocarburi (metano e propano) + gas ad azione riducente (H_2) o inerti (N_2) a $T \sim 900^\circ C$ per $t = 3 \div 4$ h.

Le principali reazioni della cementazione gassosa sono:



dopo cementazione: tempra diretta o indiretta

Per cementazioni profonde (s.i.e. > 0,8 mm) due stadi:

1) *cementazione attiva* \Rightarrow la superficie del pezzo assorbe il C fornito dall'atmosfera

La composizione dell'atmosfera è tale da impostare un potenziale di C superiore al richiesto (per aggiunta al gas portante di un gas di arricchimento) per favorire l'assorbimento

2) *diffusione* \Rightarrow si interrompe l'aggiunta del gas di arricchimento e si regola il potenziale di C nel gas portante per ottenere la % C richiesta nello strato cementato \Rightarrow si favorisce la diffusione del C dello strato superficiale sia verso il cuore sia verso la superficie e l'esterno. Se si esegue successiva tempra diretta si abbassa T (per ridurre il ΔT)

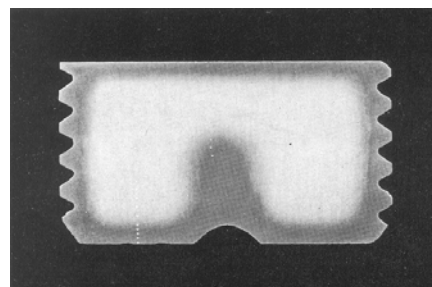
In questo modo si rende più rapida la diffusione del C rispetto al mantenere costante il potenziale di C fin dall'inizio del trattamento

Per cementazioni poco profonde (s.i.e. < 0,8 mm) \Rightarrow un unico stadio

Vantaggio : processo controllabile e veloce

Svantaggio: impianto costoso

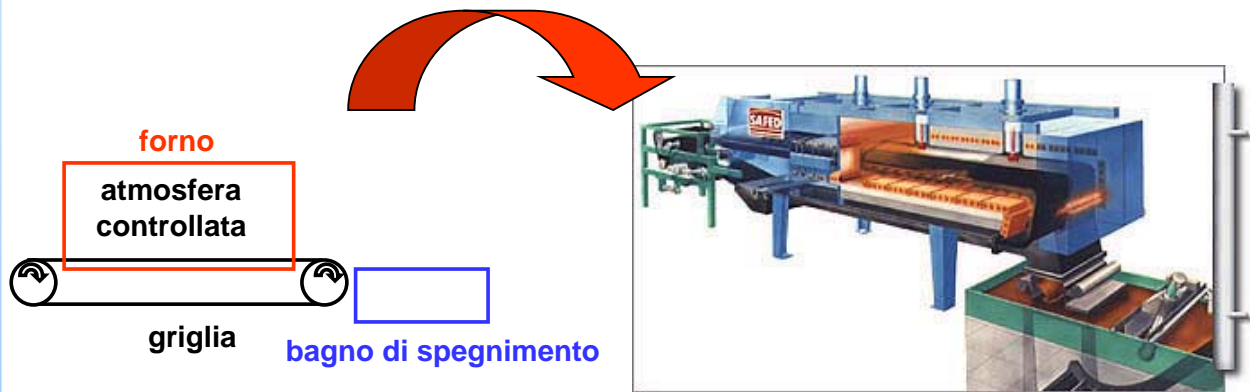
Profondità di cementazione: qualche mm



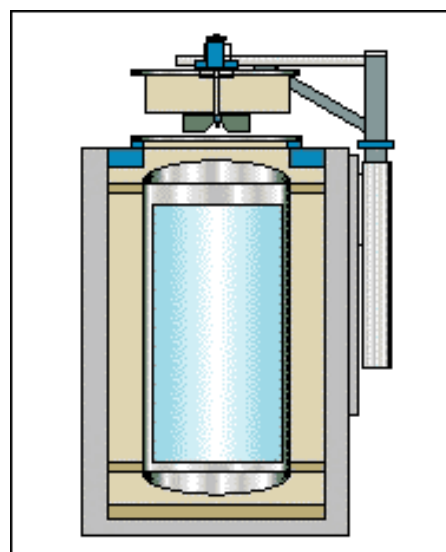
sezione ingranaggio cementato
profondità di cementazione 0,8 mm

