

Capitolo IX

TRATTAMENTI TERMICI

Definizione di trattamento termico e ciclo termico

Operazione (o successione di operazioni nel caso di un trattamento complesso) durante la quale un materiale allo stato solido viene sottoposto, totalmente o in parte ad uno o più cicli termici. Nel corso di tali operazioni il mezzo in cui si trovano i pezzi può, negli strati superficiali, modificare più o meno profondamente la composizione chimica del materiale stesso.

Lo scopo del trattamento termico consiste nel conferire al materiale proprietà particolari adatte alla sua messa in opera o alla sua utilizzazione. Il trattamento termico è definito dal *ciclo termico* cioè dalle evoluzioni, entro limiti determinati, della temperatura del materiale in funzione del tempo.

I parametri del ciclo termico sono:

- la durata di messa in temperatura, cioè il tempo necessario perché il pezzo raggiunga, a partire da una data temperatura, il valore desiderato della “temperatura di regime” T in corrispondenza del punto prescritto; la pendenza della linea OA (funzione dell’angolo a) rappresenta la *velocità di riscaldamento* (vedi figura 9.1);
- la permanenza alla temperatura di regime T, per una durata T2 - T1 prefissata precisando se è quella del forno, quella della superficie del pezzo, quella di tutta la sezione del pezzo;
- la *legge di raffreddamento*, cioè le variazioni successive, in funzione del tempo, della temperatura del pezzo, dall’inizio del raffreddamento fino alla fine dell’operazione; idealmente la pendenza della linea BC (funzione dell’angolo b) rappresenta la “*velocità di raffreddamento*”;
- il *modo di raffreddamento*, cioè le condizioni nelle quali si effettua il raffreddamento del pezzo (natura e temperatura del mezzo di raffreddamento, movimenti relativi, agitazione).

I parametri segnalati devono avere una definizione rigorosa: da essi dipende il risultato del trattamento.

La velocità di riscaldamento è in genere lenta, onde consentire la graduale distribuzione del calore; le deformazioni conseguenti alle dilatazioni potrebbero generare tensioni capaci di rompere il pezzo. Si possono anche fare preriscaldi che consistono nel portare e nel mantenere per un certo periodo di tempo il pezzo ad una o più temperature intermedie tra la temperatura iniziale e la temperatura massima desiderata.

La temperatura di regime varia entro limiti molto vasti in funzione del materiale e del tipo di trattamento termico. L’energia termica fornita al materiale ha lo scopo di aumentare l’energia interna degli atomi affinché essi tendano ad assumere le posizioni reciproche connesse al nuovo assetto strutturale.

La permanenza alla temperatura di regime, nel corso della quale la temperatura viene mantenuta costante, varia in relazione al ciclo termico e alle dimensioni dei pezzi. Il tempo di permanenza deve essere tale da consentire lo spostamento degli atomi che, in alcuni trattamenti, sono dell’ordine dei secondi, mentre in alcuni casi sono necessarie anche molte ore perché la trasformazione strutturale desiderata raggiunga il cuore del pezzo.

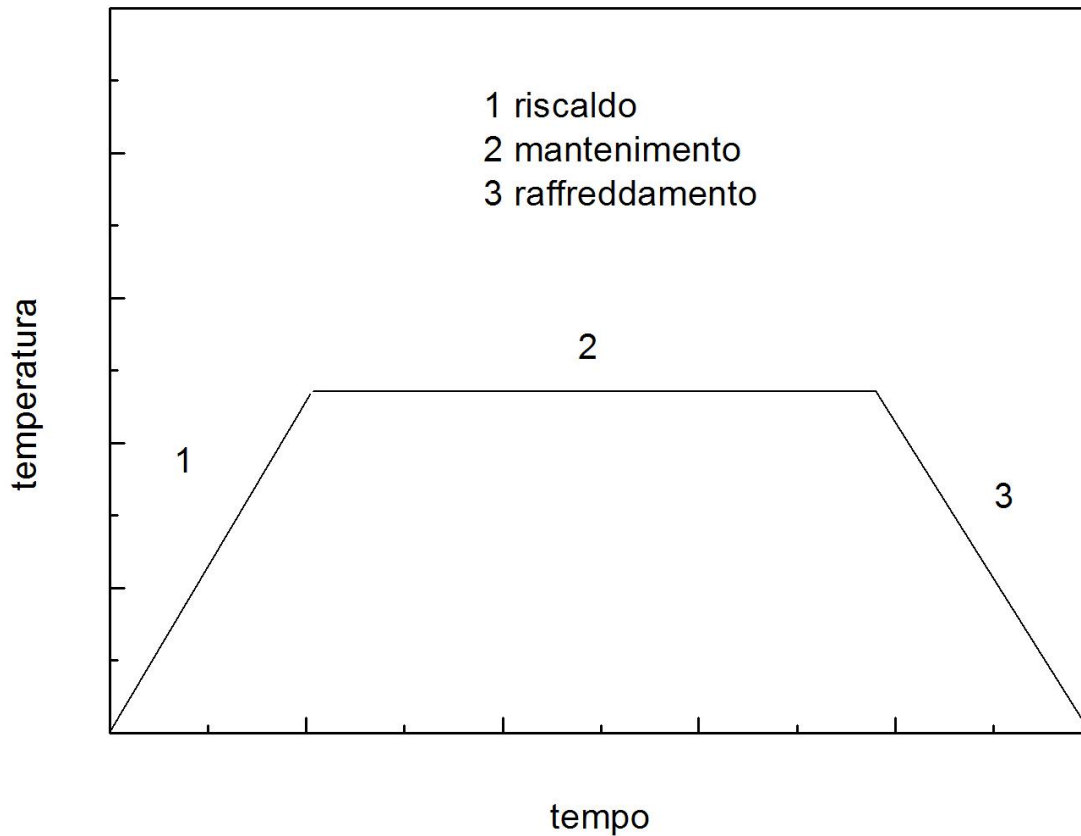


Figura 9.1: schematizzazione delle fasi di trattamento termico.

La modalità di raffreddamento (cioè la variazione della temperatura di raffreddamento) dipende dal tipo di acciaio, dagli scopi, dal coefficiente di scambio termico dal materiale al mezzo raffreddante e dallo spessore o, meglio, dal rapporto volume-superficie del pezzo.

La velocità di raffreddamento si consegue con il *mezzo di spegnimento*, cioè immergendo il pezzo caldo in un mezzo il cui stato, composizione chimica, conduttività termica, temperatura di agitazione abbiano la funzione di *sorgente fredda* e quindi in grado di asportare il calore secondo una prestabilita legge la cui rappresentazione grafica è denominata *curva o diagramma di raffreddamento*.

L'*ambiente di riscaldamento* è caratterizzato dal mezzo nel quale il pezzo sosta alla temperatura prevista per la durata prefissata; è definito dal suo stato fisico (polverulento, pastoso, liquido, gassoso, vuoto) e dalle sue proprietà (mezzo-ambiente ossidante, carburante,)

Un esempio di *ciclo termico composto* lo si può vedere nella figura 9.2; risulta evidente che la scelta di un ciclo termico è influenzata dalla qualità del materiale e dalle dimensioni dei pezzi (*effetto di massa*) nonché dalle caratteristiche desiderate in funzione dello scopo da raggiungere (durezza, resistenza, tenacità, microstruttura, lavorabilità, ecc.) e naturalmente dai mezzi di riscaldamento e di raffreddamento disponibili (conduttività termica, temperatura, agitazione, ecc.).

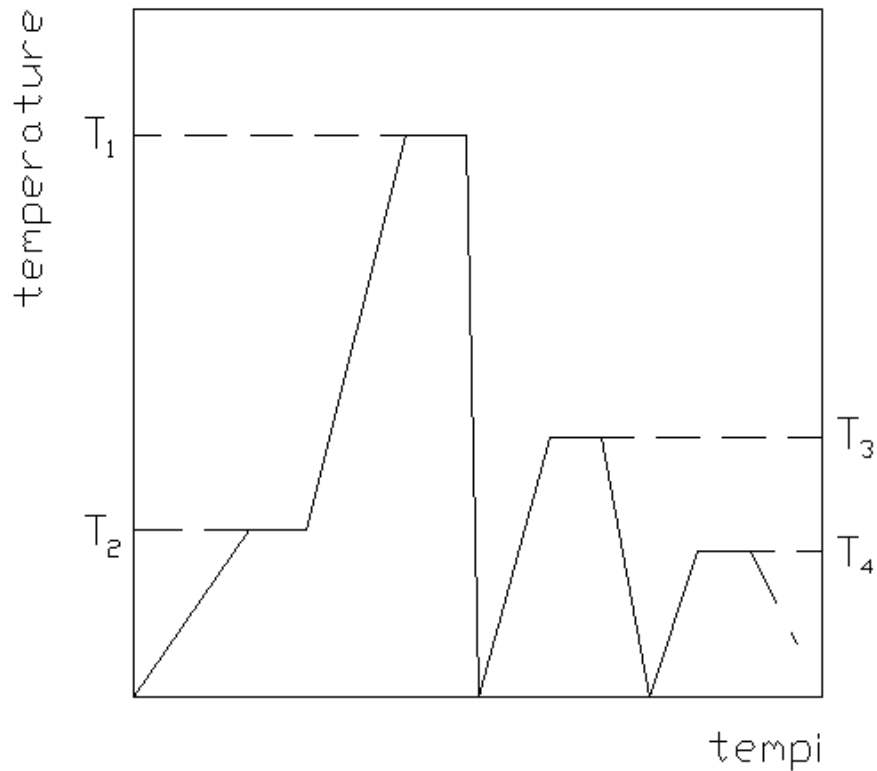


Figura 9.2: schematizzazione delle fasi di un ciclo termico.

Le strutture degli acciai

Nel corso della trattazione si è spesso fatto riferimento a strutture martensitiche, perlitiche, bainitiche e così via. È opportuno pertanto passare in rassegna le principali strutture degli acciai, con riferimento alla loro morfologia ed alla loro cinetica di formazione, dal momento che la loro conoscenza risulta di imprescindibile importanza quando si parlerà dei trattamenti termici.

L'austenite

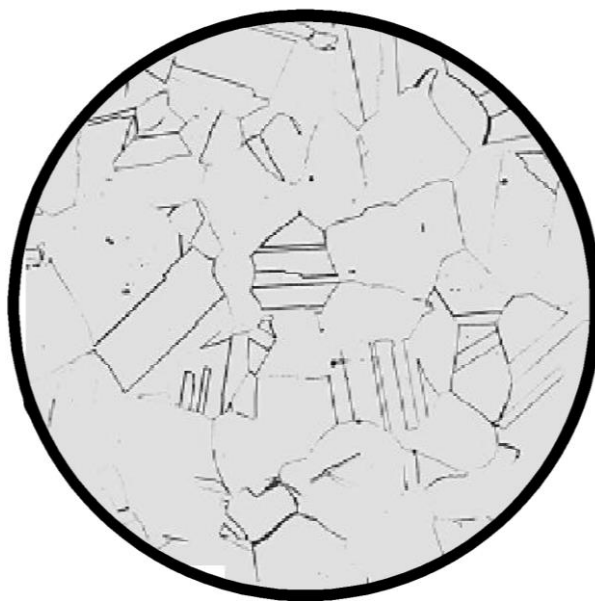


Figura 9.3: microstruttura tipica dell' austenite

L'austenite è la soluzione solida primaria che il ferro γ forma con la maggior parte dei metalli e con un certo numero di elementi non metallici. Il carbonio ed altri elementi di lega hanno un'influenza rilevante sull'estensione dei campi di stabilità dell'austenite, in particolare essi permettono di avere strutture completamente o parzialmente austenitiche a temperatura ambiente, in quanto negli acciai contenenti atomi di questi metalli in soluzione solida costituzionale la quantità di austenite a temperatura ambiente può essere considerevole: esempi di acciai completamente austenitici sono gli inossidabili austenitici.

La dimensione del grano austenitico ha influenza sulla struttura e sulle proprietà sia degli acciai al carbonio che degli acciai legati. Le temperature ed i tempi di mantenimento al di sopra dei punti critici a cui vengono portati gli acciai per le esecuzioni di molti trattamenti termici sono quindi importanti poiché agiscono sulle dimensioni del grano austenitico.

La ferrite

La ferrite è la soluzione solida formata da molti metalli e metalloidi, in particolare dal carbonio, col ferro α . La trasformazione allotropica

austenite→**ferrite**, avviene secondo un procedimento di enucleazione e di accrescimento; la nucleazione si origina preferenzialmente ai bordi dei cristalli. La forma, le dimensioni e i bordi dei grani di ferrite non corrispondono però esattamente a quelli dell'austenite. La trasformazione è accompagnata infatti da un apprezzabile affinamento del grano (da un grano di austenite si possono originare diversi grani di ferrite).

Negli acciai al carbonio, all'aumentare del tenore di carbonio diminuisce la percentuale di ferrite.

Struttura cristallina della ferrite

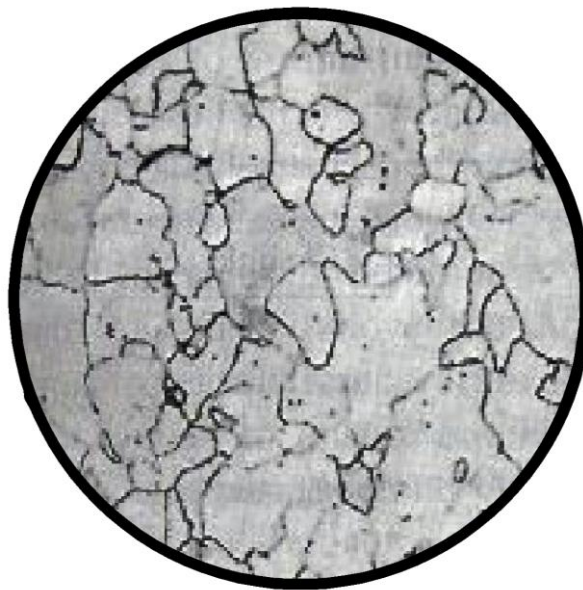


Figura 9.4: microstruttura tipica della ferrite

La perlite

La perlite, eutettoide cementite-ferrite, è un aggregato di Fe_3C e di soluzione solida α che risulta costituito da grani detti *colonie*; ciascuna di queste colonie è un insieme lamellare nel quale una lamella di soluzione solida α si alterna ad una di Fe_3C .

La perlite si ottiene dalla trasformazione diretta dell'austenite per raffreddamento al di sotto del punto critico A_1 . Si ottengono lamelle di dimensioni grossolane se la trasformazione è avvenuta a temperatura appena inferiore al punto A_1 , oppure molto fini se ottenuta a temperature più basse.

È detta perlite globulare una struttura caratterizzata da un aggregato di ferrite e cementite a forma sferoidale ottenuta mediante globulizzazione.

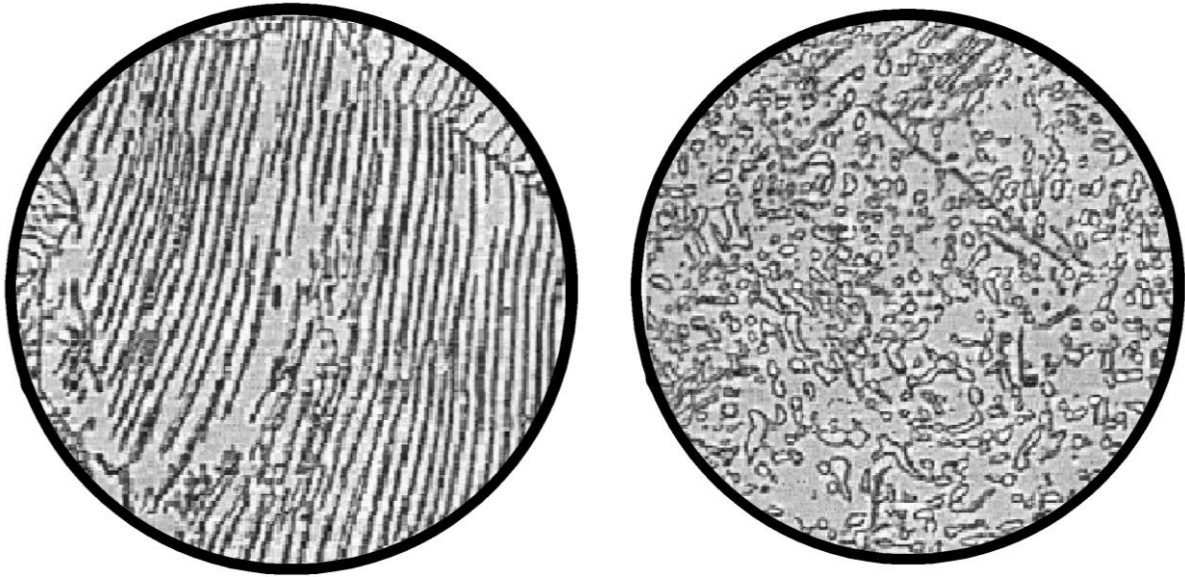


Figura 9.5: micrografie della perlite lamellare (sinistra) e globulare (destra).

La perlite inizia a formarsi sul bordo dei grani austenitici con la nucleazione di un cristallo di ferrite. Il carbonio presente viene espulso dal nucleo di ferrite e lo spazio circostante ne risulta pertanto più ricco. Questo darà quindi origine a dei nuclei di cementite che affiancano il nucleo ferritico. I nuclei si accresceranno fino ad occupare tutto l'ex grano austenitico. Le lamelle che si formano non hanno però una precisa orientazione, grazie alla diversa orientazione dei bordi di grano da cui enucleano.

La cementite

La cementite è un composto interstiziale, col 6,69% in peso di carbonio. Negli acciai eutettoïdici e ipoetutettoïdici la cementite è presente nella perlite sotto forma di lamelle, alternata alla ferrite. Negli ipereutettoïdici (quantità di carbonio compresa tra 0.8% e 2%) oltre che nella perlite, la cementite è presente sotto forma di lamelle disposte ai bordi dei grani perlitici.

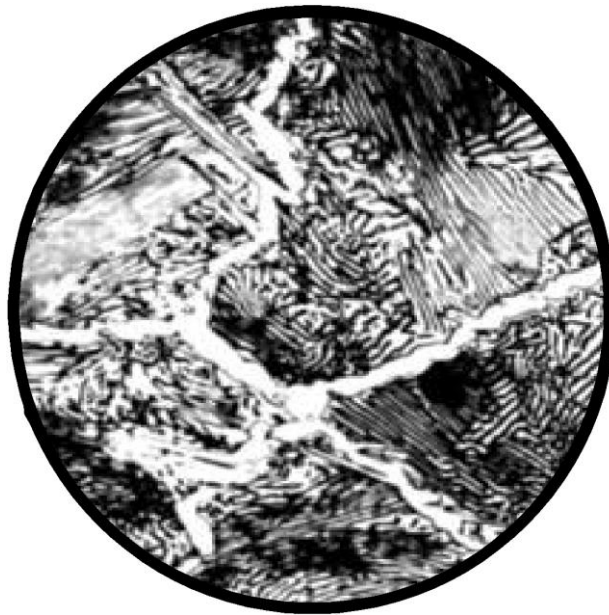


Figura 9.6: microstruttura tipica della perlite.

Struttura di un acciaio ipereutettoide allo stato ricotto alla temperatura ambiente. La zona bianca ai bordi dei grani di perlite è cementite secondaria.

La bainite

La bainite è un aggregato di ferrite e cementite a forme aciculari. La diffusione degli atomi di carbonio a temperature intermedie è ancora possibile, ma i carburi che si formano sono costituiti da ammassi sempre più fini, non visibili al microscopio ottico. Al microscopio elettronico la bainite, a differenza della perlite, non ha un aspetto lamellare e il carburo di ferro è presente sotto forma di particelle isolate. Se da un punto di vista cristallografico non vi è differenza sostanziale tra bainite superiore ed inferiore vi è però una differenza da un punto di vista morfologico; analizziamo nel dettaglio questa differenza:

La **bainite superiore** presenta i carburi che sono di dimensioni più rilevanti ed hanno un orientamento cristallografico allungato nella direzione dell'asse delle placchette di ferro α .

La bainite inferiore ha un aspetto aciculare tanto più marcato quanto minore è la temperatura della trasformazione: le dimensioni dei carburi diventano sempre più piccole e sono orientate lungo i piani formanti angoli di 60° con la direzione delle placchette di ferro α .

La martensite

La martensite è una forma allotropica metastabile dell'acciaio, sovrassatura di carbonio, nel reticolo del ferro α .

Il fenomeno della formazione della martensite si differenzia dalle altre reazioni allo stato solido per il fatto che non procede per nucleazione ed accrescimento ed inoltre non coinvolge alcuna diffusione di atomi. La reazione martensitica può essere spiegata come segue:

si parte da una temperatura tale da avere austenite stabile, caratterizzata dal reticolo cubico a facce centrate; tale reticolo presenta una lacuna ottaedrica al centro della cella elementare, nella quale possono sistemarsi in modo statistico gli atomi di carbonio presenti nella soluzione solida γ .

Questo reticolo, con raffreddamento sotto il punto A3, tende a trasformarsi in ferro α , a reticolo cubico a corpo centrato, nel quale solo piccolissimi quantitativi di carbonio possono rimanere per intrusione nella soluzione solida.

Se si raffredda con velocità tale da non permettere il verificarsi di fenomeni diffusivi, atomi di carbonio restano inclusi nel nuovo reticolo e vanno ad occupare le posizioni possibili che sono gli spigoli e il centro delle due basi della cella elementare. Si apprende così che la simmetria da cubica diventa tetragonale, in quanto la cella elementare si deve allungare nel senso dell'asse verticale, trasformandosi in un prisma la cui base ha pressochè mantenuto le stesse dimensioni della faccia del cubo costituente la cella elementare del ferro.

La martensite è un costituente che presenta una elevatissima durezza per la distorsione reticolare provocata dall'inserimento interstiziale degli atomi di carbonio.

Classificazione dei trattamenti termici

Generalmente si considerano:

Trattamenti che prevedono un riscaldamento al di sopra dei punti critici (Ricottura, Normalizzazione, Tempra)

Trattamenti che prevedono un riscaldamento al di sotto dei punti critici (Ricottura di addolcimento, Rinvenimento)

Trattamenti particolari (ricottura di coalescenza, tempra bainitica)

Trattamenti termochimici di diffusione (cementazione, nitrurazione)

Diversi possono essere i principi per classificare i trattamenti termici: sotto l'aspetto più generale, ai fini concettuali, espositivi ed esecutivi, riteniamo opportuno il riferimento agli effetti strutturali e chimici. Secondo questo principio i trattamenti termici si suddividono nelle seguenti classi.

-Trattamenti termici che non modificano la natura, la dimensione, la forma, e la distribuzione dei costituenti strutturali. Si eseguono allo scopo di regolare la distribuzione e l'intensità delle tensioni interne. Esempi sono: *ricottura di distensione*.

-Trattamenti termici che modificano la dimensione, la forma e la ripartizione dei costituenti strutturali senza modificare la natura. Si eseguono allo scopo di ridurre o di eliminare stati anormali derivati da precedenti lavorazioni, preparare il materiale a successivi trattamenti, conseguire particolari benefici. Esempi sono: *ricottura di normalizzazione*, *ricottura di miglioramento della lavorabilità*.

-Trattamenti termici che modificano la natura dei costituenti, senza mutamenti nella composizione chimica globale media. Questi costituenti possono essere in equilibrio o fuori di equilibrio alla fine dell'operazione (trasformazioni allotropiche, messa in soluzione solida, precipitazioni, ecc.). Esempio: *tempra*

-Trattamenti termici che utilizzano azioni chimiche o fisico chimiche per variare la percentuale di taluni elementi, o per eventualmente modificare la natura di alcuni costituenti, sotto l'influenza di un mezzo esterno appropriato (polverulento, pastoso, liquido, gassoso) e/o della pressione di questo mezzo. Esempi sono: *carbo cementazione*, *nitrurazione*.

