

Gli acciai da nitrurazione e il loro trattamento termico

Marco V. Boniardi
Andrea Casaroli

La nitrurazione è un trattamento termochimico di indurimento superficiale che prevede un arricchimento di azoto sulla superficie di un componente meccanico di acciaio. Scopo del trattamento è quello di realizzare uno strato superficiale indurito di qualche decimo di millimetro in modo da ottenere un'elevata resistenza all'usura adesiva, all'abrasione meccanica e al grippaggio nonché indurre un miglioramento della resistenza a fatica del pezzo.



Figura 1: Forni a pozzo per nitrurazione gassosa (T.T.N. - Trattamenti Termici Nervianesi, Nerviano - MI)



Figura 2: Forni a pozzo per nitrurazione gassosa (Colmegna S.p.A. Siziano - PV)

Il trattamento di nitrurazione viene effettuato a temperature comprese tra i 480°C e i 570°C per un periodo di tempo variabile da qualche ora a parecchie decine di ore, utilizzando comuni forni a campana o a pozzo (vedi figura 1 e 2). Il mezzo nitrurante utilizzato è, normalmente, un'atmosfera gassosa a base di ammoniaca (nitrurazione gassosa); in qualche caso può essere usato azoto allo stato di plasma (nitrurazione ionica) o, più raramente, un bagno di sali fusi a base di cianuri (nitrurazione in bagno di sali). Al termine del trattamento il pezzo viene raffreddato a temperatura ambiente mediante un'atmosfera gassosa di tipo inerte.

LA NITRURAZIONE GASSOSA

Tipicamente il trattamento viene eseguito su componenti che devono resistere a fenomeni di usura e/o di danneggiamento superficiale quali, ingranaggi per riduttori epicicloidali, ingranaggi per elicotteri, cremagliere, ingranaggi Gleason, camme, punterie, guide lineari, alberi di trasmissione, sistemi biella manovella, alberi a camme e a gomiti, cilindri per applicazioni motoristiche, valvole, matrici da estrusione, perni, mandrini, anelli per cuscinetti a rotolamento, pignoni, stampi per materie plastiche e leghe non ferrose, viti per estrusione, pompe e componenti idraulici.

Il trattamento di nitrurazione si basa sulla diffusione di azoto in forma atomica all'interno del reticolo cristallino dell'acciaio; tale fenomeno di "adsorbimento" di una sostanza gassosa sulla superficie di un solido, è favorito sia da un innalzamento della temperatura di trattamento che da elevati gradienti di concentrazione della sostanza da far diffondere e provoca un arricchimento di azoto sulla superficie del componente meccanico così trattato.

Nel caso della cosiddetta nitrurazione gassosa, il pezzo da nitrurare viene introdotto nel forno e posto a contatto con un'atmosfera gassosa contenente ammoniaca. Alle temperature a cui avviene il trattamento, l'ammoniaca - per effetto catalitico del ferro - tende a dissociarsi in azoto atomico e idrogeno molecolare. A sua volta l'azoto allo stato atomico a causa delle limitate dimensioni rispetto al reticolo cristallino dell'acciaio, può agevolmente essere assorbito (per diffusione) sulla superficie del pezzo meccanico da trattare.

IL PROCESSO DI NITRURAZIONE IONICA

Nella nitrurazione ionica è proprio l'azoto il gas di processo che porta alla nitrurazione del componente meccanico. Secondo questa tecnologia il pezzo viene posto all'interno di un forno in cui viene fatto il vuoto (da 1 a 10 mbar) e viene immessa una miscela gassosa di azoto e idrogeno. Applicando un'opportuna differenza di potenziale tra la camera del forno (che assume potenziale positivo) e il pezzo da trattare (con potenziale negativo) il gas di trattamento passa allo stato di plasma e si ottiene la presenza di azoto in forma ionica (N^+). In conseguenza della differenza di potenziale esistente, gli ioni di azoto vengono accelerati e vanno a "bombardare" la superficie del pezzo che quindi viene nitrurato: per questo motivo il trattamento è anche chiamato bombardamento ionico o nitrurazione in plasma.