Durezza max raggiungibile: 700 HV (dopo tempra)

Spesso si usano FORNI A PASSAGGIO :



Talvolta si usano FORNI A POZZO :



Perché viene eseguita la tempra dopo cementazione?

t elevati a $T > A_3 \Rightarrow$ ingrossamento del grano austenitico \Rightarrow scarse proprietà meccaniche finali dell'acciaio



TEMPRA dopo cementazione per avere \Rightarrow durezza superficiale (senza eccessiva fragilità) + tenacità a cuore

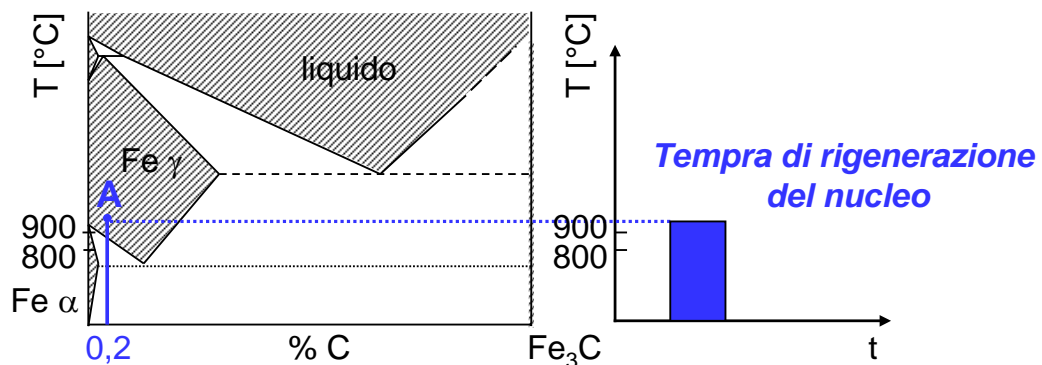
Diversa %C tra superficie e cuore $\Rightarrow T_{\text{aust.superficie}} \ll T_{\text{aust.cuore}} \Rightarrow$ **DOPPIA TEMPRA**

Prima tempra per affinare la struttura del cuore:

- $T > A_{3 \text{ cuore}}$ (A)
- mantenimento affinché ferrite + perlite si trasformino in austenite fine
- tempra in H_2O o olio \Rightarrow a cuore struttura martensitica fine

Effetti sullo strato cementato:

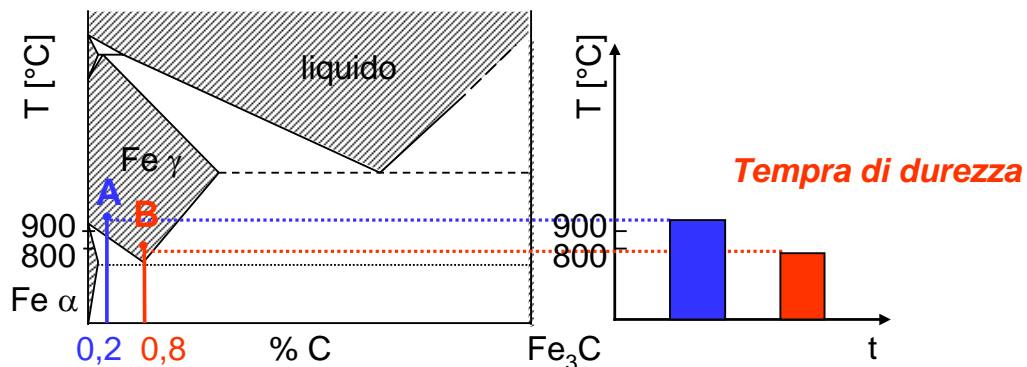
- $A_{3 \text{ cuore}} \gg A_{3 \text{ superficie}} \Rightarrow$ eccessivo ingrossamento grano austenitico
- raffreddamento rapido \Rightarrow martensite grossolana e molto fragile