Il trattamento termico può inoltre essere:

-*Generale*, quando è applicato all'intero pezzo,

-*locale o parziale*, quando è applicato soltanto ad una o a talune parti del pezzo.

Si suddividono inoltre, in funzione della posizione durante il ciclo di lavorazione, in trattamenti termici preliminari, intermedi, finali.

Sono *preliminari* i trattamenti eseguiti sui pezzi grezzi (fucinati, fusi) e semilavorati (barre, lamiere, tubi, ecc.) allo scopo di eliminare una struttura anormale creatasi nella lavorazione precedente, oppure per conferire al materiale il miglior stato per superare le lavorazioni successive (esempio ricotture per eliminare gli stati di tensione causati da fucinatura, stampaggio, estrusione, ecc.; per migliorare la lavorabilità; per ripristinare strutture che facilitino il trattamento termico finale, ecc.).

Sono *intermedi* i trattamenti termici eseguiti per conferire al materiale la struttura e le caratteristiche meccaniche richieste dalle condizioni di esercizio dell' organo meccanico (tempra, rinvenimento, carbocementazione, nitrurazione, ecc. per conferire durezza, tenacità, resistenza all' usura, alla corrosione, ecc.)

Sono *finali* i trattamenti termici che si effettuano sui pezzi finiti allo scopo di conseguire particolari proprietà superficiali (resistenza all' usura, alla corrosione, aspetto estetico, ecc.) senza consentire alcuna deformazione ai pezzi.

Tempra

Sotto la denominazione generica di tempra si comprendono trattamenti termici eseguiti con cicli diversi che hanno in comune essenzialmente un riscaldamento a temperatura superiore da Ac3 per gli acciai ipoeutettoi e ad Ac1- e talora ad Ac_m - per gli acciai ipereutettoi; permanenza a tale temperatura per un tempo sufficiente ad ottenere nelle zone interessate l'equilibrio strutturale (tutta la struttura diviene austenitica) ;

successivo raffreddamento con una velocità superiore alla velocità critica di tempra fino ad un campo di temperature prossime ad Ms . Le modalità di raffreddamento nel suddetto campo o al di sotto di esso, diverse secondo gli scopi ed i requisiti che si desiderano ottenere, caratterizzano i singoli trattamenti di tempra.

Il trattamento termico di tempra consiste in un riscaldamento sopra l'intervallo critico (di 30- 50 °C superiore ad Ac3 per gli acciai ipoeutettoi), una permanenza a tale temperatura per un tempo sufficiente ad assicurare in tutte le parti del pezzo una struttura austenitica, e un raffreddamento tale da superare la velocità critica di tempra V_s , ottenendo così una struttura martensitica.

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 comunemente temperatura di tempra, deve essere di circa 50° sopra Ac3 e non di più. È perciò necessario conoscere con esattezza la temperatura del punto Ac3, temperatura che varia col tenore di carbonio e degli altri elementi di lega dell'acciaio.

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 (di cui si parlerà in seguito), 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.

Effetti della tempra

La tempra può produrre uno degli effetti seguenti:

-La soluzione solida stabile a caldo subisce per effetto del raffreddamento un cambiamento di fase praticamente totale, accompagnato da un notevole aumento della durezza (*tempra martensitica o bainitica*).

-La soluzione solida si trasforma solo parzialmente nel raffreddamento in costituenti duri; uno o più trattamenti termici complementari potranno produrre un nuovo incremento di durezza , sia ultimando la trasformazione sia provocando la precipitazione di un composto o la formazione di

martensite o di bainite a partire dalla austenite residua decomposta nel corso di un rinvenimento o destabilizzata durante il detto rinvenimento e quindi trasformata durante il raffreddamento successivo (*indurimento secondario*).

La soluzione solida stabile a caldo non subisce alcuna trasformazione fino alla temperatura ambiente; vi è in generale addolcimento del materiale (tempra negli acciai austenitici). Per alcuni acciai un successivo riscaldamento a temperatura mediamente elevata può produrre un indurimento secondario.

Temperatura di tempra

È quella di *austenizzazione*, cioè quella alla quale il ferro contenuto nell'acciaio passa, con riscaldamento lento e graduale, dalla fase α a quella γ , nella quale gli altri elementi che costituiscono l'acciaio (C, Mn, Si, Ni, Cr; ecc.) si sciolgono dando origine alla soluzione solida detta "austenite". (n.b. Al di sotto della temperatura di austenizzazione l'austenite è instabile e si trasforma con una certa velocità dando di nuovo origine al ferro α nella cui massa ricompaiono gli altri elementi sotto forma cristallina di carburi o di combinazioni complesse con il ferro o con il carbonio).

La temperatura di austenizzazione è:

-Nel caso di *acciai ipoeutettoi* generalmente al di sopra di $30 \div 50$ °C ad A_{c3} ;

-Nel caso di *acciai ipereutettoi* al di sopra di A_{cm} se si ricerca una austenizzazione completa, solamente al di sopra di A_{c1} se una austenizzazione incompleta (austenite + cementite secondaria; v. fig. diagramma Fe-C) è compatibile con il seguito del trattamento termico

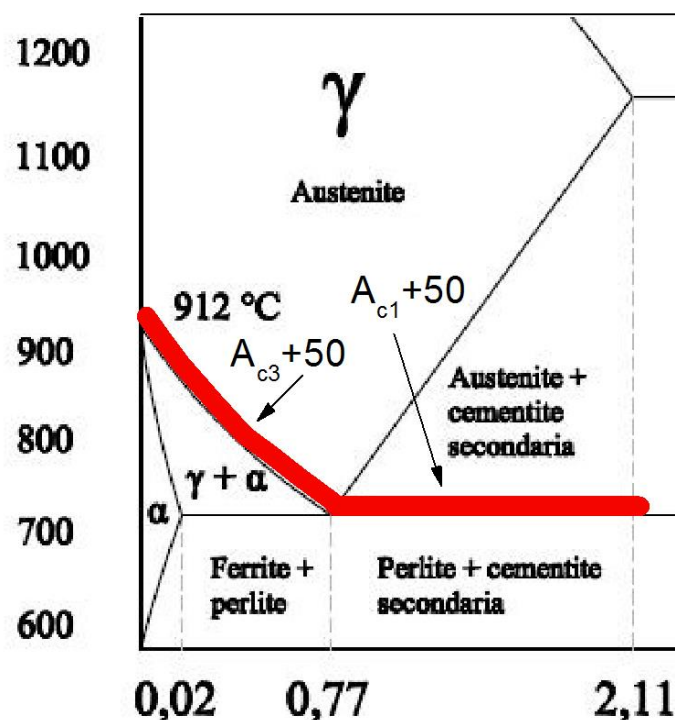


Figura 9.7: zona di riscaldamento di austenizzazione.

Permanenza alla temperatura di tempra.

Porzione del ciclo termico nel corso del quale la temperatura viene mantenuta costante. Nella figura 9.8 è riportata la rappresentazione grafica del riscaldamento di austenizzazione che avviene in due stadi: nel primo la superficie del pezzo viene portata alla temperatura prescritta, mentre nel secondo la temperatura viene portata a livello prescritto in tutta la sezione del pezzo.

Per evitare l'ingrossamento del grano la permanenza a temperatura costante deve essere la più breve possibile in funzione del tipo di acciaio e del volume del pezzo, tale da assicurare l'austenizzazione completa del cuore del pezzo stesso*.

* per alcuni acciai, specie quelli ad alto tenore di cromo, occorre mantenere la permanenza alla temperatura Ac3 per un tempo piuttosto lungo. Ciò comporta un ingrossamento eccessivo del grano con conseguente fragilità del pezzo. In questi casi occorre rispettare le prescrizioni del fabbricante relative ai trattamenti termici da praticare dopo la tempra.

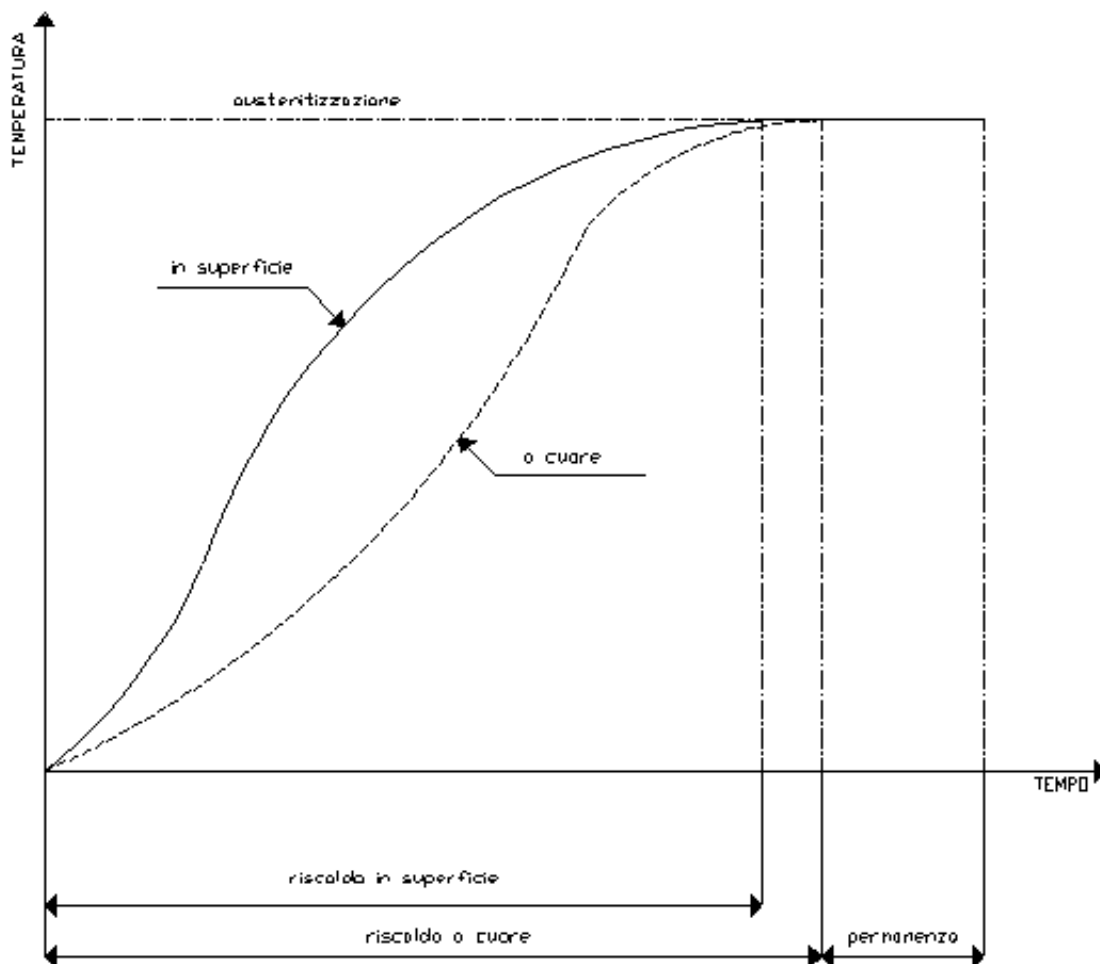


Figura 9.8: riscaldamento di austenizzazione in due stadi.

Ambiente.

Sono preferibili quelli neutri costituiti da Sali fusi, da atmosfere controllate, dal vuoto specie quando non si tollerano alterazioni chimiche superficiali e si desidera conservare al pezzo la brillantezza originaria.

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

Legge di raffreddamento.

È la legge che riguarda le variazioni successive, in funzione del tempo, della temperatura di un punto del pezzo considerato, dall'inizio del raffreddamento fino alla fine dell'operazione.

Legge di raffreddamento critico.

È la legge di raffreddamento corrispondente alle condizioni limite di raffreddamento, che consentono tuttavia il completo svolgimento di una determinata trasformazione (ad esempio martensitica, bainitica) pure evitando il manifestarsi di una struttura preliminare indesiderabile.

La velocità di raffreddamento

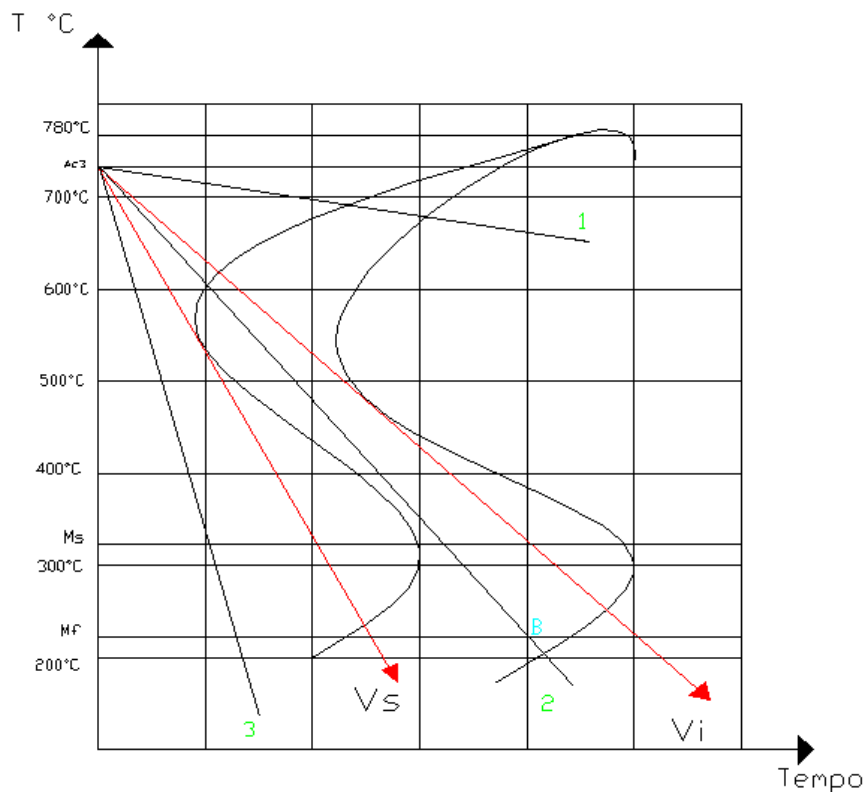


Figura 9.9: velocità critiche di raffreddamento.

Le rette, che a partire dal punto A3, sono tangenti alle curve indicano due particolari velocità di raffreddamento:

- V_s : *Velocità critica superiore*
- V_i : *Velocità critica inferiore*

Si possono avere tre casi fondamentali:

1) *la velocità di raffreddamento è inferiore a quella critica inferiore*: la retta 1 taglia le curve di trasformazione e quindi tutta l'austenite si sarà trasformata in perlite o in forme di costituzione simile alla perlite. In questo caso perciò non si sarà ottenuta alcuna tempra.

2) *La velocità di raffreddamento è intermedia:* retta 2 oltrepassata la prima curva iniziano le trasformazioni dell'austenite; osservando un campione al microscopio si trova, in corrispondenza del punto B (cioè nel campo compreso tra le due orizzontali) un nuovo importante costituente chiamato martensite.

3) *La velocità di raffreddamento, retta 3 è superiore a quella critica superiore:* la velocità è molto elevata e, dal momento che la traiettoria passa a sinistra del punto P, significa che essa è superiore ai 250°C/sec; in un secondo la temperatura deve scendere a meno di 550°C. In questo modo l'austenite non fa in tempo a trasformarsi in perlite o in forme analoghe, ma giunta sull'orizzontale, inizia la trasformazione in martensite che è completa alla linea Mf. La tempera quindi è perfetta e la struttura finale sarà quella martensitica. Nel caso che la velocità di tempera sia ancora superiore, non tutta l'austenite farà in tempo a trasformarsi, ma rimarrà affiancata alla martensite. Generalmente dopo una buona tempra si ha la struttura martensitica affiancata a quella austenitica. In questo caso al microscopio appaiono gli aghi scuri di martensite intrecciati con quelli più chiari di austenite.

In generale ogni acciaio possiede una definita velocità critica di raffreddamento (cioè la velocità minima che consente di ottenere la trasformazione diretta dell'austenite in martensite) che li conferisce la massima durezza. Tale velocità è tanto più elevata quanto più le curve di raffreddamento sono spostate a sinistra. È quindi massima per gli acciai al carbonio dotati di bassa temprabilità e massima per gli acciai autotempranti per i quali è sufficiente il raffreddamento in aria. La velocità critica di raffreddamento è invece minore di quella degli acciai al carbonio e decisamente minore degli autotempranti negli acciai legati al Ni, Cr, al CrNi, ecc. e ciò rappresenta una condizione favorevole nelle operazioni di tempra per evitare cricche, tensioni, distorsioni e rotture causate da elevata velocità critica di raffreddamento.

La velocità di raffreddamento, usando come mezzo temprante l'acqua, varia con la temperatura del pezzo, perché varia il meccanismo con cui il calore si trasmette. A temperature elevate l'acqua, evaporando, forma una guaina di vapore intorno 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 con il pezzo ed evapora realizzando un raffreddamento molto energico fino a che, raggiunti i 100°C, la trasmissione del calore diventa molto piccola effettuandosi essenzialmente per convezione.

Un fenomeno analogo, ma meno marcato, presenta anche l'olio, mentre con bagni di metalli fusi, 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 V_s ; 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 funzione dell'attitudine alla tempra del materiale; tale attitudine è caratterizzata principalmente dalla temprabilità o penetrazione di tempra (di cui si è ampiamente discusso nel paragrafo 1.4), che è rappresentata dalle variazioni di durezza dalla superficie al cuore dei pezzi ed è influenzata dalla quantità di carbonio e di altri elementi di lega.

Il trattamento di tempra di cui si è appena parlato è un'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 (si parlerà dopo del trattamento termico di **bonifica**) 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 cui bisogna tener conto. 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 M_s , mentre il cuore del pezzo raggiungerà la temperatura M_s dopo un certo tempo.

Acciaio ipoeutettoide

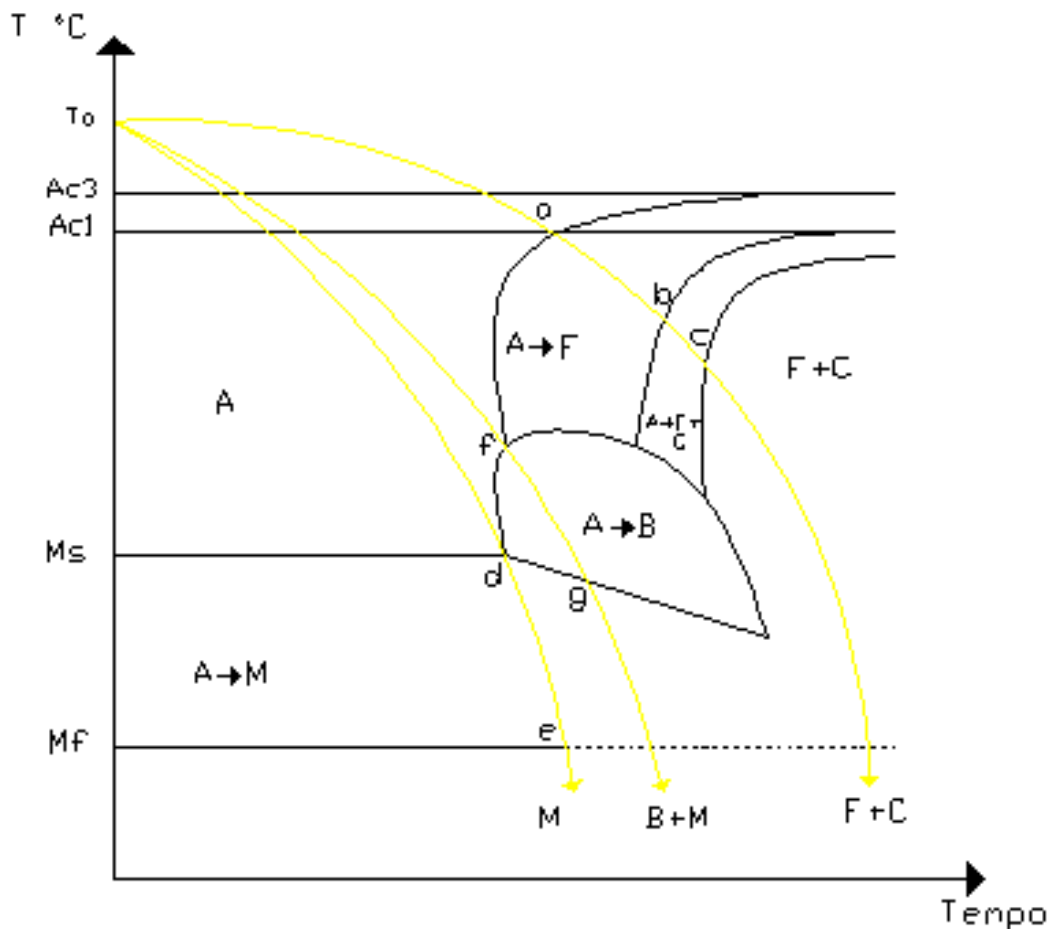


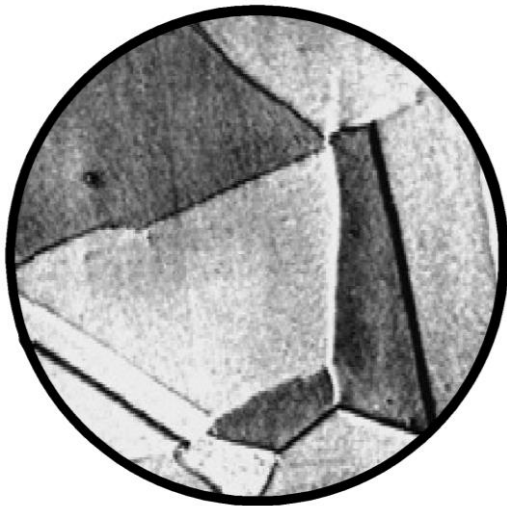
Figura 9.10: generiche traiettorie di raffreddamento da temperatura di austenitizzazione per un acciaio ipoeutettoide.

La figura mostra un diagramma simbolico CCT le cui curve sono relative a trasformazioni non anisotermiche, cioè curve di raffreddamento continuo (non interrotto) degli acciai. Questo diagramma è relativo a curve anisotermiche, cioè un insieme di curve tracciate nel sistema di coordinate semilogaritmiche: logaritmo decimale del tempo-temperatura, che definisce, per ogni legge di raffreddamento continuo (non interrotto), le temperature a cui iniziano e terminano le trasformazioni dell'austenite. Dal diagramma CCT relativo ad un generico *acciaio ipoeutettoide* si può constatare che:

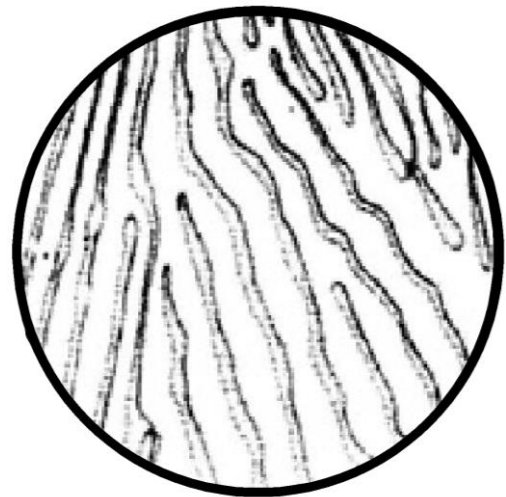
- Se l'acciaio austenizzato alla temperatura T_a (temperatura di austenizzazione) è raffreddato velocemente fino alla temperatura ambiente, in modo che la curva di raffreddamento non intersechi né la zona di trasformazione bainitica né quella perlitica, l'austenite rimane stabile fino alla temperatura M_s , alla quale inizia a trasformarsi progressivamente in martensite; alla temperatura M_f la trasformazione è praticamente completata (con eventuali tracce di austenite residua cioè di austenite non trasformata, che sussiste a temperatura ambiente);
- Se l'acciaio austenizzato alla temperatura T_a è raffreddato moderatamente in modo che la curva di raffreddamento attraversi i campi di trasformazione, l'austenite si trasforma negli aggregati tipici della regione attraversata: bainite, ferrite, ferrite + cementite;

-Se l'acciaio austenizzato alla temperatura T_a è raffreddato lentamente l'austenite si trasforma nei costituenti stabili ferrite e cementite.