Dal punto di vista metallurgico lo strato nitrurato che si ottiene con la nitrurazione ionica presenta caratteristiche meccaniche e di comportamento molto simili a quello dei processi tradizionali: anche in questo caso si osserva alla formazione di nitruri di ferro e/o dei vari elementi di lega eventualmente presenti con conseguente aumento della durezza superficiale del componente trattato.

IL PROCESSO DI NITRURAZIONE IN BAGNO DI SALI

Anche se per motivi di natura ecologica sta lentamente scomparendo, il processo in bagno di sali fusi ha ancora una certa importanza nell'ambito dei trattamenti di nitrurazione e merita perciò di essere esaminato.

Il processo, anche chiamato nitrurazione salina, avviene a 560°C-590°C all'interno di un bagno di sali fusi a base di cianuri e cianati in cui viene insufflata dell'aria. La durata totale del trattamento raramente supera le 3-4 ore e lo strato indurito si arricchisce contemporaneamente di azoto e carbonio. Una variante di questo processo è la cosiddetta solfonitrurazione, processo durante il quale avviene la diffusione di zolfo (per effetto della presenza di solfuri di sodio nel bagno di sali fusi) oltre al classico arricchimento di azoto e carbonio.

CARATTERISTICHE DEGLI STRATI NITRURATI

Gli strati nitrurati (sarebbe meglio dire nitrocarburi) hanno elevata durezza, anche se la profondità di arricchimento è piuttosto limitata a causa dei ridotti tempi di trattamento. L'eventuale presenza di zolfo negli strati nitrocarburi migliora la resistenza al grippaggio riducendo l'attitudine all'adesione della superficie del componente solfonitrurato.

L'aspetto tipico di uno strato nitrurato, come osservabile al microscopio ottico metallografico è mostrato in figura 3. Nella zona più esterna (più prossima alla superficie) è presente un solido strato di composti dell'azoto di colore chiaro, denominato coltre bianca o "white layer" secondo la terminologia anglosassone. La coltre bianca presenta delle caratteristiche molto simili a quelle di un materiale ceramico; ha valori molto elevati di durezza (compresi tra 900 HV e 1200 HV in relazione al tipo di acciaio utilizzato) ed ha un basso coefficiente d'attrito (vedi figura 4).



Figura 3: Ingranaggi Nitrurati (Colmegna S.p.A. - Siziano - PV)

Il suo spessore è di solito limitato a pochi micron (da 5 a 30 μ m), anche se in alcuni casi può essere totalmente assente; con particolari processi di nitrurazione, la coltre bianca può presentare anche una certa porosità (come osservabile, ad esempio, in figura 5).