Seconda tempra per affinare la struttura dello strato cementato:

- $T > A_{3 \text{ strato cementato}}$ (B)
- mantenimento affinché la martensite dello strato superficiale si trasformi in austenite fine
- tempra in H_2O o olio \Rightarrow struttura martensitica fine nello strato cementato

La martensite a cuore non ha il t di trasformarsi (mantiene tenacità)



CORSO DI METALLURGIA A.A. 2003/2004

21

Per ragioni economiche invece della tempra doppia:

- **TEMPRA DIRETTA** \Rightarrow per acciai che contengono elementi che ostacolano l'ingrossamento del grano austenitico alle alte T
Vantaggi: minori costi, minori deformazioni dei pezzi
Svantaggi: minore tenacità, maggiore quantità austenite residua nello strato cementato
- **TEMPRA INDIRETTA** $\Rightarrow T > A_{1 \text{ strato cementato}}$ e poi tempra \Rightarrow strato cementato indurito + cuore abbastanza resistente e tenace
Vantaggi: struttura più fine, miglior controllo distribuzione carburi presenti nello strato cementato
Svantaggi: maggiori costi

CORSO DI METALLURGIA A.A. 2003/2004

22

In genere dopo tempra \Rightarrow RINVENIMENTO DI DISTENSIONE:

- riscaldamento a $T \in (150 \text{ }^\circ\text{C} \div 200 \text{ }^\circ\text{C})$
- mantenimento per $t > 2\text{h}$
- raffreddamento in aria

\Rightarrow trasformare la martensite tetragonale in cubica, ridurre le tensioni interne e conferire maggior tenacità allo strato cementato

Applicazioni tipiche



Descrizione del pezzo	Crociera per giunto universale
Materiale	16CrNi4
Requisiti metallurgici	
Profondità di cementazione	Eht 0,60 mm
Stato della superficie	pulito e deformazione minima
Processo	Cementazione + Rinvenimento

Parti trattate termicamente mediante cementazione:

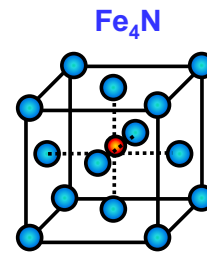
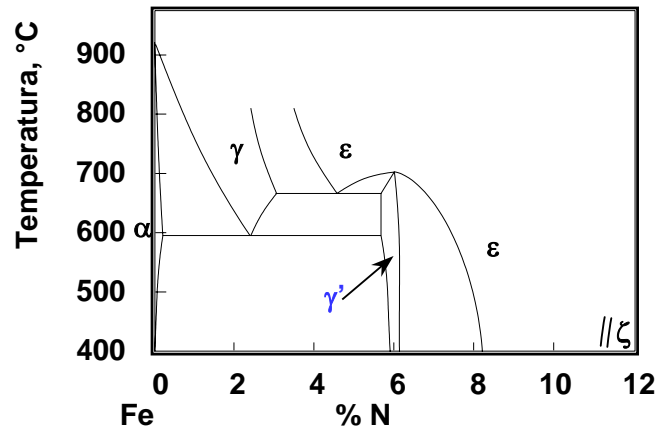
- Elementi di fissaggio, ad esempio viti autofilettanti, bulloni, dadi e rondelle
- Pezzi per l'industria automobilistica
- Sedi per cuscinetti, sfere, aghi e guide
- Laminati di precisione, tranciatore, pezzi forgiati a freddo
- Catene, perni e rulli
- Utensili a mano, lame per sega, cacciaviti
- Aghi da cucito e da maglia



NITRURAZIONE

Trattamento di cementazione con azoto, effettuato su materiali ferrosi (ghise, acciai al C, acciai legati) in campo ferritico, $T \in (450^{\circ}\text{C} \div 590^{\circ}\text{C})$

Obiettivo: ottenere elevata resistenza all'usura e migliorare la resistenza a fatica, sfruttando il fenomeno di indurimento per precipitazione di nitruri o carbonitruri nello strato di diffusione



Fase α : soluzione solida di azoto in $Fe\alpha$, con % max di azoto $\sim 0,1\%$ a $T = 590\text{ }^\circ\text{C}$