È di particolare interesse notare che lo *scopo fondamentale del diagramma CCT* è che fornisce, per ogni legge di raffreddamento, le temperature a cui iniziano e terminano le trasformazioni dell'austenite. Consente perciò di prevedere quale struttura si ottiene raffreddando l'acciaio con una prefissata velocità di spegnimento dalla corretta temperatura di austenizzazione.



Austenite



Pearlite



Bainite



Martensite

Figura 9.11: tipiche strutture delle leghe Fe-C.

Tempra diretta

Si dice tempra diretta, il trattamento termico caratterizzato da un riscaldamento a temperatura superiore ad A_c ; permanenza a tale temperatura per un tempo sufficiente ad ottenere l'equilibrio strutturale; raffreddando fino a temperatura al di sotto di M_f con una velocità superiore alla velocità critica di tempre in modo da ottenere una struttura martensitica.

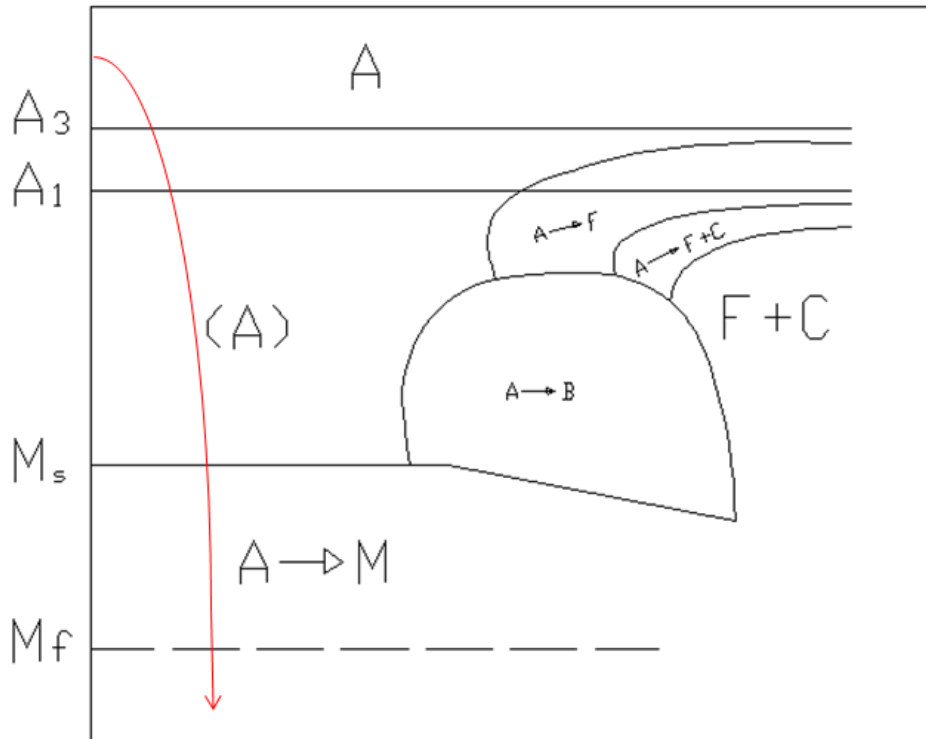
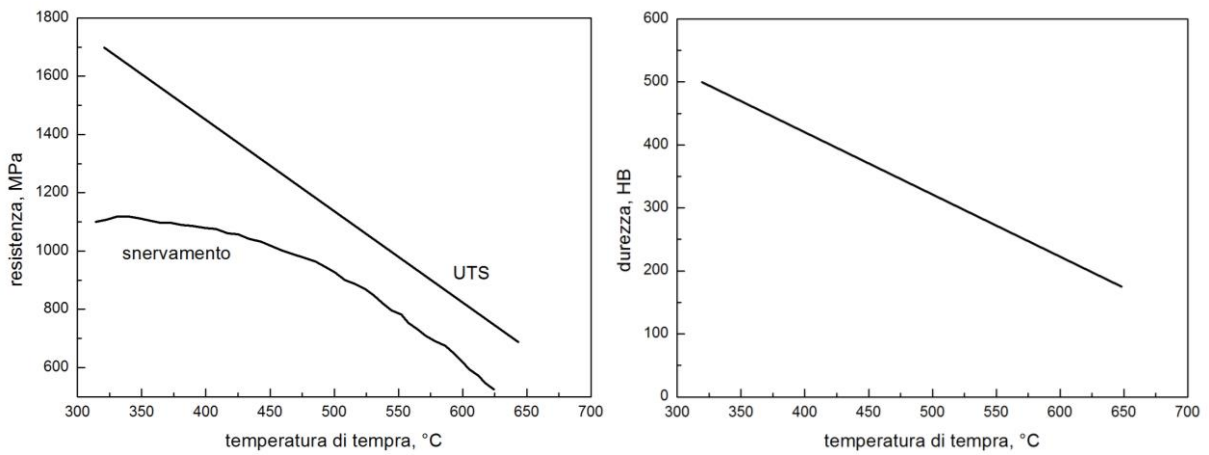


Figura 9.12: tempra diretta.



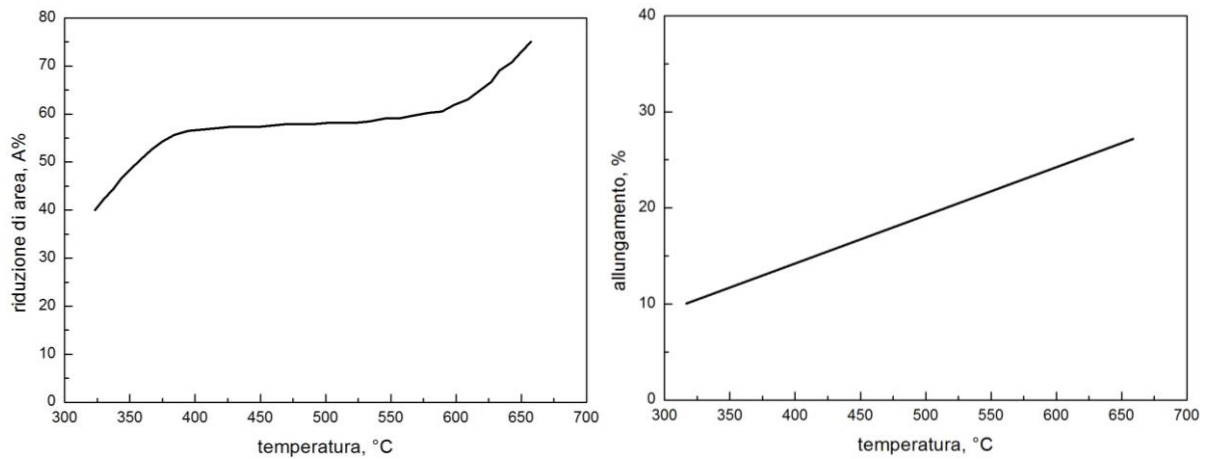


Figura 9.13: effetto della temperatura di tempra sulle proprietà meccaniche.

Tempra Bainitica

Il ciclo termico comprende:

Un riscaldamento di austenizzazione.

Un raffreddamento sufficientemente rapido per evitare un inizio di trasformazione nel campo perlitico.

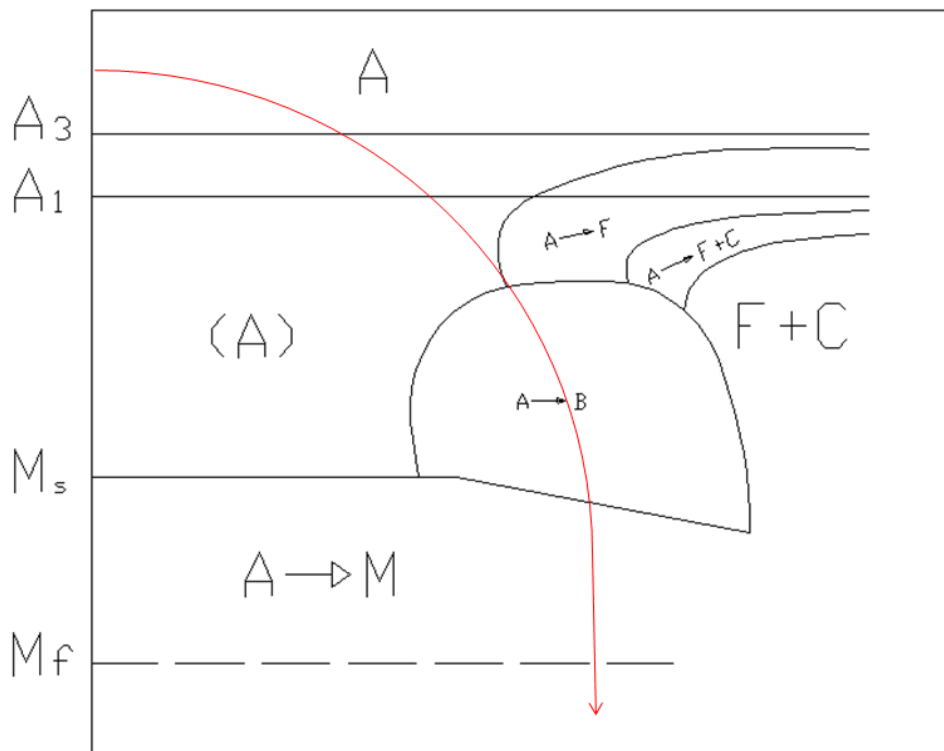


Figura 9.14: tempra bainitica.

Nel campo bainitico (zona di temperature superiori alla temperatura M_s dell'inizio della formazione della martensite) il ciclo termico potrà continuare, con una delle seguenti varianti:

-un rallentamento del raffreddamento e successivamente, quando la trasformazione intermedia (o bainitica) sia sufficientemente progredita, un raffreddamento qualsiasi fino alla temperatura ambiente.

-Una permanenza a temperatura costante e successivamente, quando la trasformazione intermedia (o bainitica) sia ultimata, un raffreddamento qualsiasi fino alla temperatura ambiente.

Nel caso a) la struttura sarà bainitico-martensitica mentre, nel caso b), sarà completamente bainitica.

Inoltre, la variante a) secondo la quale può essere presente della martensite, viene generalmente seguita da un rinvenimento. mentre la variante b) si utilizza senza rinvenimento. Questo trattamento, viene eseguito allo scopo di ottenere una struttura costituita da una mescolanza di martensite e bainite che compete una durezza elevata, mentre è ridotto il pericolo di cricche connesso con la tempra diretta.

La tempra bainitica (b) è consigliabile nel caso di pezzi aventi disegni complessi, soggetti a cricche e a distorsioni; si rinuncia con essa ad una parte della tenacità, assicurata dalla bonifica, ma in compenso si riduce il pericolo delle distorsioni.

Tempra martensitica

E' un trattamento isotermico inteso a produrre una struttura martensitica, analoga alla tempra diretta.

Schematicamente il trattamento è rappresentato in figura 9.15.

La tempra martensitica consiste in un riscaldamento ad un temperatura superiore ad A_c ; permanenza a tale temperatura fino ad ottenere l'equilibrio strutturale (austenite). Il raffreddamento viene eseguito con una velocità superiore a quella critica di tempra per un tempo sufficiente a realizzare una certa uniformità di temperatura, ma non tale da provocare l'inizio della trasformazione dell'austenite, e quindi un raffreddamento più o meno rapido, al di sotto di M_f .

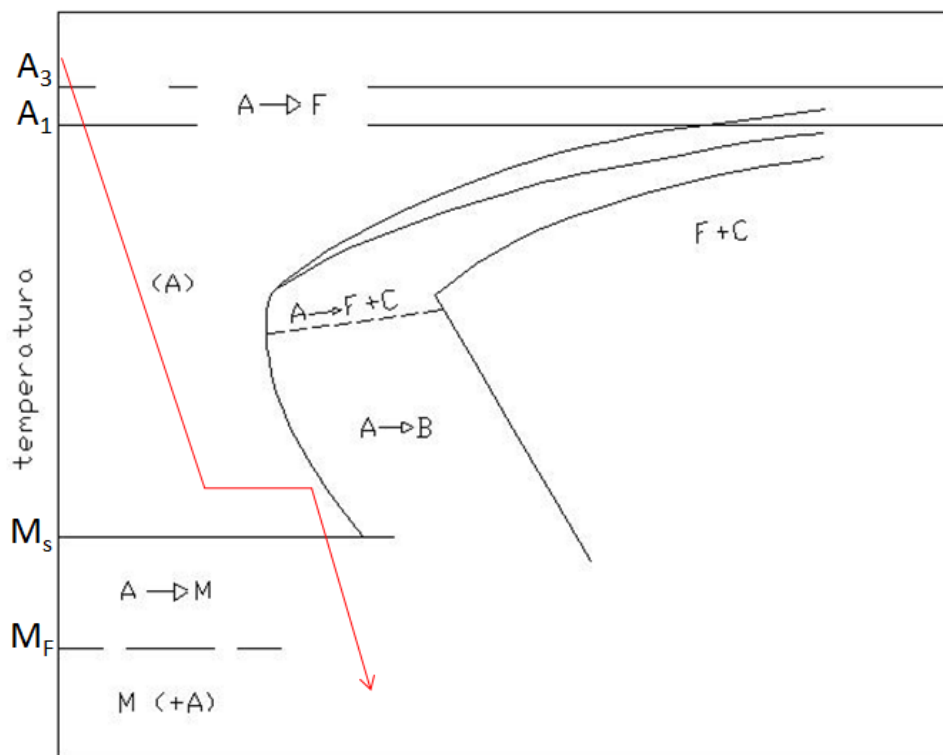


Figura 9.15: tempra martensitica.

Nella prima fase di riscaldamento, tutto procede come nella tempra diretta, ed anche durante la prima parte di raffreddamento (tratto AB). Nel tratto BC la temperatura rimane costante: come si vede BC è molto vicina alla temperatura M_s ed è in una zona di notevole stabilità dell'austenite; perciò una sosta a questa temperatura, purché non sia prolungata fino all'inizio di trasformazione bainitica assicura che l'austenite non si trasformi in prodotti perlitici o bainitici.

Il successivo raffreddamento, secondo CD, provoca la trasformazione dell'austenite in martensite, fra M_s e M_f .

La struttura finale è perciò completamente martensitica come un'acciaia temprato normalmente ma maggiormente distesa.

Lo scopo di questo trattamento è di ottenere una struttura martensitica che conferisce al materiale particolari caratteristiche di durezza, riducendo il pericolo di distorsione o cricche di tempra negli acciai particolarmente sensibili a tali fenomeni.

Ciò è una conseguenza del fatto che la sosta a temperatura prossima ad M_s consente di ottenere nel pezzo una uniformità di temperatura in tutte le sue parti, per cui, nel successivo raffreddamento, sono notevolmente ridotte le distorsioni dovute alle contrazioni differenziali.

In altre parole: noi tempriamo sempre per ottenere un materiale martensitico, ma il processo risulta meno drastico.

Tempra differita martensitica

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 evitare l'insorgere di questo problema è stato messo a punto un particolare processo di tempra, leggermente differente da quello per così dire "tradizionale", detto **tempra differita martensitica** (la cui curva è evidenziata in blu nel seguente diagramma) ad una temperatura poco superiore ad M_s , 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.

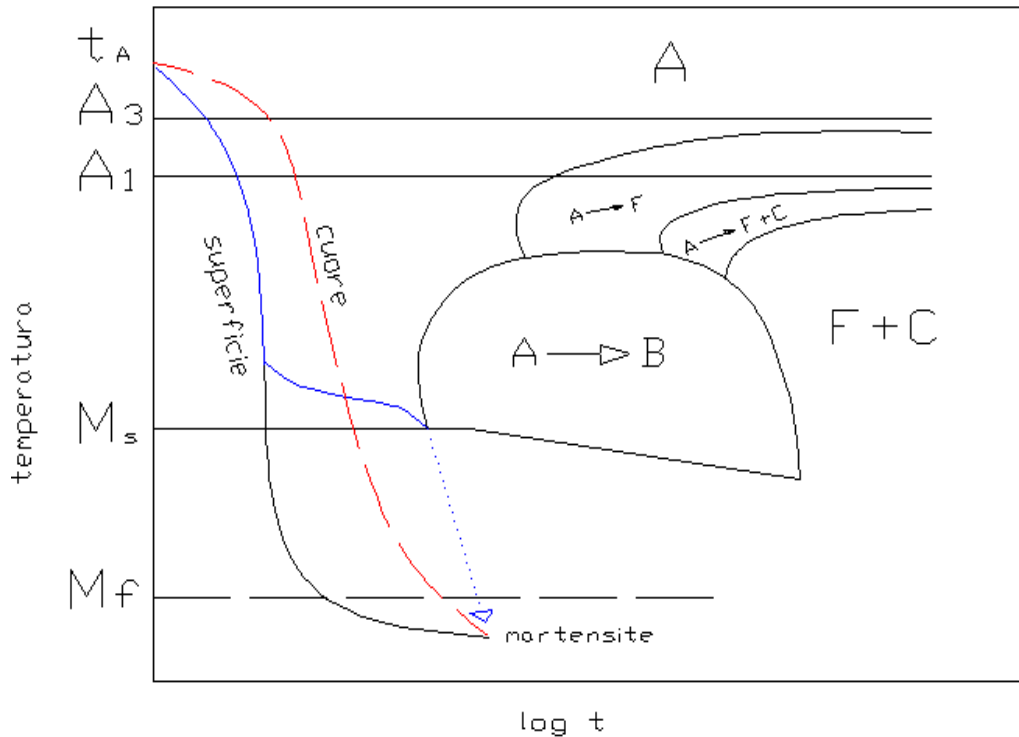


Figura 9.16: tempra differita martensitica.

Normalizzazione

Consiste in un riscaldamento ad una temperatura superiore ad A_{c3} , per un tempo sufficiente ad austenitizzare completamente il materiale, seguito da raffreddamento in aria calma o mossa. Viene generalmente eseguita su pezzi grezzi di lavorazione a caldo per affinare ed uniformare il grano allo scopo di predisporre l'acciaio nel modo migliore per i successivi trattamenti termici. Le strutture e le durezze che si ottengono sono in stretta relazione con il tipo di acciaio e con le dimensioni dei pezzi: acciai ipoeutetoidi al "C" o debolmente legati danno luogo ad una struttura costituita da ferrite e perlite, mentre con l'aumentare dei tenori di elementi leganti si formano strutture miste con costituenti più duri come bainite e martensite.

Rinvenimento

Il rinvenimento si definisce come un riscaldamento a temperatura inferiore all'intervallo critico di un prodotto siderurgico, effettuato dopo la tempra.

Possiamo affermare che il massimo rendimento dell'operazione tempra lo possiamo ottenere con il successivo trattamento di rinvenimento; l'insieme di questi due trattamenti si chiama appunto bonifica.

Riscaldamento fino ad una temperatura al di sotto di A_{c1} ,

Permanenza in temperatura per omogeneizzare la struttura,

Raffreddamento secondo una legge prefissata;

Parametro di rinvenimento:

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

Scopo:

Lo scopo del rinvenimento in linea di massima è quello di diminuire notevolmente la durezza e aumentare la tenacità.

Quando nel materiale vi è presente una quantità sensibile di austenite residua, il rinvenimento può determinare un aumento di durezza.

Per la maggior parte degli impieghi, l'acciaio temprato risulterebbe troppo fragile, quindi per mezzo di un successivo riscaldamento (o rinvenimento) viene favorita la diffusione degli atomi di carbonio che abbandonano lentamente il "reticolo martensitico" per assumere la normale forma della cementite.

Con il rinvenimento, vi è una riduzione nel materiale delle tensioni interne provocate dalla tempra, una diminuzione della durezza che è però legata da un incremento di tenacità che si riscontra sul materiale.

Durante il rinvenimento la struttura della martensite subisce una trasformazione continua e progressiva; si può dire in generale che la struttura finale dopo il rinvenimento ad una certa temperatura corrisponde, quantitativamente, a quella che si origina dalla trasformazione diretta della austenite alla stessa temperatura.

Dal punto di vista strutturale però vi sono notevoli differenze. Questo fenomeno lo si può notare quando il rinvenimento viene effettuato a temperature più alte, tali da originare la perlite.

Quando la perlite si forma per trasformazione dell'austenite, la struttura è lamellare; questo non capita quando si forma per decomposizione della martensite che diventa globulare, in tal caso è detta sorbite.

Per avere idea delle strutture di rinvenimento, consideriamo la martensite di un acciaio eutettoide sottoponendola a diversi rinvenimenti a temperature diverse:
-150-230°C: la martensite tetragonale (HRC 65) si trasforma in martensite cubica, l'eventuale austenite residua si decompone. A volte si può ottenere un leggero aumento di durezza dovuto all'austenite decomposta, oppure alla cementite precipitata in forma finissima.

-230-400°C: si forma della cementite globulare finissima (HRC 62-50)

-400-650°C: si viene a formare della sorbite fine, uniforme, che assicura al materiale la massima tenacità (HRC 45-20)

-650-723°C: Si può quasi definire una vera e propria ricottura, la cementite è globulare e molto visibile al microscopio, la durezza è molto bassa e si presta alle lavorazioni alle macchine utensili.

Con tale trattamento si permette all'acciaio che si trova in uno stato di equilibrio instabile di modificare la sua struttura e di evolvere verso uno stato più vicino allo stato fisico-chimico di equilibrio e questo ritorno verso lo stato di equilibrio risulta essere più o meno completo a seconda del valore della temperatura e del tempo di rinvenimento.

Nei diagrammi che seguono apprezzeremo come variano le caratteristiche meccaniche di un acciaio proprio in funzione di questi due parametri. Il primo è relativo all'acciaio 39 NiCrMo3 che ha subito una tempra da 850 °C in olio e rinvenimento di 2 ore; pertanto fissato il parametro tempo(2 ore) vediamo come le caratteristiche meccaniche variano a seconda della temperatura di rinvenimento.

Si può apprezzare dal grafico che un aumento della temperatura di rinvenimento(a tempo fissato) comporta una diminuzione dei valori di R(limite di rottura), Rs(limite di snervamento) che sono sinonimo di diminuzione di durezza; al contrario, temperature via via più elevate portano ad un aumento dei valori di A(allungamento percentuale a rottura) che è sinonimo di miglioramento delle caratteristiche di duttilità, di KCU e KV che sono sinonimo di un miglioramento della resilienza del materiale che rappresenta la capacità di resistere a sollecitazioni dinamiche.