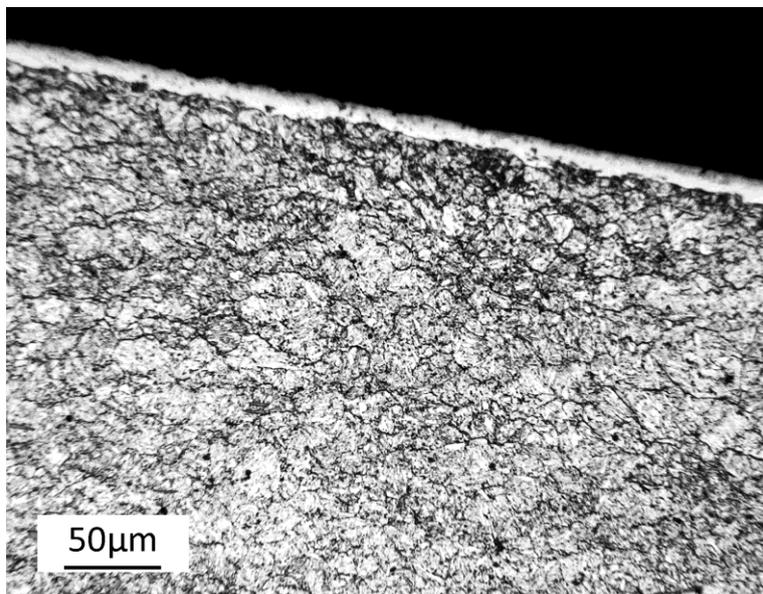


Figura 4: Aspetto metallografico di uno strato nitrurato su acciaio 30CrMo12 (nitrurazione gassosa; durata: 24 ore; spessore coltre bianca: 12 μ m; profondità efficace: 350 μ m - fonte: Marco Boniardi - Laboratori del Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano).

La zona immediatamente sottostante viene denominata zona di diffusione (o "diffusion layer") ed è caratterizzata da una variazione della concentrazione di azoto che progressivamente diminuisce dalla superficie fino agli strati più interni. In questa seconda zona è presente azoto in soluzione solida nel reticolo cristallino del ferro insieme ai composti dell'azoto che, in alcuni casi, si distribuiscono attorno ai grani cristallini in forma di reticolo. La durezza tende a diminuire progressivamente al diminuire del contenuto di azoto fino a raggiungere il livello di durezza dell'acciaio a cuore. Lo spessore della zona di diffusione dipende molto dal tipo di trattamento e dalla sua durata anche se, in generale, si può affermare che sia variabile tra i 100 e i 300 μm ; con trattamenti di nitrurazione particolarmente prolungati è possibile arrivare ad ottenere anche 500 μm di profondità di penetrazione.

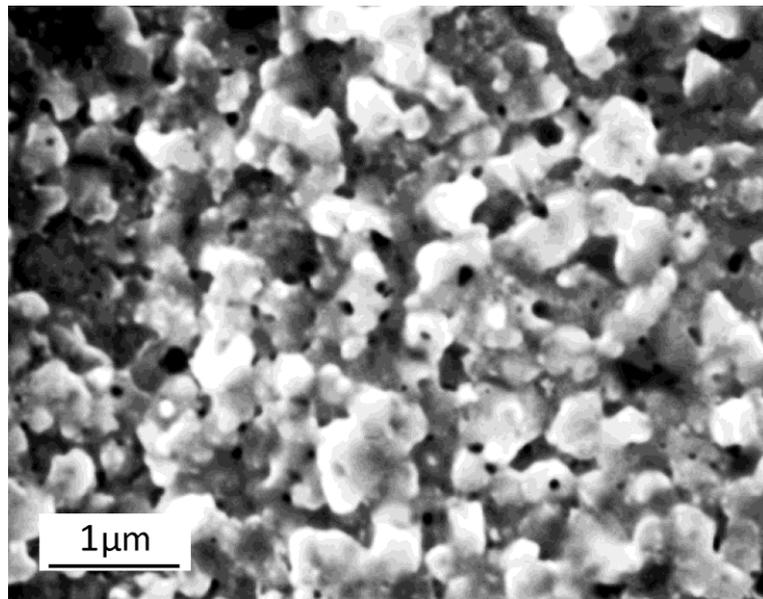


Figura 5: Aspetto superficiale di uno strato nitrurato su acciaio 41CrAlMo7 (nitrurazione gassosa; durata: 15 h - fonte: Marco Boniardi - Laboratori del Dipartimento di Meccanica- Politecnico di Milano).