Fase γ : soluzione solida di azoto in $Fe\gamma$ e caratteristiche morfologiche dell'austenite, con % max di azoto $\sim 3\%$

Fase γ' : composto interstiziale Fe_4N (% azoto $\sim 6\%$) \Rightarrow nitruro molto duro ($\sim 750\text{ HB}$)

Fase ϵ : soluzione solida a struttura esagonale con % max di azoto $\sim 11\%$ \Rightarrow nitruro molto duro

Fase ζ : soluzione solida a struttura esagonale Fe_2N , con % di azoto $\in (11\% \div 11,3\%)$ \Rightarrow nitruro molto duro ma molto fragile indesiderato

A $590\text{ }^\circ\text{C}$ e a $2,35\%$ di N \Rightarrow composto eutettoidico (Braunite) molto fragile indesiderato

$\Rightarrow T_{\text{nitrurazione}} < 590\text{ }^\circ\text{C}$

Strati caratteristici:

- 1) **coltre bianca** (max $35 \div 40\ \mu\text{m}$) se formata da nitruri complessi a cristallizzazione tetragonale o e.c.
- 1) **zona dei composti** (max $35 \div 40\ \mu\text{m}$) se formata da carbonitruri complessi a cristallizzazione tetragonale o e.c.
 $\Rightarrow (Fe, Al, Cr)_2N$ o nitruri ϵ e corrispondenti carbonitruri complessi
- 2) **strato di diffusione** ($0,1 \div 0,8\ \text{mm}$) indurito per precipitazione di nitruri e/o carbonitruri \Rightarrow soprattutto Fe_4N ma anche nitruri ϵ tendono a precipitare nella matrice metallica e/o a reagire con la cementite o i carburi presenti generando carbonitruri complessi



**coltre bianca o
zona dei composti**

strato di diffusione

La nitrurazione viene eseguita su acciai:

- allo stato bonificato (temprati e rinvenuti)
- aventi specifici requisiti per quanto riguarda la composizione chimica

⇒ acciai legati con elementi che hanno maggiore affinità verso l'azoto del ferro (Al, V, Cr e Mo) ⇒ nitruri complessi meno fragili dei nitruri di ferro, producono indurimento sia perché molto duri sia perché bloccano le dislocazioni

⇒ %C > 0,2 ⇒ carbonitruri meno fragili dei nitruri

Industrialmente i mezzi nitruranti sono di 2 tipi; conseguentemente la nitrurazione può essere:

1. NITRURAZIONE GASSOSA
2. NITRURAZIONE LIQUIDA

1. NITRURAZIONE GASSOSA

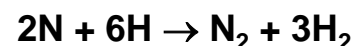
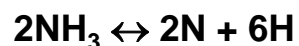
pezzo in forno a resistenza a $T \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$, in corrente di NH_3 (parzialmente dissociata in un dissociatore a monte del forno), per $t \in (40 \div 100) \text{ h}$

Def. Grado di dissociazione dell' $\text{NH}_3 = \frac{\text{NH}_3 \text{ dissociata}}{\text{NH}_3 \text{ immessa}}$

è legato alla velocità di diffusione dell'azoto che è max al 30%
 \Rightarrow coltre bianca troppo spessa \Rightarrow per contenerne lo spessore
 processo a due stadi

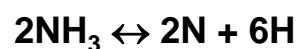
Processo a due stadi:

• *Primo stadio* (nelle prime 5 ÷ 10 ore):
 nel dissociatore \Rightarrow grado di dissociazione dell' $\text{NH}_3 = 30\%$



N_2 e H_2 sono inattivi nei confronti della nitrurazione, agenti veicolanti per NH_3 e evitano eccessiva nitrurazione limitando la coltre bianca

nel forno \Rightarrow a contatto con l'acciaio a $\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ flusso continuo di NH_3



elevata % N attivo \Rightarrow assorbito dall'acciaio \Rightarrow bassa solubilità N nella martensite rinvenuta \Rightarrow nitruri γ' e nitruri ε (coltre bianca) che tendono a precipitare nella matrice metallica e/o a reagire con la cementite o i carburi presenti generando carbonitruri complessi