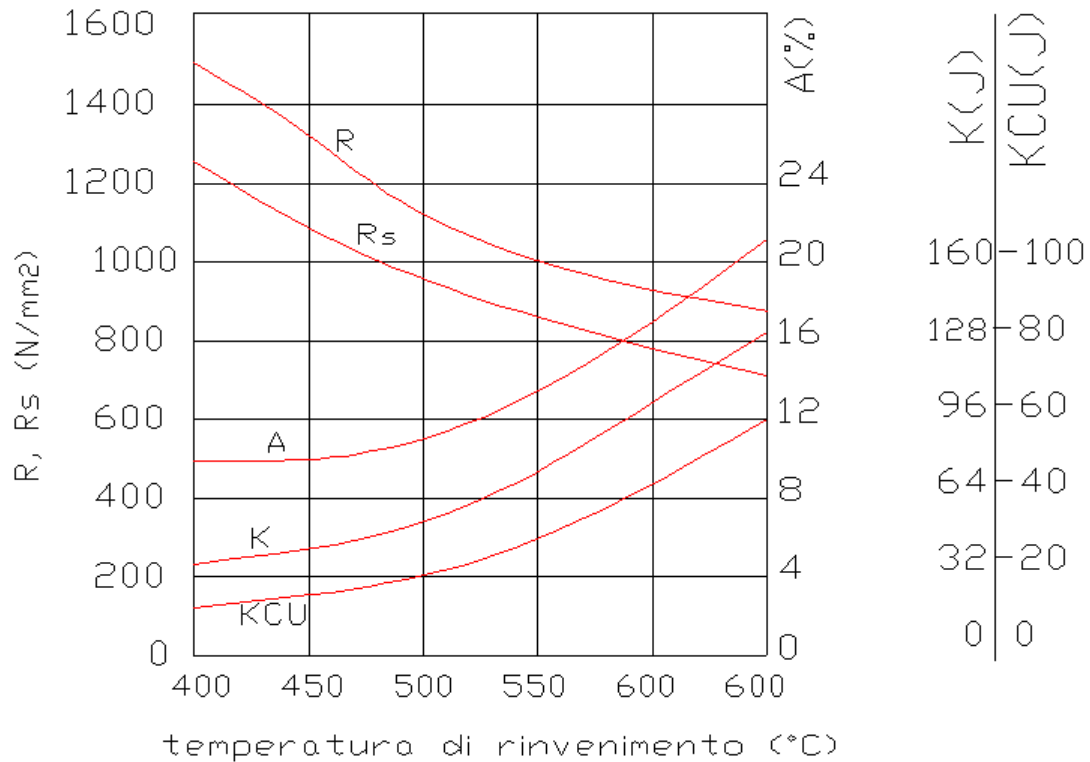


Figura 9.17: variazione delle proprietà meccaniche al variare della temperatura di rinvenimento.

Il secondo diagramma rappresenta l'influenza che ha il tempo sui valori di R (carico di rottura); ciascuna curva mostra pertanto come l'aumento della durata di rinvenimento, a valori di temperatura man mano fissati, influisca sulle caratteristiche meccaniche di un acciaio da bonifica. La durata del rinvenimento agisce come indicato nel grafico, in cui sono riportate curve per le diverse temperature: passato un certo tempo (che sarà 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.

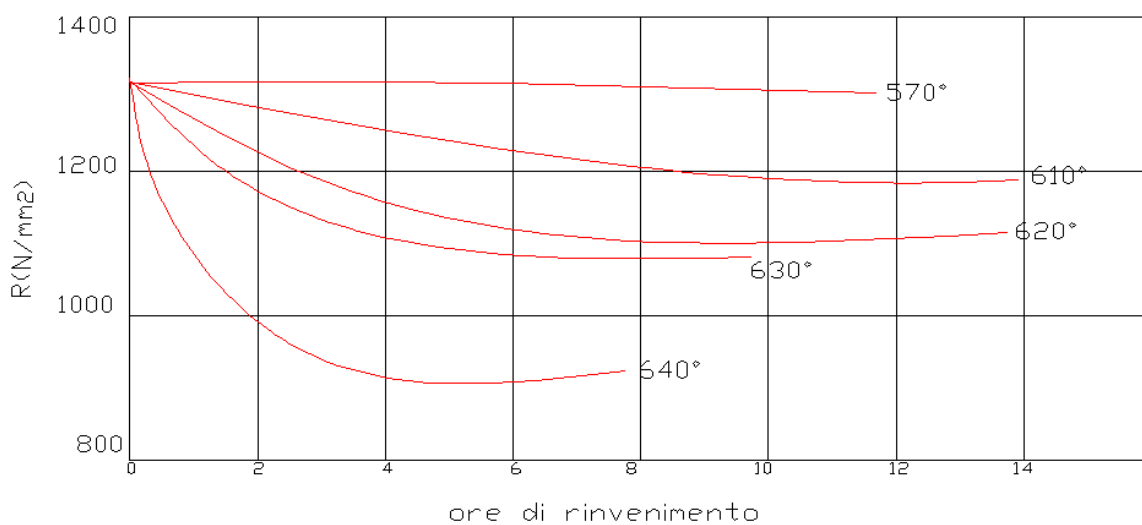


Figura 9.18: variazione di R col parametro di rinvenimento.

Le due variabili operative, temperatura e durata del rinvenimento, che influiscono in modo concomitante sulle caratteristiche meccaniche, possono essere messe in stretta relazione in un unico parametro, così definito:

$$P = T(K + \log t)$$

dove P è il parametro di rinvenimento, T è la temperatura assoluta del trattamento espressa in Kelvin, k è una costante, che per gli acciai assume il valore 20, t è il tempo espresso in ore. In tal modo un'unica curva è in grado di rappresentare l'andamento di una determinata caratteristica meccanica al variare delle condizioni di rinvenimento, così come mostra la seguente figura, che rappresenta la variazione della durezza al variare del parametro di rinvenimento.

Fragilità da rinvenimento

La fragilità di rinvenimento si manifesta in certi tipi di acciai con una degradazione della resilienza per effetto di un raffreddamento lento da temperature di circa 600°C a temperature da 600-450°C; la causa è legata ad un raffreddamento lento.

Gli acciai più suscettibili alla fragilità di rinvenimento sono quelli che contengono forti quantità di manganese, fosforo e cromo, mentre gioca a nostro vantaggio il fatto che il molibdeno riduce il pericolo di fragilità di rinvenimento.

Le aggiunte di molibdeno negli acciai da bonifica sono indispensabili quando si devono fabbricare enormi pezzi in quanto nelle zone centrali è impossibile avere un raffreddamento veloce come quello che avviene nelle superfici di contatto con il refrigerante, quindi si sarebbe venuta a formare una certa fragilità interna.

La presenza di molibdeno è consigliabile anche negli acciai da nitrurazione perché venendo sottoposti al trattamento di nitrurazione a circa 500-520°C si potrebbe avere una certa fragilità.

La bonifica

E' un trattamento termico applicato agli acciai da costruzione che consiste in una tempra martensitica seguita da un opportuno rinvenimento.

Si utilizza per ottenere un compromesso tra tenacità e durezza.

La struttura dell'acciaio da costruzione bonificato dipende sia dalla finezza della sorbite e quindi dalla temperatura di rinvenimento adottata, ma anche dalla struttura più o meno grossolana della martensite di tempra quindi, è necessario adottare una temperatura di tempra più bassa possibile.

Inoltre è necessario che la tempra martensitica abbia raggiunto il cuore, cioè la temprabilità dell'acciaio prescelto sia sufficiente per le dimensioni del pezzo da temprare, se la struttura del cuore fosse per errore bainitica o addirittura perlitica, il rinvenimento non potrebbe aver nessun effetto.

In conclusione, la bonifica degli acciai è un complesso di operazioni che richiedono una attenta valutazione di tutte le condizioni:

tipo di acciaio; composizione dell'acciaio; dimensioni del pezzo; natura del mezzo temprante; temperatura e durata del rinvenimento; ecc....

Un errore di valutazione o di esecuzione può condurre a risultati scarsamente soddisfacenti.
distensione

Riscaldamento e permanenza adeguata a temperatura notevolmente inferiori ad Ac1 seguita da raffreddamento generalmente lento.

La distensione di un acciaio cementato ha lo scopo di ridurre le tensioni interne senza degradare sensibilmente la durezza.

In Generale il trattamento di distensione viene fatto a 150-180°C per gli acciai al carbonio o debolmente legati, ed a 170-210°C per gli acciai da cementazione più ricchi di elementi di lega.

Ricordiamo tuttavia che, specie nei pezzi cementati sottoposti a sollecitazioni di flessione alternata, non è sempre opportuna la eliminazione completa dello strato di compressione superficiale il quale può migliorare le caratteristiche di resistenza a fatica del materiale.

Ricottura:

Lo scopo della ricottura è ottenere un addolcimento del materiale, per renderlo più lavorabile all'utensile e per consentire l'ulteriore deformazione plastica a freddo; ottenimento di determinate proprietà fisiche o meccaniche; eliminazione più o meno completa degli effetti di tempra.

Ricottura

Il trattamento termico di ricottura ha per scopo quello di ottenere un addolcimento del materiale, per renderlo più lavorabile all'utensile e per consentire l'ulteriore deformazione plastica a freddo; viene altresì effettuato per ottenere determinate proprietà fisiche e meccaniche e per eliminare in maniera più o meno completa gli effetti della tempra.

Esso consta di tre fasi che ora andremo ad analizzare nel dettaglio:

Riscaldamento progressivo fatto ad una temperatura t_A superiore al punto Ac_3 , in modo da trasformare la struttura dell'acciaio nella soluzione solida γ ;

Mantenimento a temperatura t_A per un tempo sufficiente ad assicurare che effettivamente tutte le parti del pezzo abbiano raggiunto tale temperatura ed abbiano potuto trasformarsi completamente nella fase γ ;

Raffreddamento lento (in forno), in modo che tutte le trasformazioni possano avvenire in senso inverso senza eccessiva isteresi né fenomeni di raffreddamento, in condizioni cioè prossime a quelle di equilibrio, per le quali sono valide le indicazioni dei diagrammi di stato.

Quello appena descritto è il trattamento termico di **ricottura completa** per distinguerlo da quelli di **ricottura di lavorabilità** e **ricottura isotermica** di cui si parlerà a breve. Lo scopo principale della ricottura completa è di rendere l'acciaio più omogeneo e più dolce per le successive lavorazioni.

La ricottura completa

Riscaldamento a temperatura al di sopra dell'intervallo critico, permanenza a tale temperatura per un tempo conveniente.

Raffreddamento molto lento nel campo di temperatura compreso nell'intervallo critico; il raffreddamento finale a temperatura ambiente, può essere più o meno rapido.

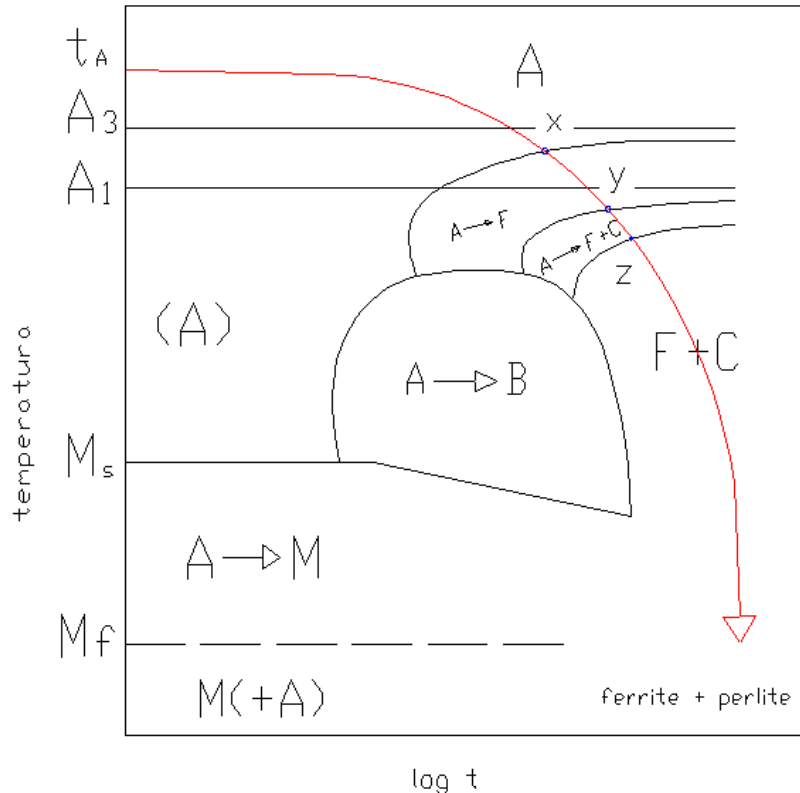


Figura 9.19: ricottura completa.

Scopi :

Rendere l'acciaio più omogeneo e più dolce per le successive lavorazioni.

Questa ricottura, come risulta dalla definizione, avviene a temperatura molto alta, addirittura nel campo di esistenza dell'austenite.

Naturalmente, con questo trattamento, si sopprimono tutti gli effetti dovuti a trattamenti termici e l'acciaio, passando dal campo austenitico a quello perlitico, si rinnova completamente.

Il tempo di ricottura dipende essenzialmente dai seguenti fattori:

La forma e le dimensioni del pezzo;

La conducibilità termica del materiale da trattare

La presenza di eventuali leganti

La tendenza all'ingrossamento del grano.

In particolare, raggiunta la temperatura corrispondente all'ordinata X, inizia la trasformazione dell'austenite in ferrite, mentre al punto Y la restante austenite comincia a decomporsi in perlite; tale prosegue fino al raggiungimento delle coordinate del punto Z.

La struttura così ottenuta non subirà ulteriori trasformazioni e a temperatura ambiente risulterà costituita da ferrite e perlite.

La ricottura oltre all'annullamento delle eventuali differenze di struttura, porta anche all'annullamento di incrudimenti dovuti, ad esempio, alle lavorazioni a cui è stato sottoposto il pezzo.

Inoltre, grazie al lento raffreddamento, si ottiene una struttura perlitica caratterizzata da una notevole duttilità e dolcezza e da una buona lavorabilità plastica a freddo.

Nonostante questi risultati la ricottura completa non viene industrialmente quasi mai eseguita per più ragioni: innanzi tutto perché il raggiungere temperature superiori ad A_{c3} è poco economico, in secondo luogo, perché richiede un notevole impiego di tempo e di mezzi, ed infine perché la ricottura porta generalmente ad una struttura a grossi grani, che non è la migliore per la lavorazione alle macchine utensili con asportazione di trucioli, e non sempre è adatta per i trattamenti termici successivi.

Ricottura di lavorabilità

Riscaldamento a temperatura leggermente al di sotto dell'intervallo critico A_{c1} (circa 100°), un mantenimento prolungato ed un raffreddamento lento.

Scopo:

Rendere l'acciaio più facilmente lavorabile a freddo ed eliminare le eventuali tensioni interne.

Questo trattamento non favorisce una migliore lavorabilità alle macchine utensili, ma piuttosto un addolcimento tale da favorire una migliore deformabilità a freddo.

Ricottura isotermica

Un ciclo di ricottura in molti casi più conveniente è quello della **ricottura isotermica**, la cui messa a punto è scaturita dallo studio delle curve di trasformazione isotermica dell'austenite. Esso si differenzia essenzialmente da quello precedente nel raffreddamento che si effettua in due stadi successivi.

Dalla temperatura di austenitizzazione, l'acciaio viene raffreddato, più o meno rapidamente, a temperatura leggermente inferiore ad A_{r1} , per esempio quella corrispondente all'orizzontale XYZ. Durante il mantenimento a questa temperatura si osserva dapprima la trasformazione dell'austenite in ferrite (intervallo X-Y) e successivamente, nel tempo corrispondente all'intervallo Y-Z, la restante austenite si trasforma in perlite; il trattamento termico termina con un raffreddamento (all'aria o in un mezzo più rapido) fino a temperatura ambiente. La struttura che si ottiene è costituita da ferrite e perlite.

Lo scopo di questo trattamento è ottenere una migliore lavorabilità alle macchine utensili, però rispetto a quello descritto in precedenza comporta un vantaggio economico legato alla riduzione del tempo necessario per completare il trattamento.

La ricottura isotermica, in particolare, consiste in un riscaldamento a temperatura, nell'intervallo $A_{c1} \div A_{c3}$ oppure sopra A_{c3} , seguito da un raffreddamento ad una velocità relativamente elevata fino ad una conveniente temperatura del campo perlitico alla quale si permane per il tempo sufficiente a completare la trasformazione. Dopo di che il raffreddamento finale, fino a temperatura ambiente, può essere condotto velocemente con notevole guadagno di tempo.

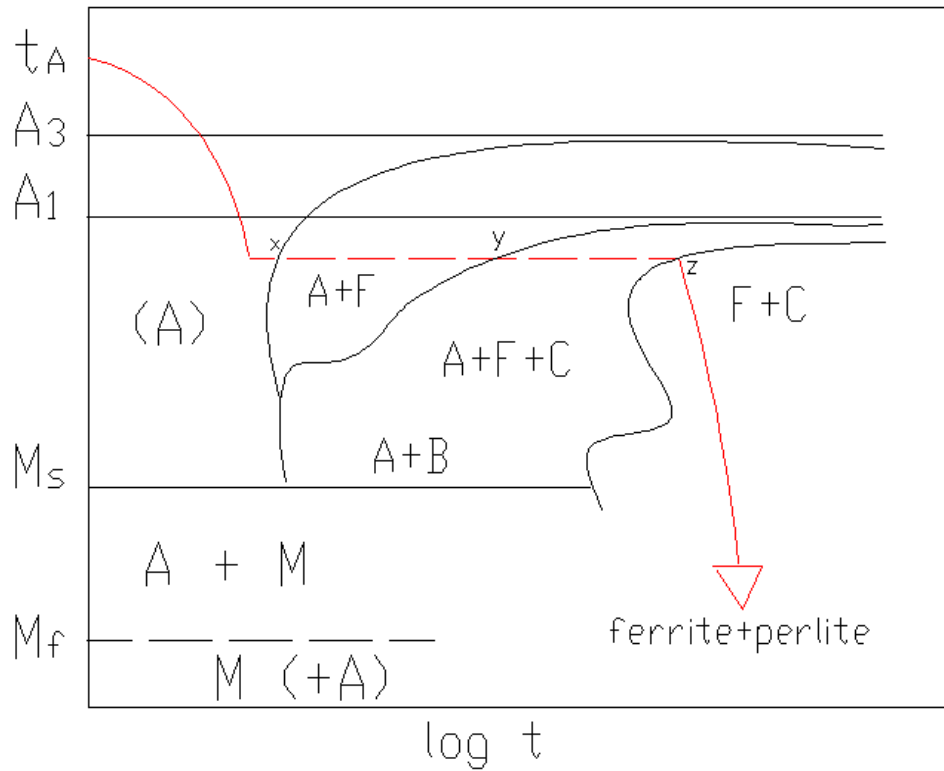


Figura 9.20: ricottura isotermica.

- Riscaldamento ad una temperatura superiore ad A_3 , per gli acciai ipoeutettoi, permanenza a tale temperatura per un tempo sufficiente ad ottenere, nelle zone interessate, l'equilibrio strutturale.
- Raffreddamento più o meno rapido, ad una temperatura leggermente inferiore ad A_1 , permanenza a questa temperatura per il tempo necessario a realizzare la completa trasformazione dell'austenite in una struttura relativamente dolce, di ferrite e carburi
- Raffreddamento, a velocità più o meno rapida fino a temperatura ambiente.

acciaio ipoeutettoide

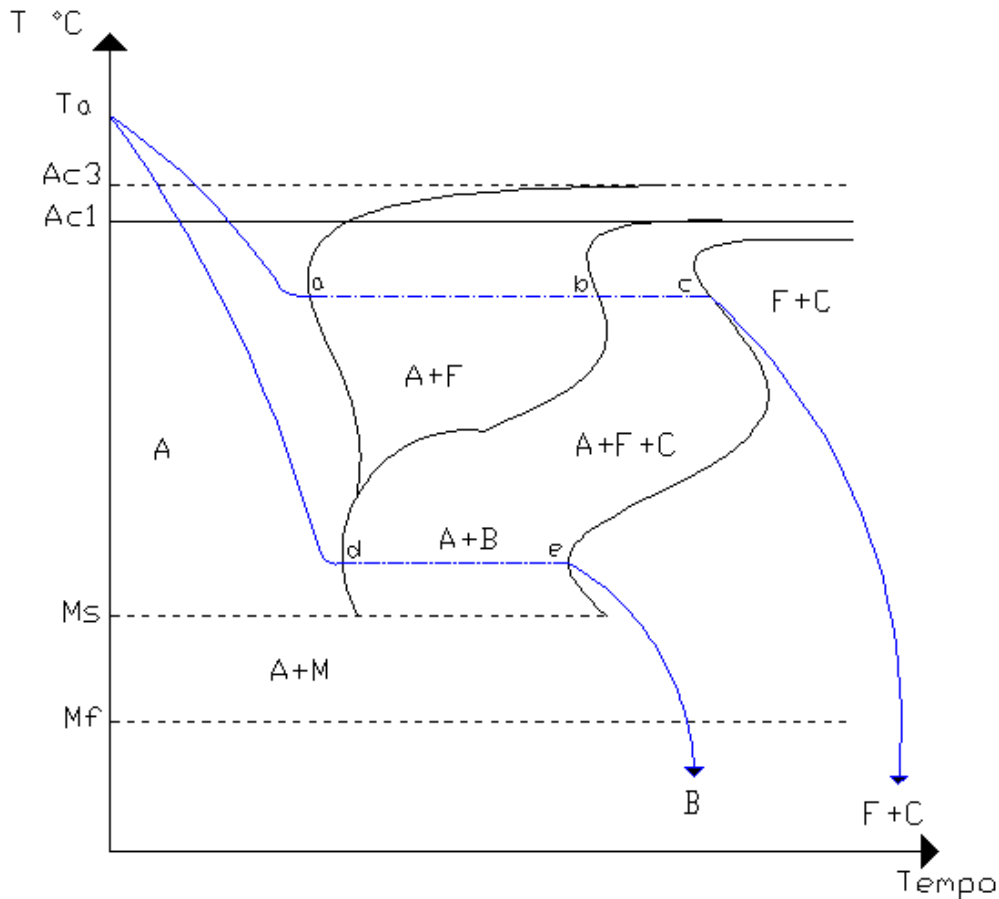


Figura 9.21: differenti tipi di ricottura.

La figura mostra un diagramma CCT le cui curve sono relative a trasformazioni in condizioni isoterme tempo temperatura degli acciai. Questo diagramma è relativo a curve isoterme in quanto la trasformazione strutturale dell'austenite avviene a temperatura costante. È un insieme di curve tracciate in un sistema di coordinate logaritmiche: logaritmo decimale del tempo-temperatura, che definisce, per ciascun livello di temperatura gli istanti iniziali e finali della trasformazione dell'austenite in condizioni anisotermiche. Dal diagramma TTT di figura relativo ad un acciaio ipoeutettoide si può constatare che:

-La curva "Ta a b c" rappresenta la cosiddetta ricottura isoterma in seguito alla quale l'austenite si trasforma a temperatura costante in ferrite e in cementite. Infatti l'austenite stabile alla temperatura Ta è raffreddata rapidamente fino alla temperatura corrispondente all'ordinata del punto a (cioè al di sotto dell'intervallo critico), ed a tale temperatura è conservata per un tempo conveniente (ascissa del punto c) in modo che nell'intervallo di tempo "a-b" avvenga la trasformazione di una porzione di austenite in ferrite, mentre nell'intervallo "b-c" si completa la trasformazione dell'austenite restante in cementite. La scelta del livello di temperatura costante di trasformazione è fatta ponendo presente nel diagramma di Bain relativo all'acciaio da trattare la struttura che si desidera conseguire (ferrite + perlite, perlite, perlite + cementite). Il raffreddamento viene in seguito ultimato in un modo qualunque fino a temperatura ambiente. La ricottura isoterma ha lo scopo di ottenere, nel tempo più breve, un elevato grado di addolcimento unitamente a un'alta lavorabilità negli acciai destinati a lavorazioni meccaniche particolarmente impegnative dove la ricottura di lavorabilità non è sufficiente.