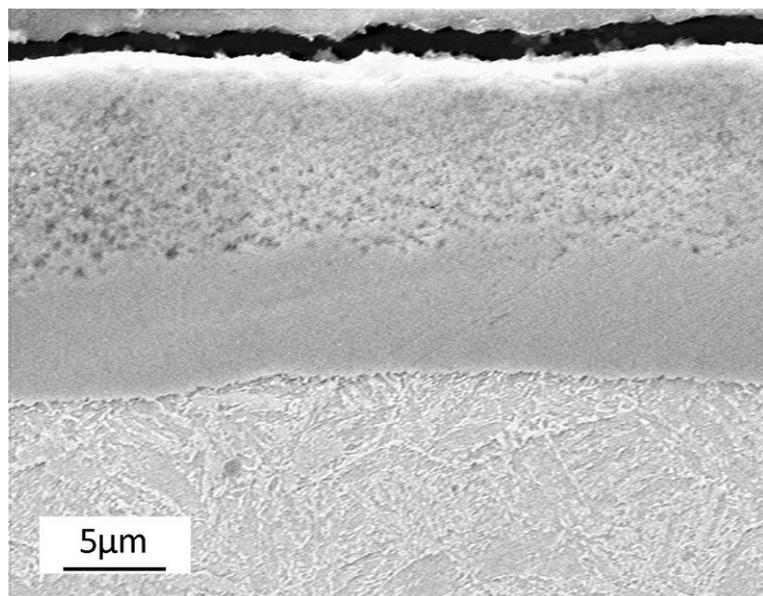


Figura 6: Aspetto metallografico della coltre bianca di uno strato nitrurato su acciaio 42CrMo4 (nitrurazione gassosa; durata: 6,5 ore; spessore coltre bianca: 16 μm ; profondità efficace: 250 μm - fonte: Marco Boniardi - Laboratori del Dipartimento di Meccanica - Politecnico di Milano).

I più diffusi acciai da nitrurazione esistenti in commercio in Italia sono il 31CrMo12 e il 41CrAlMo7; a questi si aggiungono anche il 31CrMoV9 e il 34CrAlMo5.

Si noti come nella composizione chimica di questi acciai, non sia mai presente il nichel. Tale elemento ha un pronunciato effetto austenitizzante, ovvero abbassa l'orizzontale di trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha$ (orizzontale eutettoidica), e alla temperatura di trattamento, potrebbe facilitare la formazione della dannosa struttura braunitica. Sempre in relazione alla composizione chimica si osserva che, invece, è sempre presente il molibdeno: tenori pari allo $0,2 \div 0,3\%$ di tale elemento inibiscono il fenomeno della fragilità da rinvenimento che altrimenti si manifesterebbe poiché il trattamento di nitrurazione avviene a temperature prossime all'intervallo critico di $500^{\circ}\text{C}-550^{\circ}\text{C}$.

Per la realizzazione di un componente meccanico che dovrà essere sottoposto ad un qualunque processo di nitrurazione, è opportuno eseguire il ciclo tecnologico di seguito indicato dopo l'acquisto del semilavorato (barra tonda, prodotto forgiato, ecc...).

Dopo un trattamento di rigenerazione (costituito da una normalizzazione seguita da una ricottura di lavorabilità) si provvede alla lavorazione alle macchine utensili di sgrossatura.

Terminate le lavorazioni di sgrossatura alle macchine utensili, viene effettuato il trattamento termico di bonifica, costituito dal trattamento termico di tempra (con raffreddamento in olio nel caso degli acciai da nitrurazione) e successivo trattamento termico di rinvenimento a 600°C . Il trattamento termico di bonifica permette di ottenere nel pezzo la formazione della microstruttura martensitica rinvenuta le cui elevate caratteristiche resistenziali e di tenacità garantiscono un eccellente comportamento in esercizio in pezzi meccanici sollecitati staticamente e dinamicamente. Poiché le elevate temperature a cui viene eseguito il trattamento di tempra normalmente inducono nei componenti fenomeni più o meno accentuati di deformazione e di ossidazione superficiale, è necessario terminare il ciclo tecnologico con le operazioni di lavorazione alle macchine utensili di finitura per portare il pezzo alle dimensioni previste a progetto.