• **Secondo stadio** (nelle restanti 20 ÷ 60 ore):
 nel dissociatore \Rightarrow grado di dissociazione dell' $\text{NH}_3 = 80\%$, per rallentare l'assorbimento dell'azoto, evitare il ritorno nell'atmosfera di quello assorbito e favorirne la diffusione in profondità limitando il più possibile lo spessore della coltre bianca

Alla fine del trattamento \Rightarrow leggera rettifica (aumento dimensionale $\sim 20 \div 30 \mu\text{m}$) e messa in opera del pezzo \Rightarrow è quindi un trattamento termico finale

Profondità di nitrurazione: **decimo di mm**

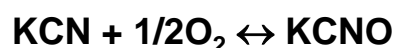
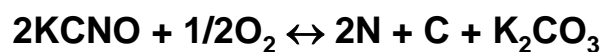
Durezza max raggiungibile: **900 ÷ 1200 HV**

2. NITRURAZIONE LIQUIDA

pezzo in bagni di sali fusi (miscele di cianuri, cianati, carbonati e cloruri di sodio e potassio) a $T \in (570 \text{ °C} \div 580 \text{ °C})$, per $t_{\text{max}} = 2 \text{ h} \Rightarrow$ si cede al pezzo sia N che C \Rightarrow NITROCARBURAZIONE SALINA

Tenifer:	NaCN	46 ÷ 50%
	KCN	42 ÷ 48%
	K_2CO_3	resto

in presenza di O_2 insufflato nel bagno



controllo processo mediante controllo [cianuro]_{bagno}

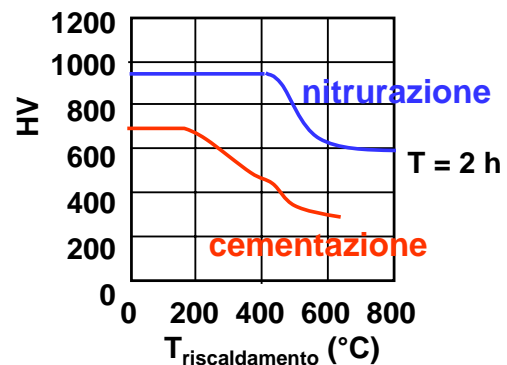
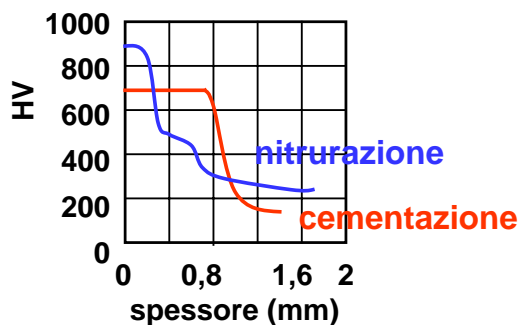
In disuso per motivi ecologici \Rightarrow bagni privi di cianuri, formati da miscele di cianati e carbonati di metalli alcalini (es. litio)

Profondità di nitrurazione: minore rispetto alla nitrurazione gassosa

Durezza max raggiungibile: minore rispetto alla nitrurazione gassosa (nitrurazione morbida)

Vantaggi della nitrurazione rispetto alla cementazione:

- durezza superficiale più elevata
- durezza costante per riscaldamenti fino a 500 °C (per gli strati cementati fino a 200°C)
- trattamento finale, non induce ossidazione o deformazione dei pezzi
- assenza pericolo ingrossamento grano nel corso del trattamento



Svantaggi sono:

- strato indurito più sottile \Rightarrow minori carichi specifici sopportabili
- ciclo di produzione più lungo e costoso
- acciai da utilizzare più costosi per gli elementi di lega presenti

Sono utilizzati per:

- ingranaggi di piccole dimensioni, che trasmettano coppie modeste (lo strato nitrurato non può sopportare pressioni specifiche locali elevate, c'è il rischio che ceda)
- cilindri oleodinamici, stampi per materie plastiche e pressocolata di leghe leggere, cilindri per la lavorazione della carta, data la buona resistenza all'usura