Si usa distinguere fra ricottura "rapida" (che da una struttura con perlite lamellare) ed una ricottura isoterma di "globulizzazione" con un tempo di permanenza alla temperatura di trasformazione piuttosto lungo; quest'ultimo tipo di ricottura consente di ottenere la cosiddetta "perlite globulare" ed è considerata la ricottura tipica degli acciai ipereutetoidi per ogni tipo di lavorazione.

Si riscalda al di sopra di A₃. Dapprima avviene la trasformazione dell'austenite in ferrite e successivamente la restante austenite si decompone in perlite.

Con la ricottura isoterma si ottiene la stessa struttura ferritico-perlitica ma il rapido raffreddamento iniziale ed in trattamento isoterma successivo migliorano le caratteristiche di lavorabilità del materiale ottenuto.

Ricottura di addolcimento

Comprende un riscaldamento a temperatura al di sotto del punto di trasformazione A_{c1}, un mantenimento adeguato a questa temperatura ed infine un raffreddamento a piacere anche in aria libera. Questo trattamento, che per la sua economicità è il più diffuso per gli acciai da costruzione, viene eseguito sia per addolcire l'acciaio che per eliminare tensioni residue ed effetti di deformazione plastica. La struttura ottenuta è prevalentemente costituita da forme perlitiche globulari molto fini, non sempre ben risolte. Appartiene a questa classe la cosiddetta ricottura di lavorabilità che viene normalmente eseguita ad una temperatura di circa 50 °C al di sotto del punto A_{c1} in modo da addolcire il materiale senza modificarne sostanzialmente la struttura.

Tempra superficiale

Sempre nell'ambito dei trattamenti che mirano ad ottenere pezzi che presentano un'elevata durezza superficiale mantenendo una buona tenacità al cuore, si iscrive il trattamento di tempra superficiale. Per ottenere tale risultato si riscalda parzialmente il pezzo solo in corrispondenza della superficie, in modo da ottenere, dopo la tempra, il pezzo col nucleo centrale dolce e tenace perché non è stato portato a temperatura superiore ad A_{c1}. Il raffreddamento si effettua dopo un tempo rapido di austenitizzazione, in modo da evitare il trasferimento di calore per conduzione verso l'interno del pezzo. A tale fase segue un raffreddamento energico. Oltre ad un'elevata durezza, tale trattamento comporta la formazione di sforzi residui di compressione che agiscono sullo strato superficiale e che aumentano la resistenza a fatica del pezzo.

Finisce qui l'abbondante sezione dedicata agli acciai e ai loro trattamenti termici di maggior interesse applicativo, pertanto si passerà ora a descrivere quelli che sono i trattamenti termici che riguardano altri importanti metalli e le principali leghe non ferrose.

Introduzione ai trattamenti termochimici di diffusione

I trattamenti superficiali hanno come obiettivo quello di ottenere una durezza elevata sulla superficie del pezzo insieme ad un'elevata duttilità e una buona tenacità del cuore; un metodo per ottenere tale risultato consiste nel modificare la composizione chimica della superficie mediante diffusione allo stato solido di uno o più elementi chimici.

Dei trattamenti termochimici di diffusione eseguiti sugli acciai e di notevole importanza applicativa si ricordano: la *cementazione*, trattamento eseguito con sostanze carburanti per avere un arricchimento del tenore di carbonio alla superficie; la *nitrurazione*, per avere un arricchimento in superficie di azoto; la *carbonitrurazione*, nella quale si ha diffusione contemporanea di carbonio e azoto; la *solfonitrurazione*, nella quale si ha diffusione contemporanea di zolfo e azoto; la *crominizzazione*, con aggiunta di cromo; la *calorizzazione*, con arricchimento di alluminio per aumentare la resistenza all'ossidazione a caldo; la *sherardizzazione*, con diffusione di zinco.

La base fisica dei trattamenti di cementazione e nitrurazione risiede nell'elevata diffusività di C e N nel Fe. La cementazione è realizzata alla temperatura di austenitizzazione di acciai a basso

contenuto di carbonio. Per una concentrazione c_1 di carbonio sulla superficie dell'acciaio la soluzione della seconda equazione di Fick è data da:

$$c = c_1 - (c_1 - c_0) \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

Ricordando che il coefficiente di diffusione D varia col contenuto di carbonio nell'acciaio.

La nitrurazione viene normalmente condotta a temperature inferiori (500-550°C) quindi in fase ferritica dove la solubilità dell'azoto è superiore a quella del carbonio. Gli acciai da nitrurazione contengono normalmente diversi quantitativi di Cr (0.1%), Al (1%), V o Mo (0.2%) per formare nitruri indurenti.

Cementazione

La cementazione è un trattamento termochimico di diffusione avente come obiettivo quello dell'arricchimento in carbonio di uno strato superficiale del pezzo da trattare. Tale arricchimento si effettua mediante contatto con un mezzo carburante pulverulento, pastoso, liquido oppure gassoso. L'operazione di diffusione è sempre seguita da una tempra, in modo da ottenere un indurimento dello strato arricchito per formazione di martensite. Inoltre l'indurimento per tempra martensitica induce la formazione di sforzi di compressione nella zona superficiale del pezzo, la cui resistenza a fatica risulta migliorata.

L'arricchimento in carbonio della struttura è lo stadio termochimico del trattamento. Si effettua mediante contatto ad alta temperatura del pezzo con un mezzo cementante. In tale modo si forma sulla superficie del pezzo (avente un tenore in carbonio iniziale di 0.1-0.2%) uno strato superficiale più o meno ricco in carbonio.

I tenori superficiali finali variano fra 0.7 e 1.2%.

Si hanno due fenomeni contemporanei:

- una reazione chimica che fornisce il carbonio alla superficie del metallo;
- un processo di diffusione del carbonio nella zona superficiale, dalla superficie verso l'interno.

Le condizioni di diffusione del carbonio sono scelte in base al fatto che la solubilità del carbonio in fase austenitica è molto più elevata che in fase ferritica e che il coefficiente di diffusione aumenta con la temperatura. Il trattamento di diffusione avviene quindi in fase austenitica a 900-950°C. I tempi di mantenimento (diverse ore) sono piuttosto lunghi, in quanto temperature di trattamento più elevate rischiano di condurre ad un ingrossamento del grano inaccettabile. Si utilizzano tre tipi di cementi: cementi pulverolenti o pastosi, cementi liquidi e cementi gassosi.

Nella cementazione gassosa l'atmosfera del forno è costituita da un gas portante con aggiunte di metano CH_4 o di propano C_3H_8 (dallo 0.5 al 3.5%). Le aggiunte di idrocarburi (agenti carburanti) dipendono dalla quantità di carbonio assorbita dalla carica del forno. Il gas portante è costituito da CO , N_2 , H_2 . La CO_2 e l' H_2O vengono eliminate completamente in modo da ottenere un gas rigorosamente riduttore.

Una atmosfera di cementazione gassosa è caratterizzata dal suo potenziale carbonio. Esso è il tenore in carbonio di un campione dell'acciaio in equilibrio allo stato austenitico con l'atmosfera cementante alla temperatura ed alla pressione di utilizzazione.

Una atmosfera sarà quindi carburante oppure decarburante a seconda che il potenziale carbonio dell'acciaio sia superiore oppure inferiore al suo tenore in carbonio. Il mezzo cementante agisce come una sorgente di carbonio superficiale che fissa il tenore in carbonio in superficie C_s nell'austenite. Si ha quindi simultaneamente un processo di diffusione del carbonio dalla superficie all'interno.

Il profilo del tenore di carbonio nello spessore del pezzo varia con il tempo.

Nel processo di diffusione del carbonio verso l'interno del pezzo si deve ricordare che:

- il coefficiente di diffusione del carbonio dipende dal suo tenore nell'austenite;
- l'introduzione di elementi di lega ha una influenza importante sulla diffusione del carbonio, oltre che sulla solubilità in fase austenitica.

L'indurimento dello strato superficiale cementato si ottiene generalmente mediante tempra (in olio). I pezzi possono quindi subire un rinvenimento di distensione (150- 190°C), con un aumento della tenacità dello strato cementato. Nel caso in cui la differenza del tenore di carbonio fra cuore e superficie sia rilevante, si preferisce effettuare una tempra doppia che consiste nell'effettuare prima un riscaldamento ad una temperatura sopra quella di trasformazione austenitica (Ac_3) del metallo base (+ 50°C), in modo che raffreddando in acqua oppure in olio il cuore si tempri in condizioni ottimali, mentre la superficie, grazie alla austenitizzazione effettuata ad una temperatura eccessiva presenta un grano martensitico troppo grande.

Quindi si effettua un secondo riscaldamento, questa volta ad una temperatura superiore alla Ac_3 dello strato cementato, seguito da un raffreddamento da un raffreddamento in acqua oppure in olio. In tale modo il cuore del pezzo subisce complessivamente una bonifica che gli conferisce le proprietà meccaniche desiderate (buona resistenza, elevata tenacità) mentre la superficie raggiunge i massimi valori di durezza ottenibili. Successivamente viene ancora effettuato un rinvenimento a 100-200°C in modo da aumentare la tenacità dello strato cementato senza diminuire la durezza.

Le proprietà dello strato cementato dipendono dalla costituzione qualitativa e quantitativa dopo tempra. Le caratteristiche metallurgiche ottenute sono funzione della temprabilità di questo strato e del trattamento termico applicato. La costituzione dello strato cementato può comprendere, oltre alla martensite, anche della austenite residua, della bainite, della perlite, dei carburi. Vanno comunque assolutamente evitate le strutture bainitiche superiori, le strutture perlitiche, i carburi in noduli oppure grossolani, in quanto diminuiscono la resistenza alla fatica in flessione ed alla vaiolatura. Inoltre la presenza di austenite residua nello strato cementato diminuisce la durezza, anche se aumenta la resistenza alla fatica in flessione ed alla vaiolatura.

Dopo il trattamento termico, un pezzo cementato presenta uno stato di sforzi residui che dipende fortemente dalla composizione dell'acciaio, dalla composizione e dallo spessore dello strato cementato. La presenza di un campo di sforzi residui dipende da fenomeni puramente termici e dalle trasformazioni allotropiche che subisce l'acciaio. Queste ultime hanno un ruolo importante nel caso di pezzi cementati a causa della differenza di tenore fra superficie e cuore del pezzo. Questa differenza influisce sui punti di trasformazione di queste due regioni, oltre che sul punto di inizio di trasformazione martensitica (M_s).

Considerando la differenza fra il tenore di Carbonio fra il cuore e la superficie, è evidente che la trasformazione austenite - martensite avviene prima al centro del pezzo, quindi sulla superficie.

Considerando questa sequenza, e ricordando che la trasformazione martensitica avviene con aumento di volume, si può comprendere il motivo per cui si ottengono degli sforzi residui di compressione in superficie.

Scopo del trattamento di cementazione è quello di ottenere uno strato superficiale di elevata durezza dell'ordine del millimetro (normalmente 0,8÷2 mm) su componenti meccanici realizzati in acciaio dolce in modo da ottenere una buona resistenza all'usura ed al grippaggio nonché indurre anche un

notevole miglioramento della resistenza a fatica del pezzo; per contro il cuore del pezzo mantiene una buona tenacità, proprio in virtù del basso tenore di carbonio dell'acciaio.

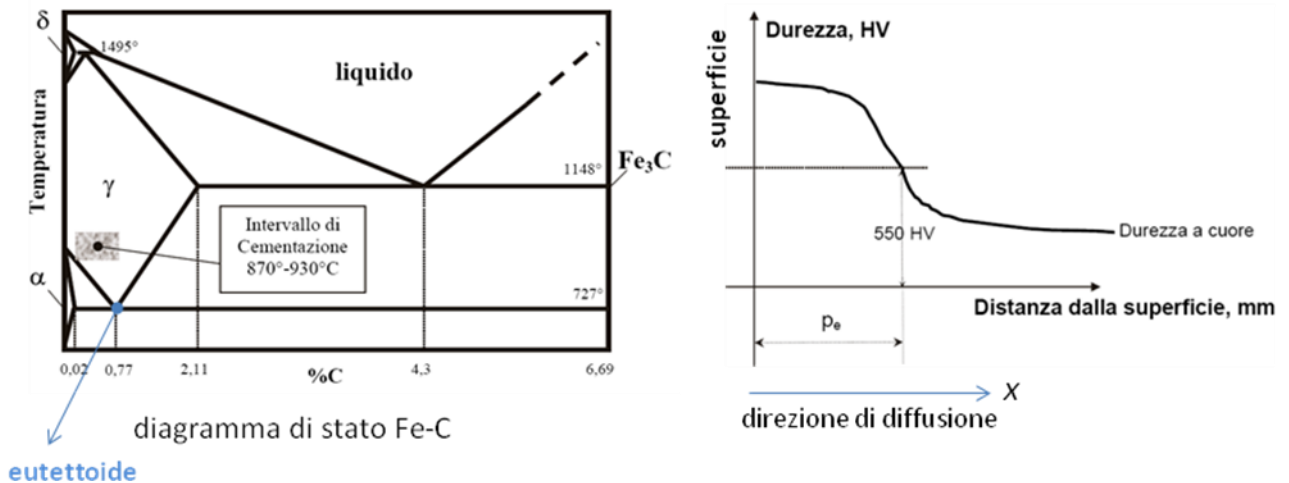


Figura 9.22: zona del diagramma Fe-C di interesse per la cementazione.

Il trattamento di cementazione prevede:

- riscaldamento a temperature comprese tra gli 870°C e i 930°C (o, comunque, superiori al punto critico di trasformazione dell'austenite in ferrite, A_{c3});
 - tempo di mantenimento di qualche ora (1-10 ore);
 - raffreddamento rapido (tempra) in acqua, in acqua con additivi o in olio, per indurre la trasformazione martensitica dell'acciaio.
- successivo rinvenimento a temperatura in genere non superiore ai 200°C (distensione).

Un ciclo termico tipico del processo è schematizzato nell'immagine sottostante.

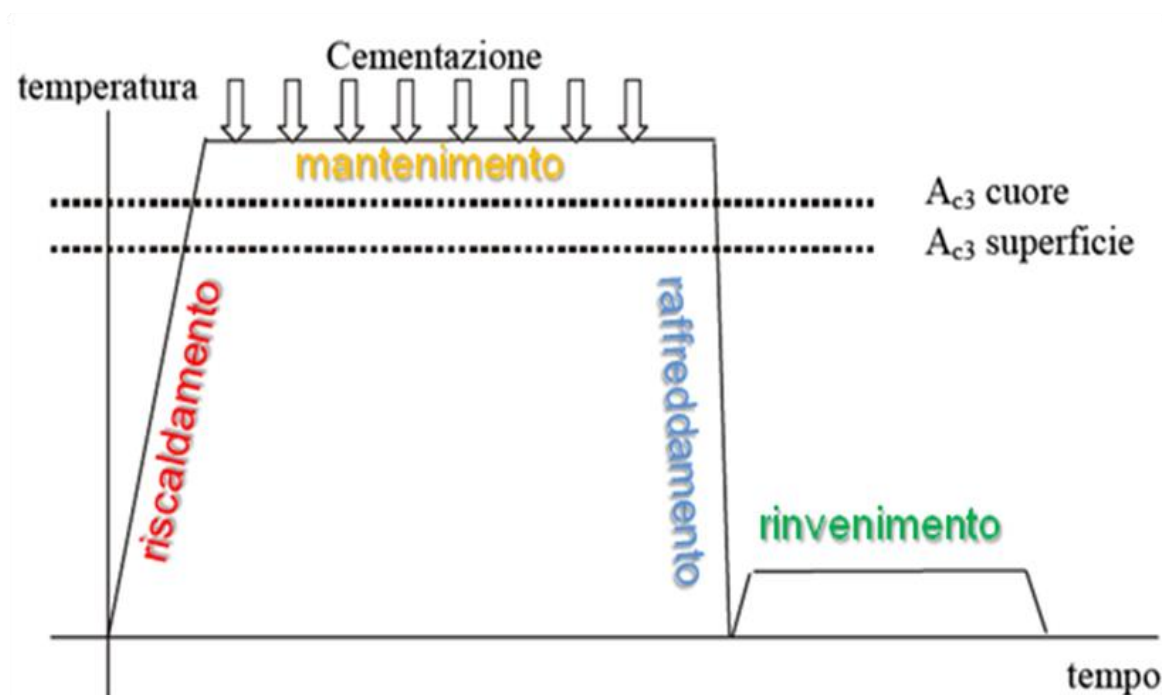
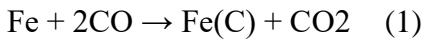


Figura 9.23: ciclo termico di cementazione.

Qualunque sia il processo di cementazione impiegato (come meglio descritto in seguito), l'agente cementante del processo è sempre l'ossido di carbonio. Tale sostanza, all'interfaccia con il ferro a circa 900°C, dà luogo alla seguente reazione:



in cui il termine Fe(C) rappresenta la soluzione solida di carbonio nel reticolo cristallino del ferro*. In generale, quindi, maggiore sarà la quantità di CO presente nell'ambiente di reazione, maggiore sarà la capacità cementante dell'ambiente stesso. La capacità di un'atmosfera di cedere carbonio ad un dato acciaio viene normalmente detta potenziale di carbonio.

*: durante la cementazione si tende ad ottenere sulla superficie dell'acciaio un tenore di carbonio C_s prossimo o leggermente superiore al valore dell'eutettoide (0,77% per il semplice Fe-C), poiché oltre tale limite non si ottiene più alcun significativo incremento della durezza. Ovviamente il valore dell'eutettoide dipende dalla tipologia di acciaio che si sta cementando.

Al fine di ricavare un modello matematico, si suppone che:

1. La diffusione avvenga lungo una direzione ed ortogonalmente alla superficie da cementare;
2. I coefficienti di diffusione non siano dipendenti dalla concentrazione di C;
3. La temperatura del pezzo sia costante durante il processo.

L'equazione per la diffusione di C è la seguente:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}$$

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$$

$$D_0 = 738 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1} = 73.8 \text{ mm}^2\text{s}^{-1} \text{ (fonte ASM Metals Handbook)*}$$

$$Q = 159 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Condizioni al contorno

$t=0, x>0 \quad C(x,0)=C_0$ (concentrazione % di carbonio nella composizione dell'acciaio)

$t \geq 0, x=0 \quad C(x,t)=C_s$ (concentrazione % di carbonio in superficie, supposta costante)

Il coefficiente di diffusione del carbonio in ferro D è costante ed indipendente dalla concentrazione dello stesso

Lo spessore del layer cementato è una piccola frazione dello spessore totale del pezzo da cementare per cui la concentrazione di carbonio lontano dalla superficie rimane pari a C_0 cioè:

$$t > 0, x = \infty \quad C(x,t) = C_0$$

“La soluzione del problema consiste nel determinare la funzione $C(x,t)$, cioè la concentrazione istantanea C dell'elemento al tempo t in una sezione qualsiasi a distanza x dalla sezione iniziale.”

Per comodità, definiamo la variabile u :

$$u = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

Risolvendo l'equazione di Fick con le condizioni al contorno precedentemente espresse segue che:

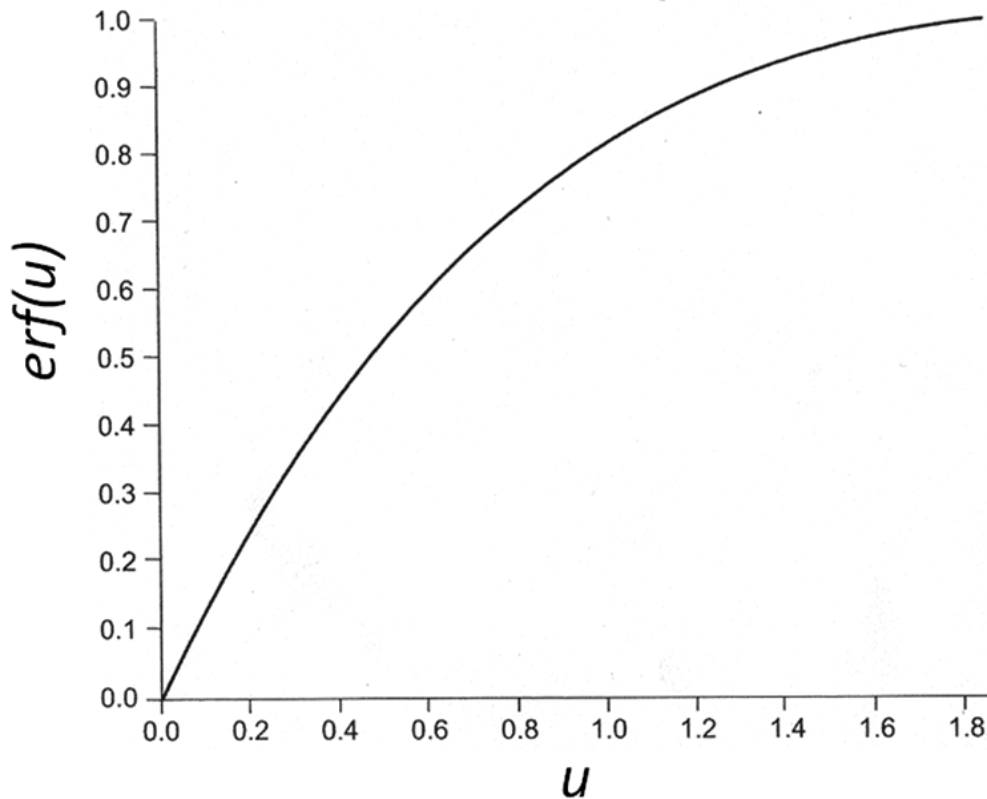
$$\frac{C - C_s}{C_0 - C_s} = \text{erf}(u) \quad (2)$$

dove:

$$\text{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-u^2} du \quad (3)$$

C = concentrazione % di carbonio al tempo t a distanza x dalla superficie, dato incognito
 C_S = concentrazione % di carbonio in superficie, dato in input fornito dal potenziale di carbonio
 C_0 = concentrazione % iniziale di carbonio nell'acciaio da cementare, dato in input ricavato dalla composizione chimica dell'acciaio.

L'equazione 2 è risolvibile per via grafica utilizzando il grafico successivo*.



per $u \geq 2$ $erf(u) \approx 1$

Figura 9.24: funzione errore gaussiano.

*Il grafico è essenzialmente un rappresentazione dell' $erf(u)$ in funzione di u . Esso mostra che $erf(u) \approx 1$ quando $u=2$. Questo indica che se $u > 2$, $C=C_0$ ovvero la concentrazione di carbonio è pari alla concentrazione iniziale. Per cui se il tempo di trattamento ($t=t_{max}$) e la lunghezza di penetrazione nella direzione di diffusione ($x=L$) è tale che $u(L,t_{max}) > 2$, il sistema può essere considerato semi-infinito.

Calcolato il valore di u dall'eq. 1 alla temperatura T di trattamento (si ricorda che D è funzione di T secondo la relazione $D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$), al tempo t ed a distanza x dalla superficie, dal grafico si ricava $erf(u)$. Dall'espressione (eq.2) dell' $erf(u)$ segue che la concentrazione $C(x,t)$ (percentuale) vale:

$$C = C_S + (C_0 - C_S)erf(u) \quad (4)$$

Dalla curva, per una lettura immediata dei dati numerici, è stata estrapolata la tabella a lato.

u	erf(u)	u	erf(u)	u	erf(u)	u	erf(u)
0	0	0,4	0,4284	0,85	0,7707	1,6	0,9763
0,025	0,0282	0,45	0,4755	0,9	0,797	1,7	0,9838
0,05	0,0564	0,5	0,5205	0,95	0,8209	1,8	0,9891
0,1	0,1125	0,55	0,5633	1	0,8427	1,9	0,9928
0,15	0,168	0,6	0,6039	1,1	0,8802	2	0,9953
0,2	0,2227	0,65	0,642	1,2	0,9103	2,2	0,9981
0,25	0,2763	0,7	0,6778	1,3	0,934	2,4	0,9993
0,3	0,3286	0,75	0,7112	1,4	0,9523	2,6	0,9998
0,35	0,3794	0,8	0,7421	1,5	0,9661	2,8	0,9999

Potenziale di carbonio (o di cementazione)

Il potenziale di carbonio di un'atmosfera è definito come la quantità di carbonio che si raggiunge sulla superficie di un campione all'equilibrio in quell'atmosfera.