Si passa poi al trattamento di nitrurazione vero e proprio. Il pezzo finito deve essere perfettamente pulito, devono essere eliminate eventuali tracce di ruggine, ossidi o lubrificanti che possano impedire o alterare le condizioni di assorbimento di azoto sulla superficie; solo a questo punto si può eseguire il trattamento termochimico di nitrurazione.

Al termine della nitrurazione, abitualmente, non è previsto alcun successivo processo di lavorazione. Poiché il processo di arricchimento di azoto avviene a temperature molto basse (comunque al di sotto della trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha$), i pezzi nitrurati subiscono limitatissime deformazioni per effetto termico e non necessitano quindi di lavorazioni per asportazione di truciolo. Inoltre tali lavorazioni risulterebbero dannose poiché, agendo sulle zone corticali del componente trattato, eliminerebbero del tutto lo strato superficiale indurito; se necessario, è in qualche caso prescritta una lappatura al termine della nitrurazione per eliminare l'eventuale strato di coltre bianca formatosi.

Qualora richiesto, alcune zone del componente meccanico possono essere protette dal trattamento di nitrurazione: ciò avviene mediante l'uso di opportune paste protettive "antinitruranti" o con elettrodeposizioni di rame, nichel o stagno sulle superfici da non indurire.

Benché gli acciai da nitrurazione siano i più utilizzati, non è detto, a priori, che il trattamento di nitrurazione non possa essere eseguito anche su acciai aventi differente composizione chimica.

In genere qualunque acciaio da bonifica può essere sottoposto al processo di nitrurazione (con qualche cautela, forse, per acciai contenenti il nichel come elemento di lega): i migliori risultati si ottengono su acciai debolmente legati al cromo-molibdeno (ad esempio con il 42CrMo4) anche se i valori di durezza superficiale e di profondità di penetrazione del trattamento sono più bassi rispetto a quelli degli acciai da nitrurazione tradizionali. Anche gli acciai per utensili per lavorazioni a caldo possono essere agevolmente trattati: per aumentare la resistenza all'usura di stampi è normale ricorrere a processi di indurimento mediante nitrurazione su acciai quali l'X35CrMoV51 o l'X40CrMoV511.

La normativa relativa agli acciai per nitrurazione è la UNI EN 10085 - Acciai da nitrurazione - Condizioni tecniche di fornitura ICS 77.140.10.

Tale norma specifica i requisiti tecnici di fornitura dei semilavorati (barre, vergelle, larghi piatti, nastri, lamiere e fucinati) utilizzati per produrre i particolari meccanici che saranno poi sottoposti al trattamento di nitrurazione.

In particolare la norma definisce la composizione chimica (tabella 1), le caratteristiche meccaniche per il materiale sottoposto al trattamento termico di bonifica (tabella 2) e la durezza per l'acciaio sottoposto al trattamento termico di ricottura.

È possibile secondo la norma UNI richiedere una serie di prove aggiuntive da concordare al momento dell'ordine: determinazione della grossezza del grano, tenore di ferrite nel nucleo, requisiti relativi allo stato superficiale del prodotto, dimensioni, tolleranze dimensionali e di forma.

Unitamente alla normativa già indicata sono da considerare anche le seguenti: UNI 5478 - Trattamenti termici dei materiali – Nitrurazione e UNI 11153 - 2 Misurazione dello spessore di strati superficiali induriti su elementi di lega ferrosa - Nitrurazione e nitrocarburazione ferritica.