Processi di cementazione.

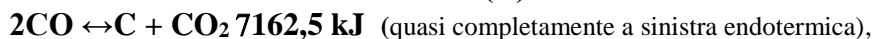
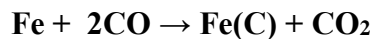
La cementazione è un trattamento termochimico di superficie durante il quale il carbonio si diffonde nel reticolo dell'acciaio favorito dalle alte temperature e dal tempo di mantenimento previsto, ma principalmente da elevati gradienti concentrazione del carbonio stesso. Si può immaginare gli atomi di carbonio come palline di piccola dimensione che si posizionano tra gli atomi più grandi del reticolo. Il trattamento di cementazione viene effettuato a temperature comprese tra gli 900 °C e i 950 °C, comunque superiori alla temperatura critica A_{c3}, trasformazione γ→α, per un tempo di mantenimento di qualche ora. Conclusa la fase di cementazione il pezzo viene raffreddato rapidamente, temprato, per indurre la trasformazione martensitica dell'acciaio e rinvenuto a bassa temperatura.

Il principale obiettivo del trattamento è quello di avere una superficie di elevata durezza, con alta resistenza all'usura e lunga vita a fatica (grazie anche al residuo stato tensionale di compressione) ed un cuore tenace. L'equazione di Archard chiarisce perché gli strati cementati hanno alta resistenza all'usura, infatti il tasso di usura è inversamente proporzionale alla durezza da:

$$W = K_{ad} \cdot A_r = K_{ad} \frac{F_N}{H}$$

con W il volume rimosso per unità di percorso di strisciamento, meglio tasso di usura, F_N carico normale, H durezza della superficie, K coefficiente di usura di Archard.

Qualunque sia il processo di cementazione impiegato, a favorire la diffusione è l'ossido di carbonio, infatti la reazione base all'interfaccia con il ferro a temperature elevate è data da:



dove con Fe(C) rappresenta la soluzione solida di carbonio nel reticolo cristallino del ferro.

Il CO può essere introdotto come corrente gassosa o può essere prodotto nella cassetta stessa contenete carbonio ad opera della reazione con l'O₂ atmosferico, il carbonio presente rigenera continuamente il CO. È stato dimostrato che la cementazione avviene anche solo ad opera di carbonio solido, per esempio scaldando, in condizioni di vuoto, un pezzo di ferro a contatto con polvere di diamante o con ghisa.

Da qui si capisce l'importanza di determinare il potenziale di carbonio che insieme a temperatura e tempo di trattamento sono i parametri che regolano il processo; si parte dalla costante di equilibrio K della reazione:

$$K = a_c (P_{CO_2}) / (P_{CO})^2$$

dove a_c è l'attività del carbonio e P_{CO_2} e P_{CO} sono le pressioni parziali rispettivamente dell'anidride carbonica (biossido) e dell'ossido di carbonio. Poiché sono note le energie libere di formazione dei composti presenti nella reazione è possibile correlare a_c con la quantità di carbonio disciolto all'equilibrio nell'austenite, in figura si nota che con uguale tempo di mantenimento la percentuale di carbonio alle varie profondità cresce se il potenziale di C sta aumentando. L'aspetto applicativo più importante è dato dal fatto che mantenendo costante il potenziale di carbonio, la temperatura e il tempo di mantenimento sullo stesso componente trattato si possono avere gli stessi risultati indipendentemente dalla sostanza utilizzata per produrre l'ossido di azoto che entra nella reazione.

La diffusione del carbonio avviene ad una temperatura in cui il reticolo cristallino del ferro è in fase γ (reticolo cubico facce centrate), condizione che favorisce una maggiore solubilità del carbonio nel ferro rispetto alla fase α (reticolo cubico a corpo centrato), si ricorda che la solubilità max di C per α di 0,02 % si ha a 727°C invece per γ si raggiunge il 2,11% a 1148 °C.

Dato che la cementazione è un processo di diffusione la legge di Harris permette, conoscendo temperatura e durata del trattamento, di stimare la profondità raggiunta dal carbonio con:

$$P = 660 \cdot e^{(-8287/T)} \sqrt{t},$$

con P la profondità di cementazione, T la temperatura in K e t il tempo in h, i valori ottenuti sono prossimi a quelli sperimentali (se la $\uparrow T$ anche la $P \uparrow$). Insieme alla temperatura anche la durata del trattamento influenza la profondità di penetrazione, non però con legge lineare dato che la dissoluzione del carbonio nel ferro diminuisce con l'aumento dello stesso nello strato cementato.

Il carbonio disciolto negli strati superficiali favorirà con la tempra la formazione di struttura martensitica di elevata durezza. **In generale dopo cementazione, tempra e rinvenimento, si ottengono durezza superficiali dell'ordine di 650- 850 HV (58-65 HRC) per una profondità efficace di circa 1-2 mm misurata in corrispondenza di 550 HV.** Concludendo non possono essere trascurati gli sforzi residui di compressione che sono descritti da Lang, sulla base di dati sperimentali, a partire dal profilo di durezza con la seguente relazione:

$$\sigma_r = -1.25 (HV - HV_c) \quad \text{per } (HV - HV_c) < 300,$$

con σ_r la tensione residua in MPa, HV la microdurezza e HV_c la microdurezza a cuore.

Gli acciai da cementazione

Gli acciai impiegati per la realizzazione di pezzi da cementare sono acciai a basso tenore di carbonio (in genere non superiore allo 0.20%) in modo da favorire il processo di cementazione e mantenere una buona tenacità a cuore dei pezzi.

L'aggiunta di elementi di lega aumenta la temprabilità: garantisce la trasformazione martensitica anche per le zone prossime al cuore del pezzo dando uniformità delle caratteristiche meccaniche lungo tutta la sezione. Le percentuali dei vari elementi di lega non superano i seguenti valori massimi medi: Mn[2% Ni[5% Cr[2% Mo[0.5%. Si ricorda che la cementazione è favorita dagli elementi che formano carburi quali Cr, W, Mo, mentre è ostacolata da quelli che formano soluzioni solide quali Ni, Si, Al.

Per pezzi da cementare di piccolo spessore, dove non si richiedono particolari caratteristiche, va bene un acciaio al carbonio C10 o C16 per una maggiore resistenza; per pezzi di dimensioni piccole, medie e grandi che devono avere elevata resistenza e tenacità si ricorre ad acciai legati: il più usato 18NiCrMo5, per garantire affidabilità; i più costosi ad alto tenore di nichel 18NiCrMo7 o

16NiCrMo12, in condizioni di carico più gravoso; i meno costosi acciai al cromo- nichel 12NiCr3 e 16CrNi4, al cromo- molibdeno 18CrMo4, al manganese- cromo 16MnCr4 e 20MnCr4 con aggiunta di boro.

Composizione chimica e caratteristiche meccaniche dei principali acciai da cementazione. UNI7846

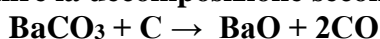
Gruppo	Designazione	Composizione chimica media % (*)					Caratteristiche meccaniche			
		C	Mn	Cr	Ni	Mo	R _{min} N/mm ²	R _{p0,2} min N/mm ²	A _{min} %	KV _{min} J
Acciai al C	° C 10	0,10	0,50	-	-	-	540	345	12	35
	° C 15	0,15	0,50	-	-	-	740	440	9	22,5
Acciai al Mn-Cr	16 MnCr 5	0,16	1,15	-	-	-	1030	735	8	25
	20 MnCr 5	0,20	1,25	-	-	-	1230	930	7	17,5
Acciai al Cr-Mo	18 CrMo 4	0,18	0,75	1,00	-	0,20	1130	885	8	25
Acciai al Ni-Cr	° 12 CrNi 3	0,12	0,45	0,55	0,65	-	740	490	10	32,5
Acciai al Cr-Ni	16 CrNi 4	0,16	0,85	0,95	0,95	-	1080	835	9	30
	20 CrNi 4	0,20	0,95	1,05	1,05	-	1270	980	7,5	25
Acciai al Ni-Cr-Mo	16 NiCrMo 2	0,16	0,80	0,50	0,55	0,20	980	685	9	27,5
	20 NiCrMo 2	0,20	0,80	0,50	0,55	0,20	1180	930	7	27,5
	° 18 NiCrMo 5	0,18	0,75	0,85	1,35	0,20	1230	980	8	30
	18 NiCrMo 7	0,18	0,55	0,55	1,65	0,25	1230	980	8,5	30
	° 16 NiCrMo 12	0,16	0,55	0,95	2,95	0,35	1230	980	9	32,5

Acciaio	Indici di costo
16MnCr5	0,77
20MnCr5	0,78
18CrMo4	0,83
20NiCrMo2	0,86
16CrNi4	0,92
20CrNi4	0,92
18NiCrMo5	1
16NiCrMo12	1,5

Indice di costo di alcuni dei principali acciai da cementazione.

Processo di cementazione solida o in cassetta

Il processo consiste nel portare a circa 900 °C ,con mantenimento di qualche ora, il pezzo da cementare posto all'interno di una cassetta metallica insieme con carbone di legna e carbonato di bario per fare avvenire la decomposizione secondo la reazione:

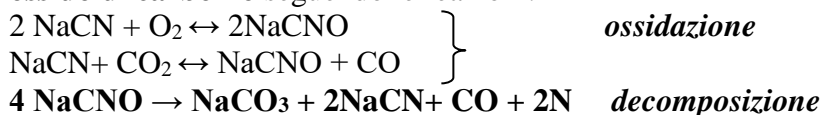


che mette a disposizione l'ossido di carbonio per la reazione $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$, il carbonio infine diffonde nel ferro. I cementanti solidi si esauriscono e devono essere rigenerati aggiungendo una certa percentuale di cemento fresco. Le cassette possono essere in lamiera di ferro o acciaio inossidabile distrutte o fuse dopo qualche operazione.

Nonostante la semplice esecuzione, la buona qualità degli strati cementati e i bassi costi non è possibile un controllo del processo, inconveniente che non permette a questo metodo di essere utilizzato nella produzione industriale dove sono richieste caratteristiche ripetibili e qualità costante.

Processo di cementazione liquida o in bagno di sali

Nel processo di cementazione liquida sono utilizzati bagni di sali fusi a base di cianuri di sodio NaCN (o potassio KCN) che ,quando sono portati a temperatura tra gli 850- 900°C con mantenimento da 15' a 1h, reagiscono con l'ossigeno atmosferico e si decompongono per dare ossido di carbonio seguendo le reazioni:



che mette a disposizione l'ossido di carbonio per la reazione $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$.

Nonostante i tempi di trattamento minori, la possibilità di cementare pezzi di grandi dimensioni e di controllare la temperatura del bagno ci sono diversi problemi legati alla lavorazione e allo smaltimento dei rifiuti per la tossicità dei cianuri.

Processo di cementazione gassosa

Il processo consiste nel creare un ambiente, che circonda il pezzo, a 900- 950 °C contenente un eccesso di ossido di carbonio, rispetto all' equilibrio, miscelando un gas portante detto *carrier* con un idrocarburo gassoso di solito metano CH₄.

Il *carrier*, che da solo non avrebbe la possibilità di cementare il pezzo, è costituito da endogas ottenibile in generatore dalla combustione di $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 + 4\text{N}_2 \rightarrow 4\text{H}_2 + 4\text{N}_2$, oppure da una miscela di endogas ed esogas dalla combustione di metano, propano (la miscela ha quantità maggiori del 70% di azoto). **Il processo può essere facilmente controllato.** Considerando un tipico processo di cementazione gassosa con aggiunta di metano CH₄ in un *carrier* tipo endogas si hanno le seguenti reazioni: $\text{Fe} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{Fe}(\text{C}) + 2\text{H}_2$ $\text{Fe} + \text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{C}) + \text{H}_2\text{O}$.

Dato che l'ultima reazione porta alla formazione di vapore d'acqua è possibile attraverso la misura della sua quantità, meglio del suo punto di rugiada, risalire al potenziale di C nell'atmosfera.

Trattamenti termici dei pezzi cementati

Dopo la cementazione gli acciai devono essere sottoposti al trattamento termico di tempra e successivo rinvenimento (bonifica), vi sono vari cicli. **Data la diversa concentrazione di C, la temperatura A_{c3} di trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha$ è più bassa alla superficie rispetto al cuore del pezzo** come si vede in figura, inoltre la temperatura di cementazione di uso comune è normalmente superiore alla temperatura di austenizzazione del cuore.

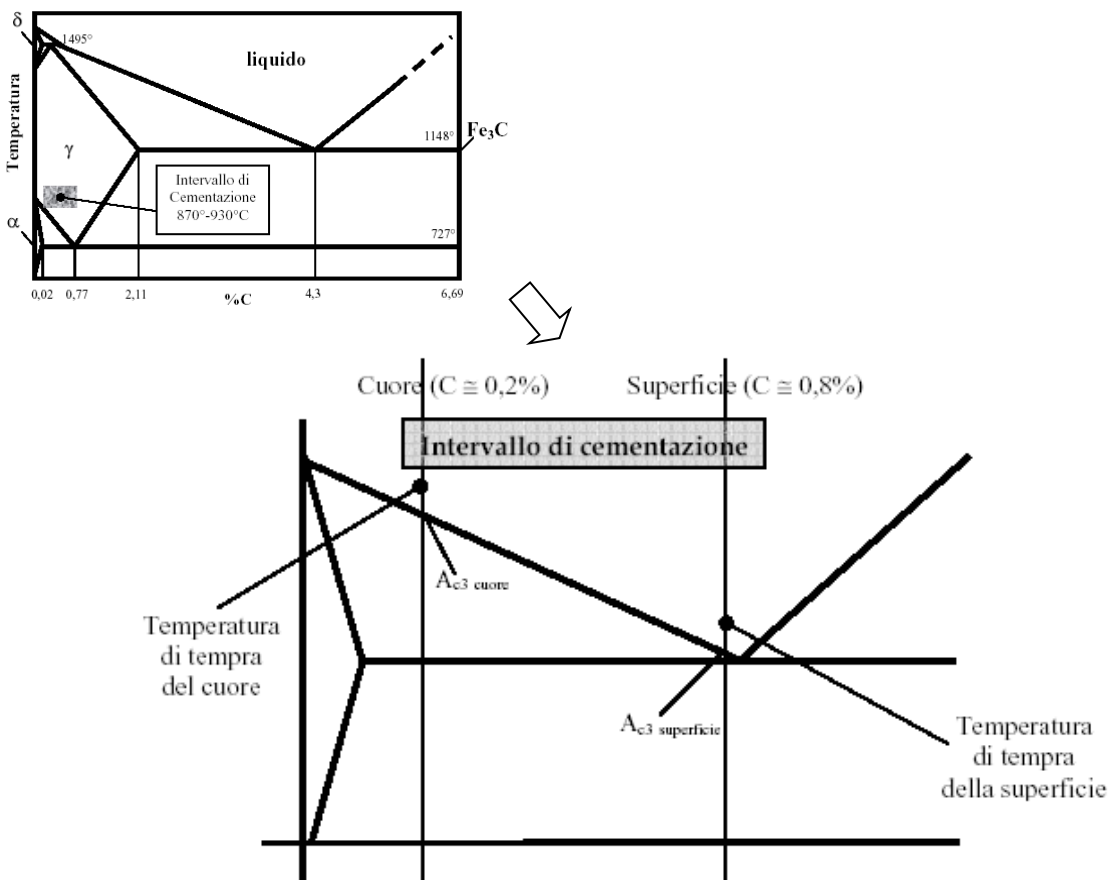


Figura 9.25: intervalli di trattamento

Il ciclo di **tempra diretta** prevede di temprare il pezzo immergendolo in olio o in un adeguato fluido di tempra a partire dalla temperatura di cementazione o da una temperatura leggermente inferiore, segue un trattamento di rinvenimento a 150- 200 °C ; si adatta bene ad acciaio in cui la differenza di temperatura critica è limitata ($A_{c3\text{cuore}} - A_{c3\text{superficie}} [100)$ e **può portare ad un ingrossamento del grano austenitico**, quindi riduzione di tenacità, e **possibile formazione di austenite residua nello strato cementato**.

Il ciclo di **tempra indiretta** può prevedere una tempra a $T \geq 20- 30$ °C rispetto $A_{c3\text{cuore}}$ che ottimizza la tenacità del cuore ma porta ad uno strato superficiali a cristalli grossolani dato che la T è troppo alta per il suo tenore di C; oppure una tempra unica a T compresa tra $A_{c3\text{cuore}}$ e $A_{c3\text{superficie}} = A_{c1}$ con miglioramento globale delle caratteristiche metallurgiche; o ancora una tempra a $T \geq 20- 30$ °C rispetto $A_{c3\text{superficie}}$ con miglioramento delle caratteristiche dello strato cementato e cuore parzialmente temprato. Con il ciclo di **tempra doppia** invece si esegue un primo trattamento di tempra ad alta temperatura, si rigenera il cuore ma si ha uno strato superficiale surriscaldato a grano grosso, si riscalda nuovamente il pezzo ad una T compresa tra $A_{c3\text{cuore}}$ e $A_{c3\text{superficie}}$ per poi raffreddare nuovamente in modo drastico, si rinviene il cuore e si ha un affinamento dello strato superficiale cementato , segue un trattamento di rinvenimento a bassa temperatura o distensione. Questo ciclo termico può portare ad eccessive deformazioni ed è particolarmente costoso.

Concludendo si ricorda la **tempra scalare (martempering)** in bagni costituiti da olio, acqua e sale a circa 200 °C , utile a ridurre le tensioni interne. Dopo la tempra si effettua un rinvenimento con riscaldamento a 150-180 °C , mantenimento che va da 30' fino a 2h e raffreddamento in aria.

Nitrurazione

La nitrurazione è un trattamento termochimico che permette un indurimento superficiale grazie alla diffusione di azoto.

Generalmente esso non è seguita da alcun trattamento termico. L'agente nitrurante può essere liquido (bagno di sali fusi), solido (polveri), gassoso (l'azoto può essere attivo allo stato atomico, nitrurazione gassosa classica, oppure allo stato ionico in un plasma, nitrurazione ionica).

Nel processo classico l'apporto di azoto atomico alla superficie dell'acciaio è ottenuto mediante dissociazione termica dell'ammoniaca, catalizzata dal ferro.

La temperatura usuale di nitrurazione è compresa fra 500 e 550°C. Essa è inferiore alla temperatura di trasformazione eutettoidica del diagramma binario Fe-N (590°C, con formazione di brunite, costituente molto fragile). Il trattamento può comprendere diversi "pianerottoli" isotermici. La nitrurazione ha interesse solo nel caso di acciai contenenti Cr, Mo, V, Al.

Uno strato nitrurato comprende normalmente:

- in superficie una zona di combinazione (5-30 μm) costituita in proporzioni variabili di nitruri di Fe γ' Fe_4N (cubico a facce centrate) relativamente duttile, e $\text{Fe}_2\text{-3N}$ (esagonale compatto) relativamente fragile e di buona resistenza all'usura;
- una successiva zona di diffusione (0.05-0.8 μm) costituita da una soluzione solida di N interstiziale nella ferrite nella quale sono precipitati dei carbonitruri o dei nitruri legati (CrN, AlN, ...) sotto forma di particelle estremamente fini e resistenti alla coalescenza.

Si possono raggiungere durezza di 900-1100 HV, che risultano stabili fino a circa 500°C.

La precipitazione nello strato di diffusione di nitruri comporta un aumento del volume specifico con la formazione di un campo di sforzi di compressione.

Si ottiene così un ulteriore aumento dei limiti di resistenza alle sollecitazioni di fatica in flessione ed in torsione.

Il trattamento di nitrurazione gassosa è normalmente applicato su acciai che hanno già subito la bonifica.

La temperatura di rinvenimento è superiore a quella di nitrurazione per evitare delle deformazioni del cuore durante la nitrurazione. Il tenore di C è compreso fra 0.3 e 0.4% in modo da ottenere una tenacità conveniente nel cuore del pezzo. Una aggiunta di Mo (0.2%) è necessaria per evitare il fenomeno di fragilità di rinvenimento. Gli acciai utilizzati sono quindi normalmente al Cr-Mo oppure al Cr-Mo-Al. Si possono inoltre nitrurare con buoni risultati gli acciai per utensili, gli acciai inossidabili austenitici (a condizione di depassivare preventivamente la superficie), gli acciai maraging, le ghise al Cr ed al Cr-Al.

Questo trattamento viene effettuato in un bagno di sali fusi (cianuri alcalini) posto a 570°C.

Esso è applicabile agli acciai non legati ed agli acciai da nitrurazione legati.

L'apporto di azoto è assicurato dalla decomposizione dei cianati formati per ossidazione dei cianuri: Il bagno nitrurante è anche leggermente carburante, ma, alla temperatura di trattamento, il fenomeno preponderante è quello di nitrurazione.

Lo strato che si forma ha una struttura complessa:

- una zona superficiale sottile, ricca in azoto e contenente dei nitruri del tipo ϵ Fe₂-3N, molto resistente al grippaggio ed all'usura (10-20 μ m);

- una zona di diffusione (con uno spessore massimo di 0.5 μ m) corrispondente a quella ottenuta con la nitrurazione gassosa. Essa raggiunge delle durezze elevate solo nel caso di acciai al Cr e con Al.

La nitrurazione liquida è meno indicata della nitrurazione gassosa ad ottenere uno strato nitrurato spesso. (>0.3mm).

La nitrurazione ionica, processo di recente introduzione, permette l'introduzione dell'azoto a partire dagli ioni di un plasma ottenuto mediante una scarica elettrica di qualche centinaio di Volt in un ambiente di N₂ + NH₃ a bassa pressione.

I pezzi da trattare costituiscono il catodo, le pareti del forno costituiscono l'anodo. Il plasma si forma solo in prossimità della superficie che viene bombardata da un flusso uniforme di ioni.

Tale processo permette è caratterizzato da una più elevata rapidità (fino a cinque volte inferiore a quella dei normali processi), da deformazioni più piccole, da un decaaggio ionico delle superfici.

Lo strato nitrurato comprende tre zone successive, la cui importanza relativa varia con i parametri tecnologici del processo di nitrurazione:

- una zona di combinazione fragile molto fine;

- una zona di combinazione ad elevatissima durezza (10-30 mm) nella quale si può ottenere una fase γ' (con durezza di 1000-1200 HV) oppure una fase ϵ (con durezza di 1200-1300HV);

- una zona di diffusione (100-500 μ m).

La figura 9.26 riporta la composizione delle diverse fasi indurenti del diagramma ferro-azoto al variare della temperatura e della percentuale delle diverse specie.