Designazione		% di massa						
Simbolica	Numerica	C	Mn	Al	Cr	Mo	Ni	V
24CrMo13-6	1.8516	0,20-0,27	0,4-0,7	-	3,0-3,5	0,5-0,7	-	-
31CrMo12	1.8515	0,28-0,35	0,4-0,7	-	2,8-3,3	0,3-0,5	-	-
32CrAlMo7-10	1.8505	0,28-0,35	0,4-0,7	0,8-1,2	1,5-1,8	0,2-0,4	-	-
31CrMoV9	1.8519	0,27-0,34	0,4-0,7	-	2,3-2,7	0,15-0,25	-	0,1-0,2
33CrMoV12-9	1.8522	0,29-0,36	0,4-0,7	-	2,8-3,3	0,7-1,0	-	0,15-0,25
34CrAlNi7-10	1.8550	0,30-0,37	0,4-0,7	0,8-1,2	1,5-1,8	0,15-0,25	0,85-1,15	-
41CrAlMo7-10	1.8509	0,38-0,45	0,4-0,7	0,8-1,2	1,5-1,8	0,2-0,35	-	-
40CrMoV13-9	1.8523	0,36-0,43	0,4-0,7	-	3,0-3,5	0,8-1,1	-	0,15-0,25
34CrAlMo5-10	1.8507	0,30-0,37	0,4-0,7	0,8-1,2	1,0-1,3	0,15-0,25	-	-

Per tutti gli acciai %Si_{max} 0,4, %S_{max} 0,035, %P_{max} 0,025.

Tabella 1: Tipi di acciai da nitrurazione e loro composizione chimica.

Designazione		16≤d≤40 mm			
Simbolica	Numerica	Rm N/mm ²	Re N/mm ²	A %min	KV J min
24CrMo13-6	1.8516	1000-1200	800	10	25
31CrMo12	1.8515	1030-1230	835	10	25
32CrAlMo7-10	1.8505	1030-1230	835	10	25
31CrMoV9	1.8519	1100-1300	900	9	25
33CrMoV12-9	1.8522	1150-1350	950	11	30
34CrAlNi7-10	1.8550	900-1100	680	10	30
41CrAlMo7-10	1.8509	950-1150	750	11	25
40CrMoV13-9	1.8523	950-1150	750	11	25
34CrAlMo5-10	1.8507	800-1000	600	14	35

Tabella 2: Caratteristiche meccaniche degli acciai da nitrurazione allo stato bonificato.

**VANTAGGI E SVANTAGGI
RISPETTO AD ALTRI
TRATTAMENTI DI
INDURIMENTO
SUPERFICIALE**

La UNI 5478 stabilisce le caratteristiche che devono avere gli strati sottoposti a trattamento di nitrurazione; in particolare stabilisce quale deve essere lo spessore efficace (da assegnare agli ingranaggi in funzione del modulo normale di dentatura) e come tale spessore debba essere misurato; si definisce inoltre la classe di durezza superficiale, che è funzione del tipo di acciaio sottoposto a nitrurazione e le modalità di esecuzione della prova di durezza, i metodi di prova per determinare lo spessore della coltre bianca e del gradiente di durezza dalla superficie del pezzo al cuore. La misurazione degli spessori nitrurati (spessore efficace, spessore dello strato di coltre bianca) viene effettuata in accordo alla norma UNI 11153-2.

Il trattamento termochimico di nitrurazione ha come scopo fondamentale quello di ottenere un'elevata durezza superficiale in acciai caratterizzati da ottime proprietà meccaniche (resistenza statica, resistenza dinamica e tenacità). Al pari del trattamento di cementazione e di quello di tempra superficiale, anche la nitrurazione si propone di attenuare, se non annullare, i fenomeni di danneggiamento che hanno sede in prossimità della superficie o sulla superficie stessa (usura, abrasione, fatica superficiale).

Quali sono allora le situazioni in cui è preferibile rivolgersi alla nitrurazione piuttosto che ad altri trattamenti di indurimento superficiale?

Purtroppo non è facile rispondere a questa domanda anche perché, spesso, il trattamento di nitrurazione è visto solo come semplice alternativa ad altri trattamenti di superficie senza che vengano evidenziate le sue peculiari caratteristiche distintive.

Considerando la natura ceramica o quasi - ceramica della zona dei composti (coltre bianca) è possibile spiegare l'elevata durezza e il basso coefficiente d'attrito degli strati nitrurati: entrambe queste proprietà, che sono tipiche anche dei materiali ceramici tradizionali, garantiscono ottima resistenza all'usura di tipo adesivo e al grippaggio.

Lo spessore interessato dal fenomeno di indurimento, limitato ad alcuni decimi di millimetro, è però di gran lunga inferiore rispetto a quello ottenibile mediante altri trattamenti di indurimento superficiale. Si noti tuttavia che a parità di carico e di velocità relative in gioco, i componenti nitrurati non sembrano richiedere spessori induriti così profondi quanto quelli cementati: la differenza nell'entità dello spessore di indurimento appare ampiamente compensata dalla maggiore durezza superficiale e dalle migliori caratteristiche del materiale base.

Per quanto riguarda invece i fenomeni di usura abrasiva ossia di danneggiamento delle superfici in presenza di particelle dure che incidono le superfici, la maggiore fragilità degli strati nitrurati rispetto a strati cementati o temprati a induzione è certamente una caratteristica limitante.

E' pur vero comunque che, anche in settori dove tradizionalmente la cementazione sembra essere il trattamento prevalentemente utilizzato (ma forse per ragioni di abitudine o di scarsa conoscenza delle problematiche in gioco), la nitrurazione si va progressivamente affermando. E' questo il caso, ad esempio, delle ruote dentate: differenti attività sperimentali e svariate applicazioni industriali hanno mostrato come la nitrurazione possa validamente sostituire la cementazione e garantire nel contempo adeguata resistenza al danneggiamento per fenomeni da fatica superficiale o da contatto (pitting).

In questo come in altri ambiti di impiego, un ulteriore vantaggio della nitrurazione è quello di non richiedere al termine del trattamento una lavorazione di macchina utensile (rettifica): grazie alle basse temperature alle quali viene eseguita la nitrurazione, la deformazione dei pezzi dopo trattamento è limitatissima per non dire assente. Questo vantaggio emerge poi in modo evidente se si tiene conto del fatto che la rettifica, eseguita dopo tempratura superficiale o cementazione asporta in modo talvolta non uniforme, lo strato indurito; in ogni caso quanto più si asporta in profondità, tanto più diminuisce la durezza della superficie e si modifica il campo di tensioni residue di compressione.

PER APPROFONDIRE

- W. Nicodemi, Metallurgia - principi generali, Zanichelli, Bologna, 2000.
- W. Nicodemi, Acciai e leghe non ferrose, Zanichelli, Bologna, 2000.
- Burdese, Metallurgia e tecnologia dei materiali metallici, UTET, Torino, 1992.
- Cibaldi ed., I criteri di scelta e di trattamento degli acciai da costruzione e da utensili, Società Editrice Vannini, Brescia, 1990.
- M. Boniardi, P. Davoli, C. Longoni, L. Cattini, M. Caprioglio, A. Mancuso, F. Pasetti, Resistenza a fatica di ingranaggi cementati e nitrurati, rivista "Organi di Trasmissione", Gennaio 2006, pag. 90-93
- H. E. Boyer, Case Hardening of Steel, ASM International, Metals Park Ohio, 1987

DIRITTI

Questa pubblicazione è proprietà letteraria riservata di Marco V. Boniardi e Andrea Casaroli; essa è protetta dal diritto d'autore, ai sensi della legge 22 aprile 1941 n. 633 e successive modificazioni, e dal Titolo IX del libro Quinto del codice civile italiano.

I diritti di traduzione, di riproduzione, di memorizzazione elettronica e di adattamento totale e parziale con qualsiasi mezzo (compresi i microfilm e le copie fotostatiche) sono riservati per tutti i paesi.



Gli acciai da nitrurazione e il loro trattamento termico

Marco V. Boniardi

Andrea Casaroli

Dipartimento di Meccanica, Politecnico di Milano
via La Masa, 1 20156 Milano