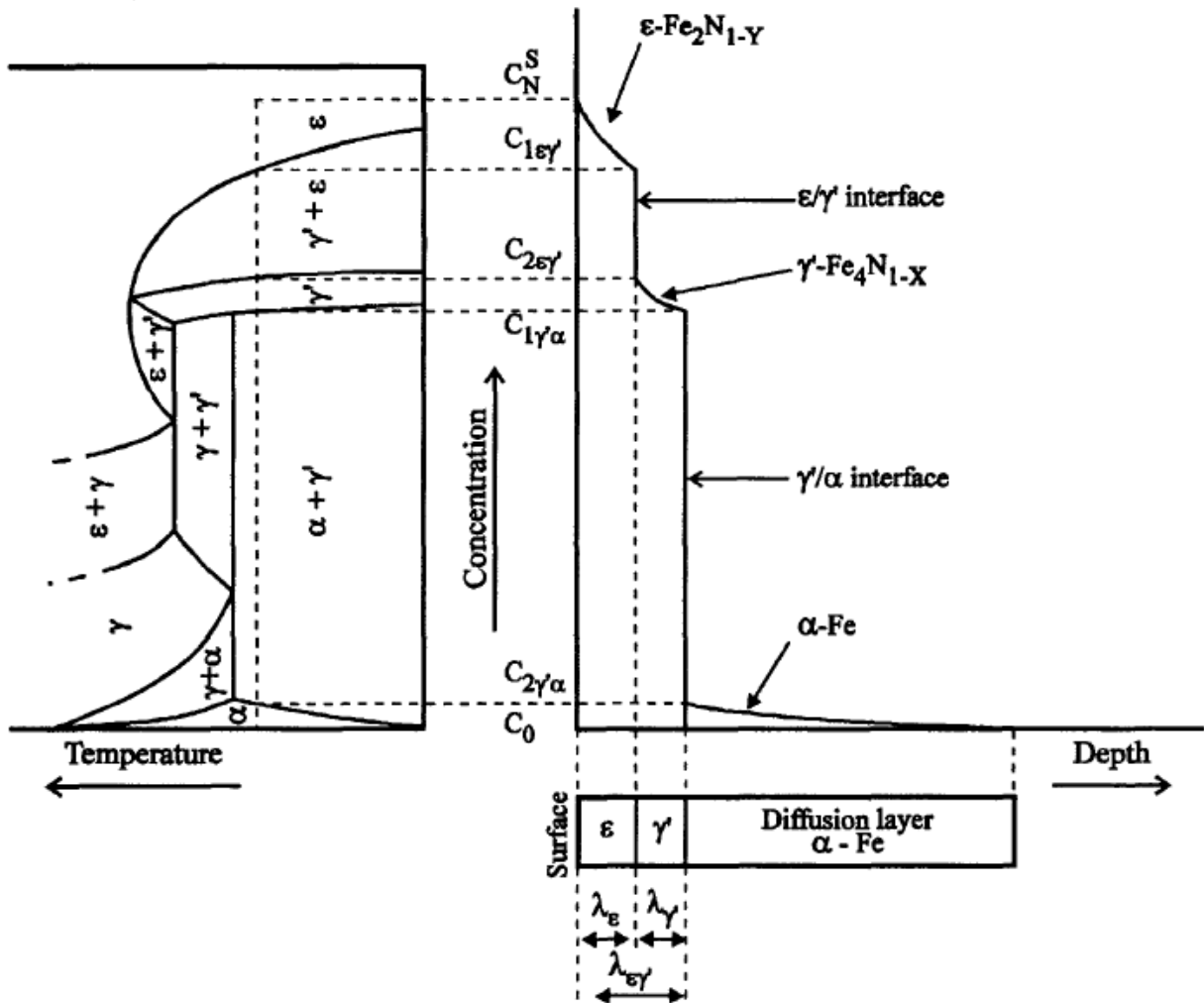
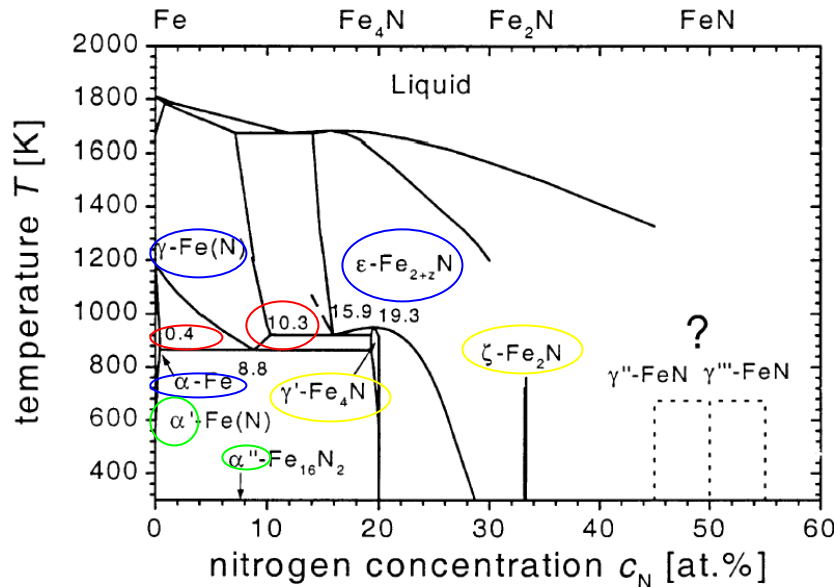


Figura 9.26: fasi indurenti per la nitrurazione.

Nel caso più generale si ha la formazione di 3 fasi ϵ , γ' , α , per cui la diffusione deve essere calcolata per ciascuna fase e con condizioni al contorno opportune alle interfacce fra le fasi.

Analisi del sistema Fe-N

Il sistema Fe-N consiste di parecchie **soluzioni interstiziali** (α , γ , ϵ), **composti chimici** (γ' - Fe_4N , ζ - Fe_2N) e **fasi metastabili** (α' - martensite, α'' - Fe_{16}N_2). La figura mostra il diagramma di stato Fe-N, esteso a regioni ad alte temperature, come circa 1200 K, da calcoli sull'energia libera di Gibbs visto che dati sperimentali non esistono. Molte recenti analisi per le regioni alle basse temperature hanno individuato alcune transizioni di fase e strutture ma confermato i principi di base del diagramma di stato. Inoltre varie questioni rimangono irrisolte: le espressioni di Gibbs usate per descrivere l'energia libera delle fasi Fe-N sono basate soprattutto su un approccio per soluzioni solide interstiziali che esclude l'influenza di un ordine a corto o breve raggio presente nei nitrucci ϵ . Recentemente la versione considerata più accurata è quella di Wriedt, Gokcen e Nafziger.



Transition points in the Fe-N system

Reaction	Compositions (at.%)		Temperature (K)		Reaction type
$\alpha_{\text{para}} \leftrightarrow \alpha_{\text{ferro}}$	0		1043		Curie point
$\gamma \leftrightarrow \alpha$	0		1185		Allotropic
$\gamma \leftrightarrow \delta$	0		1667		Allotropic
$L \leftrightarrow \delta$	0		1811		Melting
$\varepsilon \leftrightarrow \gamma'$	19.5		953		Congruent
$\varepsilon \leftrightarrow \zeta$	≈ 33.3		≥ 753		Congruent ^a
$(\gamma) \leftrightarrow (\alpha) + \gamma'$	8.8	0.4	19.3	865	Eutectoid
$\varepsilon \leftrightarrow (\gamma) + \gamma'$	15.9	10.3	19.3	923	Eutectoid
$(\gamma) \leftrightarrow (\alpha) + \alpha'$	Probably eutectoid ^b
$L + (\delta) \leftrightarrow (\gamma)$	≈ 11	≈ 3.5	6	1768	Probably peritectic ^{a,c}
$L + (\gamma) + \varepsilon$	Peritectic or eutectic ^d

Figura 9.27: diagramma Fe-N

La solubilità dell'azoto in α -Fe è molto bassa, solo un massimo di 0.4% a 865 K. La fase γ -Fe(N) ha una solubilità massima di 9.3% a 923 K. La martensite α' -Fe(N) può contenere sopra il 12.0% di azoto. Il campo di stabilità della fase α'' -Fe₁₆N₂ e dei componenti Fe₂N e Fe₄N è molto piccolo.

La soluzione interstiziale di azoto nella struttura esagonale ε ha un ampio campo da circa il 15% al 33% di siti ricchi di azoto e forse ancora di più; questa regione è difficile da analizzare per l'elevato numero di fughe di N₂ coinvolte, specialmente alle alte temperature.

La solubilità dell'azoto nel ferro liquido in equilibrio con l'azoto gassoso alla pressione p è data dalla legge di Sieverts e dipende poco dalla sua temperatura: ad un punto di fusione di $T = 1811$ K e ad una pressione atmosferica $p = 1013$ hPa si ha solo una solubilità di $c_N = 0.17\%$.

La costante di diffusione D dell'azoto varia di diversi ordini di grandezza e può anche dipendere dalla concentrazione di azoto della corrispondente fase. La dipendenza dalla temperatura di D è data da: $D = D_0 \exp(-Q/RT)$, con D_0 costante di diffusione per $T \rightarrow \infty$ e Q l'energia di attivazione.

La costante reticolare delle soluzioni interstiziali dipende dal contenuto di azoto c_N come anche la densità delle fasi di nitruri. Sono state studiate anche le proprietà magnetiche delle varie fasi del sistema e le temperature di transizione magnetica sono in tabella.

Le proprietà magnetiche delle fasi γ' e γ'' non sono state definitivamente determinate: sono paramagnetiche a temperatura ambiente e ferro- o/e- non ferromagnetiche alle basse temperature.

Il punto di Curie T_C del nitrato ε varia continuamente con la concentrazione di azoto c_N da 535 a 0 K, a temperatura ambiente la fase è ferromagnetica per una concentrazione di azoto del 17.5 - 30%.

Phase	Transition temperature T_{tr} (K)
α	$T_C = 1043$ K
α' , α''	Ferromagnetic, but decomposing below T_C
γ	$T_N = 67$ K for $c_N = 0$
γ	No T_C for $c_N = 7.4-9.9$ at. %
γ'	$T_C = 752-775$ K for (19.5-20.1 at. %)
γ''	$T_C = 753-781$ K for (19.5-20.1 at. %)
ζ	$T_C = 4$ K at 33.2 at. %
ζ	$T_C < 4$ K at 33.4 at. %

L'Austenite di azoto.

L'austenite di azoto, o γ -Fe (N), è una fase ben conosciuta per la spettroscopia di Mössbauer. Essa è paramagnetica su l'intero campo di composizione.

Nell'austenite del diagramma Fe-C, si osserva un ordinamento del carbonio interstiziale, originato dalle forze di repulsione tra i carbonio interstiziali, permettendo ad un atomo di ferro di avere un massimo di una atomo di carbonio nearest neighbour (nn) e fino a quattro atomi di carbonio next nearest neighbours (nnn).**Nell'austenite del sistema Fe- N non ci sono forze repulsive e non c'è ordine, dato che gli atomi di N sono più piccoli degli atomi di C, permettendo una distribuzione casuale degli atomi di azoto dentro il reticolo (siti ottaedrici).** Tuttavia alcuni studiosi reclamano un debole ordine nell'austenite di azoto.

Se si scrive l'austenite di azoto come FeN_{y_N} , con $y_N = c_N / (1 - c_N)$ dove c_N è la concentrazione di azoto, noi abbiamo con y_N la probabilità che un certo sito ottaedrico è occupato da un atomo di azoto. Dato che un atomo di ferro ha 6 vicini siti interstiziali ottaedrici, la probabilità $p_n(y_N)$ per un atomo di ferro di avere n vicini azoto è dato da

$$p_n(y_N) = \binom{6}{n} (y_N)^n (1 - y_N)^{6-n} \quad \text{per } n = 0, \dots, 6.$$

Prendendo una solubilità massima di $c_N = 9.3$ at. % o $y = 0.115$, noi possiamo avere fino a tre atomi di azoto nearest neighbours, mentre la p_4 rimane piccola circa 0.1%. L'influenza degli atomi di azoto next nearest sui parametri del campo magnetico può essere trascurata perché la loro distanza è $\sqrt{3}$ volte maggiore di quelli nearest neighbour. Le interazioni con il campo magnetico non solo riflettono il numero ma anche l'arrangiamento dei vicini.

Il contenuto di azoto dell'austenite può essere ottenuto dalle relative frazioni sugli spettri di Mössbauer con sorprendente elevata accuratezza.

L'austenite γ - Fe(N) è stabile a circa 873 K ma può essere conservata a temperatura ambiente con un rapido raffreddamento. La temperatura iniziale di questa trasformazione in martensite e l'estensione della trasformazione dipende dal contenuto di azoto e dal raffreddamento. Se la concentrazione di azoto è più alta di $c_n = 8.6$ % questa trasformazione può essere completamente annullata e tutta l'austenite può essere conservata a temperatura ambiente come fase metastabile.

Nitruri ϵ .

Il nitruro di ferro ϵ ha una struttura cristallografica esagonale e la solubilità dell'azoto è tra il 15 e il 33%. A temperatura ambiente la fase ϵ è ferromagnetica per una concentrazione di azoto di 17.5- 30 at. % e paramagnetica per 16.1- 17.5 at. % e 30-33 at. %. L'incremento della concentrazione di azoto da 33 a 33.2 at. % porta ad una distorsione anisotropa del reticolo del nitruro ϵ e si separa la fase ortorombica ζ - Fe_2N . **Per le applicazioni tecniche la struttura esagonale ϵ è di particolare importanza, data la sua elevata durezza di 7.1 GPa e resistenza a corrosione. Il nitruro ϵ con un contenuto di azoto al di sotto del 27% è metastabile a temperatura ambiente.** Con la diminuzione del contenuto di azoto essa si decompone in fase ϵ con elevato contenuto di azoto e in una fase α'' .

C'è un ordine degli atomi di azoto in questi nitruri ma quale sia esattamente questo ordine è ancora tema di scientifiche dispute: Jack propose le seguenti probabilità dei differenti siti del ferro con z da ϵ - Fe_2N_{12z} : $p(FeIII) = 123z$; $p(FeII) = 3z$;

dove i siti sono identificati a seconda del numero di atomi di azoto vicini, FeIII avendo 3 azoto vicini e FeII avendo 2 azoto vicini. I siti FeI e Fe0 potrebbero essere non compresi. L'ordinamento è mostrato in figura 9.28.

Si considerano le seguenti regole per l'occupazione dei siti da parte di atomi di azoto interstiziali:

- su ogni piano è permesso un massimo di 2 atomi di azoto;
- un sito interstiziale occupato A, B o C blocca lo stesso sito A, B o C nel piano immediatamente sopra o sotto.

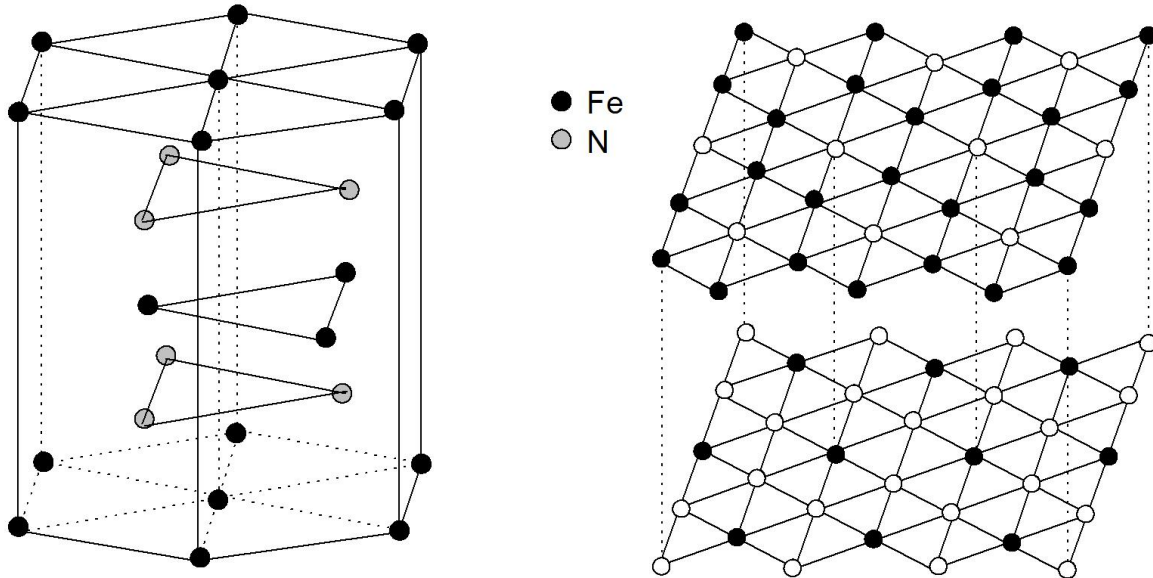


Figura 9.28: disegno schematico del reticolo ϵ con l'organizzazione degli N interstiziali.

Il diagramma mostra come varia la frazione di siti in funzione della concentrazione dell'azoto e quindi sottolinea la presenza di un ordine nel reticolo di nitruri ϵ ; infatti i risultati sperimentali (ottenuti con diversi metodi), confinati in due fasce, seguono esattamente le linee continue disegnate sul diagramma e sono lontani dalle linee tratteggiate che indicano un ordine casuale per la distribuzione dei siti. Quando z aumenta la concentrazione di N diminuisce da sinistra verso destra si formano percentuali minori di nitruri ϵ -Fe₂N e maggiori di ϵ -Fe₃N (l'azoto cerca di legare a se un numero maggiore di atomi di ferro), è chiaro l'andamento decrescente della frazione di siti in ϵ -Fe₂N e quello crescente di siti in ϵ -Fe₃N.

I risultati di Mössbauer nel diagramma fanno vedere una chiara deviazione dal pieno ordinamento attorno a $z=0.25$, la spettroscopia di Mössbauer solitamente misura l'ordine a corto raggio e solo in rari esempi anche un ordine a lungo raggio. Nonostante questo l'analisi delle fasi di Mössbauer può determinare accuratamente il contenuto di azoto nei nitruri ϵ senza conoscere l'esatto ordinamento di questa fase. Inoltre, il campo magnetico è sensibile al contenuto di azoto nei nitruri ϵ . Così il campo magnetico B_{hf} può essere descritto da una equazione lineare in z nell'intervallo $0.14 \leq z \leq 0.32$, anche questa equazione permette di determinare la concentrazione di N.

In anni recenti è aumentato il numero di pubblicazioni riguardo la comparsa di nuovi componenti FeN nel diagramma di stato: NaCl che è noto di favorire la cristallizzazione di nitruri di metalli di transizione del tipo MN (M= Sc, Ti, V, Cr); ZnS che porta ad una strana disposizione tetraedrica del ferro; una fase NaCl con una costante reticolare $a=4.5 \text{ \AA}$ denotata come γ'' -FeN_y, $y \approx 0.65$, intermedia tra un'altra fase ricca di azoto γ' -FeN_y con $y=0.91$ e una struttura di ZnS.

Al fine di ricavare un modello matematico, si suppone che:

1. La diffusione avvenga lungo una direzione ed ortogonalmente alla superficie da nitrurare;
2. I coefficienti di diffusione non siano dipendenti dalla concentrazione di N;
3. La temperatura del pezzo sia costante durante il processo.

L'equazione per la diffusione di N è la seguente seconda legge di Fick per ciascuna fase ($i=1$ (ε), 2 (γ'), 3(α)):

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2}$$

$$i = 1,2,3$$

Risolviendo la seconda legge di Fick per un mezzo semi-infinito in relazione alla formazione delle tre fasi ε , γ' , α , per il profilo di concentrazione di N segue che:

$$C_i(x,t) = A_i + B_i \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_i t}}\right)$$

Condizioni al contorno per il calcolo di A_i , B_i

1. $t=0, x>0$ $C(x,0)=C_0=0$
2. I coefficienti di diffusione di N in ε e γ' sono costanti ed indipendenti dalla concentrazione.
3. Equilibrio locale alle interfacce ε/γ' ed γ'/α (questa ipotesi implica da un lato che la velocità di crescita è data dalla velocità di diffusione attraverso i layer ε e γ' , dall'altro che la composizione alle interfacce è costante ed indipendente dal tempo di trattamento)

Interfaccia ε/γ' :

$$\text{per } t > 0 \text{ ed } x = \lambda_\varepsilon \rightarrow C_\varepsilon(\lambda_\varepsilon, t) = C_{1\varepsilon\gamma'} \text{ ed } C_{\gamma'}(\lambda_\varepsilon, t) = C_{2\varepsilon\gamma'}$$

Interfaccia γ'/α :

$$\text{per } t > 0 \text{ ed } x = \lambda_{\varepsilon\gamma'} \rightarrow C_{\gamma'}(\lambda_{\varepsilon\gamma'}, t) = C_{1\gamma'\alpha} \text{ ed } C_\alpha(\lambda_{\varepsilon\gamma'}, t) = C_{2\gamma'\alpha}$$

4. La concentrazione di N in superficie è costante \rightarrow per $t=0, x=0$ $C_\varepsilon(x,t) = C_N^S$
5. La crescita dei layers ε e γ' è funzione della radice quadrata del tempo

$$\text{Strato } \varepsilon \quad \lambda_\varepsilon = b_\varepsilon \sqrt{t} \quad 0 \leq x \leq \lambda_\varepsilon$$

$$\text{Strato } \varepsilon+\gamma' \quad \lambda_{\varepsilon\gamma'} = b_{\varepsilon\gamma'} \sqrt{t} \quad 0 \leq x \leq \lambda_{\varepsilon\gamma'}$$

$$\text{Strato } \gamma' \quad \lambda_{\gamma'} = b_{\gamma'} \sqrt{t} = (b_{\varepsilon\gamma'} - b_\varepsilon) \sqrt{t} = \lambda_{\varepsilon\gamma'} - \lambda_\varepsilon$$

ha una soluzione generale del tipo:

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2}$$

con soluzioni in forma chiusa:

$$C_i(x,t) = A_i + B_i \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_i t}}\right)$$

$$C_\varepsilon(x,t) = C_N^S + (C_{1\varepsilon\gamma'} - C_N^S) \cdot \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_N^\varepsilon \cdot t}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_\varepsilon}{2\sqrt{D_N^\varepsilon}}\right)}$$

per

$$0 \leq x \leq \lambda_\varepsilon$$

e:

$$C_{\gamma'}(x,t) = C_{2\varepsilon\gamma'} \cdot \left\{ \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\gamma'}}{2\sqrt{D_N^{\gamma'}}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_N^{\gamma'} \cdot t}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\gamma'}}{2\sqrt{D_N^{\gamma'}}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{b_\varepsilon}{2\sqrt{D_N^{\gamma'}}}\right)} \right\} - C_{1\gamma'\alpha} \cdot \left\{ \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{b_\varepsilon}{2\sqrt{D_N^{\gamma'}}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_N^{\gamma'} \cdot t}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\gamma'}}{2\sqrt{D_N^{\gamma'}}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{b_\varepsilon}{2\sqrt{D_N^{\gamma'}}}\right)} \right\}$$

per

$$\lambda_\varepsilon \leq x \leq \lambda_{\varepsilon\gamma'}$$

e infine:

$$C_\alpha(x,t) = C_{2\gamma'\alpha} \cdot \left\{ \frac{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_N^\alpha \cdot t}}\right)}{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\gamma'}}{2\sqrt{D_N^\alpha}}\right)} \right\}$$

per

$$\lambda_{\epsilon\gamma'} \leq x \leq \infty$$

Il tempo t nelle precedenti equazioni è il tempo totale di processo t espresso in secondi. L'unica variabile è la x , che varia in intervalli di estremi noti.

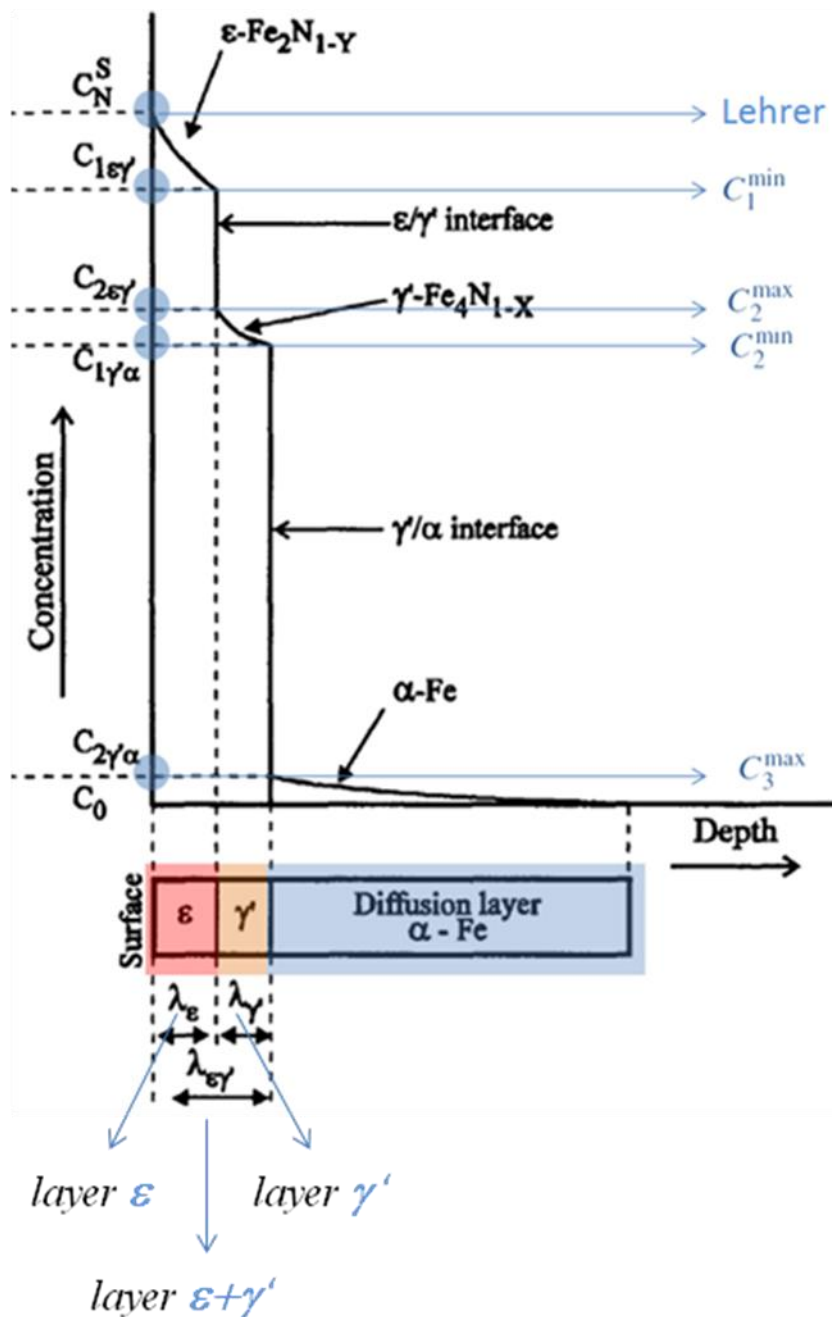


Figura 9.29: concentrazioni limite per le varie fasi indurenti.

Concentrazioni limite $C_i(T)$

Nota: le temperature sono espresse in gradi Kelvin

$$C_{1\epsilon\gamma'} = C_1^{\min} = 3.01 + (1.79 \cdot 10^{-2}T) - (1.54 \cdot 10^{-5}T^2)$$

$$C_{2\epsilon\gamma'} = C_2^{\max} = \frac{25.08}{4.25 + 10^{-\left(\frac{3476.67}{T} - 2.455\right)}}$$

$$C_{1\gamma'\alpha} = C_2^{\min} = \frac{25.08}{4.25 + 10^{-\left(\frac{2341.67}{T} - 1.925\right)}}$$

$$C_{2\gamma'\alpha} = C_3^{\max} = \exp\left(-\frac{4575}{T} + 3\right)$$

$$C_{\alpha}^{\lim} = C_3^{\min} = 0.01\%$$

L'estensione del diffusion layer si computa al valore di x in cui si sia raggiunta la condizione limite

$$C_{\alpha}(x, t) = C_{\alpha}^{\lim} = C_3^{\min} = 0.01\%$$

La diffusività in ϵ , γ' , α in funzione della temperatura (in Kelvin) è:

$$D_N^{\epsilon} = 2.1 \cdot 10^{-8} \cdot \exp\left(\frac{-93517}{RT}\right)$$

$$D_N^{\gamma'} = 1.675 \cdot 10^{-9} \cdot \exp\left(\frac{-64000}{RT}\right)$$

$$D_N^{\alpha} = 6.6 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(\frac{-77900}{RT}\right)$$

espressa in m^2s^{-1} e con

$$R = 8.32$$

espressa in $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

la crescita dei diversi strati in funzione del tempo sarà:

$$\lambda_\varepsilon = b_\varepsilon \cdot \sqrt{t}$$

per

$$0 \leq x \leq \lambda_\varepsilon$$

e:

$$\lambda_{\varepsilon\gamma'} = b_{\varepsilon\gamma'} \cdot \sqrt{t}$$

per

$$0 \leq x \leq \lambda_{\varepsilon\gamma'}$$

e infine:

$$\lambda_{\gamma'} = b_{\gamma'} \cdot \sqrt{t} = (b_{\varepsilon\gamma'} - b_\varepsilon) \cdot \sqrt{t} = \lambda_{\varepsilon\gamma'} - \lambda_\varepsilon$$

con i diversi coefficienti riportati in tabella in funzione della temperatura

	Temperatura (K)				
	823	833	843	848	853
$b_{\varepsilon\gamma'}$ ($\text{mm s}^{-1/2}$)	0.1310	0.1380	0.1450	0.1500	0.1540
b_ε ($\text{mm s}^{-1/2}$)	0.0565	0.0595	0.0635	0.0650	0.0665
$b_{\gamma'}$ ($\text{mm s}^{-1/2}$)	0.0745	0.0785	0.0815	0.0850	0.0875

In figura 9.30 si possono vedere i campi di esistenza delle diverse fasi indurenti relative alla concentrazione di azoto e alla temperatura (diagramma di LHERER):

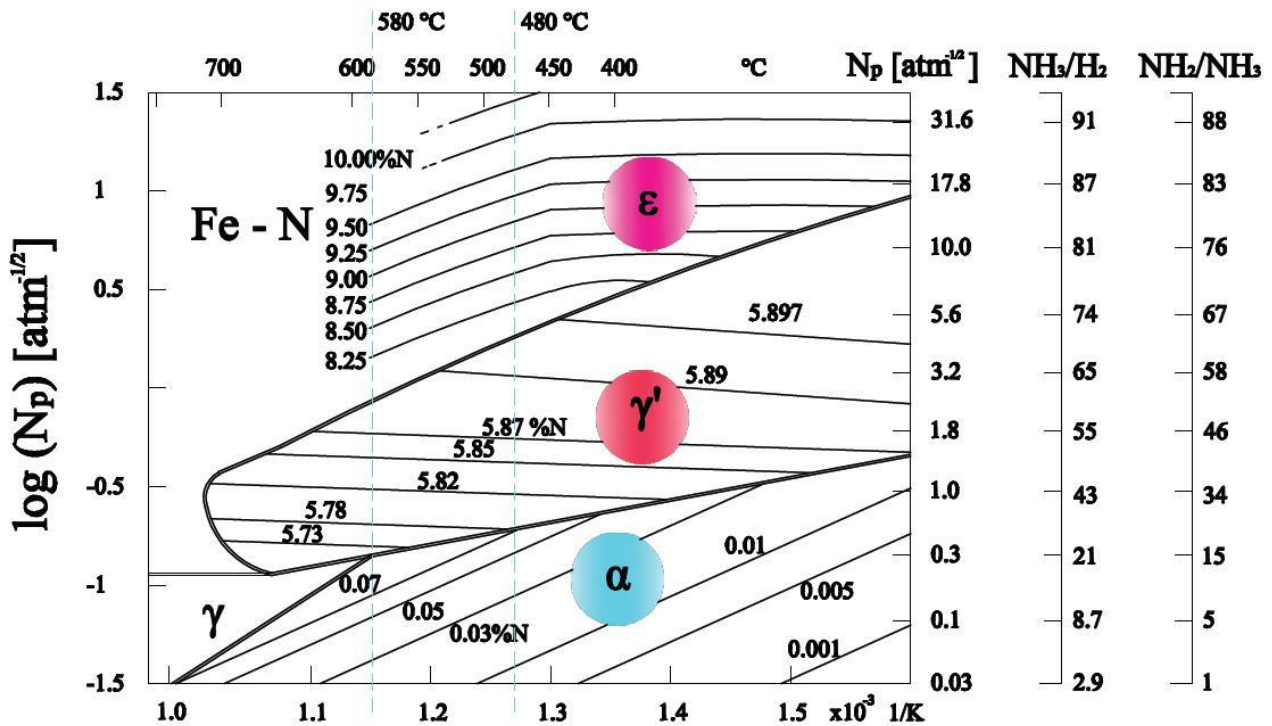


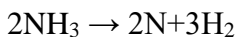
Figura 9.30: diagramma di Lherer.

Range di temperature per nitrurazione 480-580 °C. La temperatura T deve essere <590°C per evitare la formazione dell'eutettoide γ che darebbe origine a fessurazioni dello strato nitrurato.

Il diagramma di LEHRER si utilizza per prevedere, in funzione della temperatura di processo e del potenziale nitrurante (N_p o $\log N_p$) scelti, quali fasi (ϵ , γ' , α) si formano durante la nitrurazione.

Può inoltre fornire la concentrazione (in percentuale di peso) di azoto atomico presente in atmosfera nitrurante relativa ai parametri temperatura-potenziale nitrurante fissati. Tale dato rappresenta il valore C_N^S (ovvero la concentrazione di N in superficie all'inizio della nitrurazione) da passare nell'equazione 1.

Nota: Alle temperature a cui avviene il trattamento, l'ammoniaca (NH_3), per effetto catalitico del ferro, tende a dissociarsi (per $T > 350$ °C) in azoto atomico ed idrogeno molecolare secondo la relazione:



Per definire il potere nitrurante di un'atmosfera, ovvero la reale capacità di questa a cedere azoto atomico al pezzo da trattare si utilizza il parametro N_p (potenziale nitrurante) definito dal rapporto delle pressioni parziali (proporzionali alle concentrazioni) di ammoniaca non dissociata e di idrogeno presenti all'interno del forno:

$$N_p = p_{NH_3} / (p_{H_2})^{1.5} \quad [atm^{-1.2}]$$

Esso si esprime anche in forma logaritmica. Va da sè che al crescere del valore di N_p aumenta di conseguenza la capacità nitrurante dell'atmosfera.

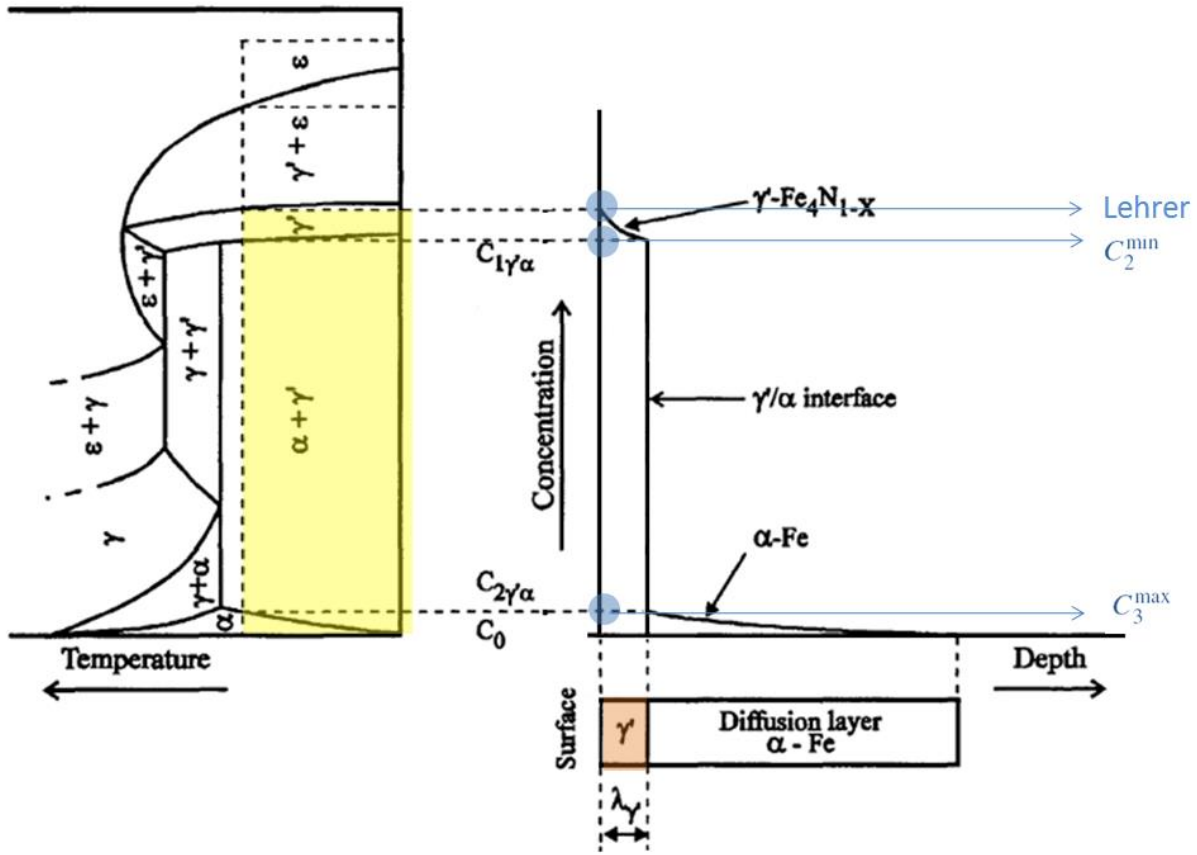


Figura 9.31: formazione della fase γ' .

Profili di concentrazione di N nelle fasi γ' , α

Nel caso in cui si scelgano valori di N_p e T per i quali il diagramma di LEHER (ed il diagramma di stato) non preveda la formazione della ϵ fase e la procedura risolutiva si modifica:

$$C_{\gamma'}(x,t) = C_N^S + (C_{1\gamma'\alpha} - C_N^S) \cdot \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_N^{\gamma'} \cdot t}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\gamma'}}{2\sqrt{D_N^{\gamma'}}}\right)}$$

per

$$0 \leq x \leq \lambda_{\gamma'}$$

e:

$$C_{\alpha}(x,t) = C_{2\gamma'\alpha} \cdot \left\{ \frac{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_N^{\alpha} \cdot t}}\right)}{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{b_{\gamma'}}{2\sqrt{D_N^{\alpha}}}\right)} \right\}$$

per

$$\lambda_{\gamma'} \leq x \leq \infty$$

La risoluzione avviene analogamente al caso precedentemente esposto. I valori e la definizione di tutte le grandezze che compaiono nelle equazioni sono state precedentemente esplicitate si osserva solo che:

$$\lambda_{\gamma'} = b_{\gamma'} \cdot \sqrt{t}$$

con i valori del coefficiente b dati in tabella in funzione della temperatura:

	Temperatura (K)				
	823	833	843	848	853
$b_{\gamma'}$ (mm s ^{-1/2})	0.0745	0.0785	0.0815	0.0850	0.0875

Il modello può fornire in base ai valori calcolati di concentrazione e crescita dei layers un grafico del tipo riportato, che indica il profilo di concentrazione e la profondità di ciascuna fase nello spessore nitrurato.

Confronto tra nitrurazione e cementazione

Per rendersi conto dei vantaggi e degli svantaggi che presentano i processi di indurimento superficiale analizzati si confronta l'andamento delle curve durezza- profondità, durezza-temperatura di rinvenimento e si valuta il completo ciclo di trattamento con i suoi step.

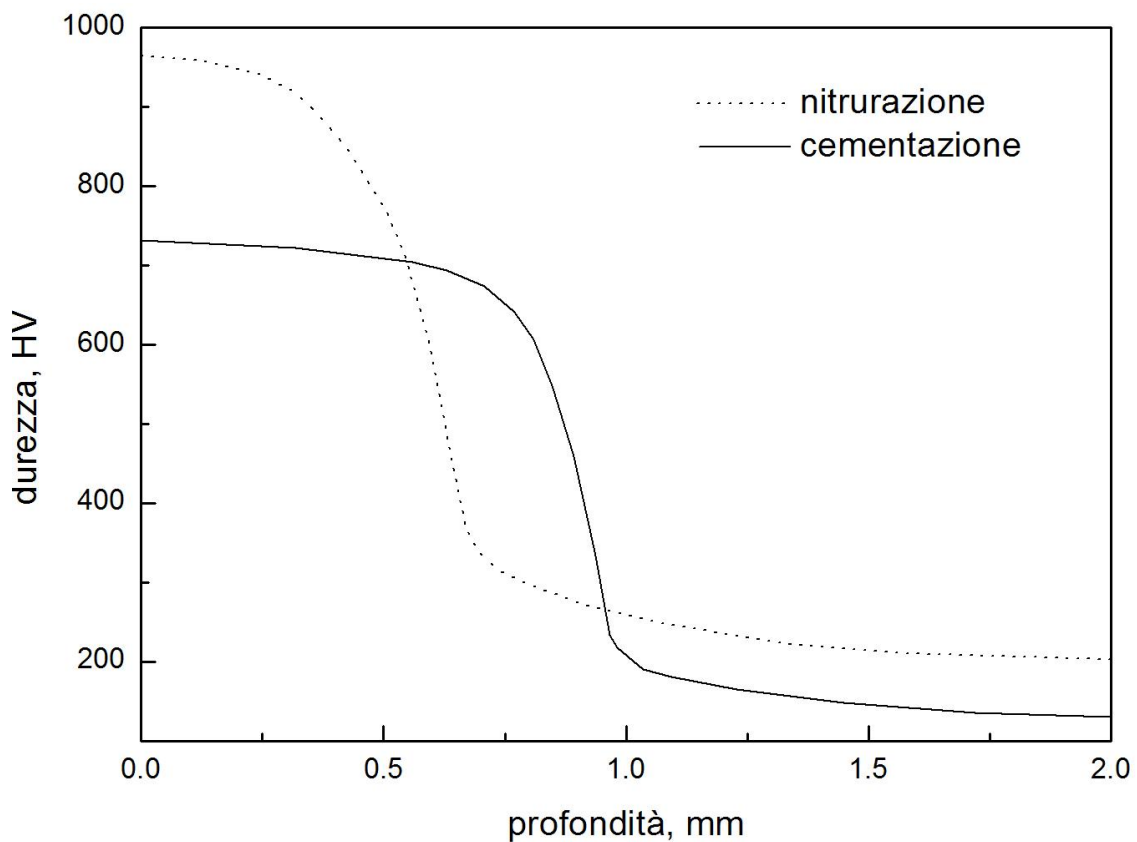
Vantaggi della nitrurazione sulla cementazione.

- Durezza superficiale raggiunta più elevata (1200 HV rispetto a 700 HV);
- Invariabilità della durezza fino a 500 °C rispetto a 200 °C per la cementazione;
- Il trattamento termico è fatto prima della lavorazione meccanica, segue la nitrurazione che non porta a variazioni dimensionali apprezzabili: la sgrossatura può essere praticamente spinta fino a finitura lasciando dopo la nitrurazione una semplice pulitura o leggera rettifica; le forti deformazioni causate dalla cementazione e dalla tempra portano alla necessità di lasciare un sovrametallo nella sgrossatura che viene tolto da una vera e propria rettifica finale;
- Si utilizzano acciai da bonifica, con la cementazione si usano acciai a basso tenore di carbonio con caratteristiche meno convenienti;
- Non ci sono pericoli di surriscaldamento.

Svantaggi della nitrurazione sulla cementazione.

- Strato indurito molto più sottile;
- Ciclo di lavorazione più lungo e costoso;
- Necessita di avere acciai legati di elevato costo;
- Si ha un peggioramento della tenacità nel caso in cui l'acciaio non contenga Mo (problema della fragilità al rinvenimento).

<i>Pezzi cementati</i>	<i>Pezzi nitrurati</i>
Normalizzazione + ricottura di lavorabilità.	Normalizzazione + ricottura di lavorabilità
Sgrossatura (si lascia un medio sovrametallo).	Sgrossatura Bonifica Finitura
Cementazione	Nitrurazione
Tempra + rinvenimento a circa 150°	
Finitura e rettifica.	Rettifica



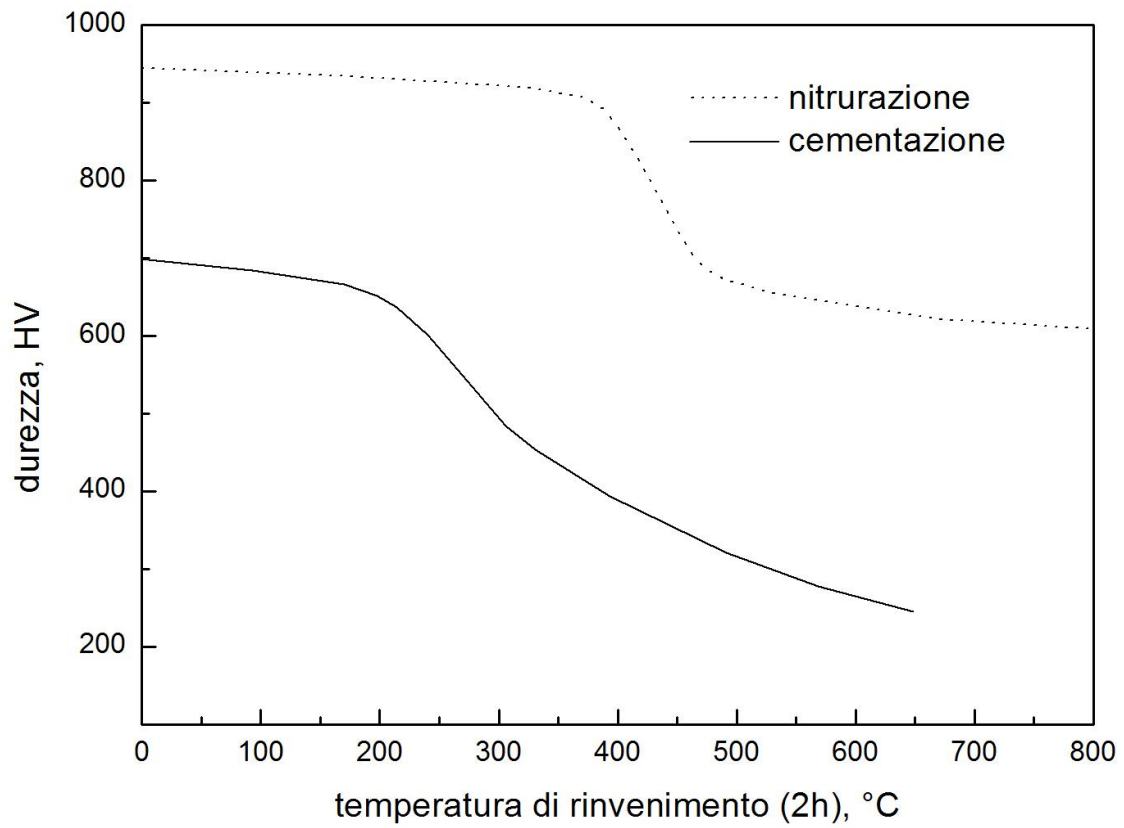


Figura 9.32: confronto tra il ciclo di lavorazione di pezzi in acciaio cementato e nitrurato.

