

IMPIEGO DI PROTOSSIDO D'AZOTO NEL TRATTAMENTO TERMOCHIMICO DI NITRURAZIONE GASSOSA: STUDIO DEI PROCESSI PRODUTTIVI E CARATTERIZZAZIONE METALLURGICA

M. Merlin, P. Camanzi, G. L. Garagnani

In questo lavoro sono presentati i risultati di uno studio effettuato sul trattamento termochimico di nitrurazione gassosa, in particolare sulla possibilità di ottenere un aumento della velocità di processo a livello industriale. È stato testato l'effetto dovuto all'introduzione, insieme all'ammoniaca anidra (NH_3), di protossido di azoto (N_2O) nell'atmosfera di processo. Inizialmente sono stati caratterizzati i normali cicli produttivi di nitrurazione gassosa in atmosfera di ammoniaca anidra, inserendo campioni identici di acciaio di tipo 42CrMo4 all'interno delle cariche di materiale da nitrurare nei forni a pozzo. I cicli produttivi di interesse sono stati quelli aventi come obiettivo finale l'ottenimento di uno strato di indurimento superficiale di 3 e 4 decimi di millimetro. Al termine della sperimentazione si è constatato che l'utilizzo dell' N_2O comporta un incremento della cinetica di processo, con una conseguente riduzione del 20÷30% dei tempi di processo rispetto al ciclo produttivo standard. Nonostante la riduzione dei tempi di processo, le caratteristiche meccanico-microstrutturali dei campioni trattati sono risultate confrontabili con il processo tradizionale, prospettando l'idoneità all'applicazione industriale della nitrurazione gassosa con impiego di protossido d'azoto. Alla sperimentazione e raccolta dei dati ottenuti segue una valutazione economica e di fattibilità per i cicli produttivi testati, sulla base di un confronto qualitativo con i processi già applicati industrialmente.

PAROLE CHIAVE: protossido d'azoto, indurimento superficiale, metallografia, nitrurazione gassosa

INTRODUZIONE

Le odierne esigenze produttive nel campo della meccanica portano a richieste sempre maggiori di elevate caratteristiche tecniche degli organi meccanici progettati. L'obiettivo infatti è quello di consentire a tali particolari un impiego in condizioni di esercizio particolarmente onerose in termini di tensioni meccaniche, di usura o di corrosione. Spesso la tecnologia produttiva che porta all'ottenimento dei particolari meccanici non consente di lavorare agevolmente metalli con determinate caratteristiche; basti pensare, ad esempio, alle lavorazioni per asportazione di truciolo eseguite su materiali ad elevata durezza. Inoltre, sono frequenti i casi in cui le caratteristiche richieste per l'utilizzo non sono nemmeno riscontrabili nei materia-

li di maggiore utilizzo, alle condizioni di normale fornitura. Pertanto si rende spesso necessaria l'esecuzione di trattamenti termici e termochimici per conferire al componente le dovute proprietà meccaniche. In particolare, i trattamenti termochimici prevedono l'apporto di uno o più elementi chimici dall'esterno, in modo tale da alterare superficialmente la composizione chimica, oltre che quella strutturale, del materiale iniziale.

La nitrurazione gassosa è un trattamento termochimico di indurimento superficiale che viene condotto 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, in condizioni tali da consentire una diffusione di azoto nella superficie del particolare da trattare. Al termine del trattamento il pezzo viene raffreddato a temperatura ambiente mediante un'atmosfera gassosa di tipo inerte. Gli strati superficiali così generati sono caratterizzati da un'ottima resistenza all'usura adesiva, al grippaggio e all'abrasione meccanica. La nitrurazione può essere eseguita su numerosi tipi di acciaio, anche se le caratteristiche di durezza superficiale sono massime per gli acciai legati contenenti alluminio, cromo e vanadio. I più diffusi acciai

Mattia Merlin, Gian Luca Garagnani

Dipartimento di Ingegneria, Università degli Studi di Ferrara

Paolo Camanzi

Siderit s.r.l., Zola Predosa (Bologna)

	C	Si _{max}	Mn	P _{max}	S _{max}	Al	Cr	Mo	Ni	V
42 CrMo4	0.38-0.45	0.4	0.60-0.90	0.025	0.030	-	0.90-1.20	0.15-0.25	≤ 0.30	-

Tab. 1

Composizione nominale (percentuale in peso) dell'acciaio 42CrMo4.

Chemical composition (range of wt%) of the 42CrMo4 steel.

	Tipo	Diametro [cm]	Altezza [cm]	Potenza [kW]
IMPIANTO 1	Forno a pozzo	150	400	150
IMPIANTO 2	Forno a pozzo	120	200	150

Tab. 2

Impianti produttivi.

Productive implants.

da nitrurazione in commercio sono, secondo la Norma UNI EN 10085, il 31CrMo12 e il 41CrAlMo7, a cui si aggiungono anche il 31CrMoV9 e il 34CrAlMo5. Non sempre durezza eccessivamente elevate sono desiderabili per impieghi costruttivi e pertanto il trattamento di nitrurazione gassosa può essere eseguito anche su acciai più basso legati [1-9]. Un esempio tipico è costituito dall'acciaio da bonifica basso legato 42CrMo4, che viene normalmente utilizzato per la realizzazione di molti organi meccanici in quanto presenta buone proprietà di tenacità e resistenza. Su tali componenti in 42CrMo4 spesso viene richiesto un trattamento superficiale di nitrurazione gassosa, pur non essendo un acciaio tipicamente "da nitrurazione".

I normali cicli di nitrurazione gassosa per elevata profondità di indurimento comportano tempi di impegno impianto molto elevati. Pertanto, è stata valutata la possibilità di incrementare la velocità di processo tramite l'impiego di uno specifico gas di processo addizionale: il protossido di azoto (N₂O). L'effetto dato dal protossido d'azoto si traduce in una maggiore capacità nitrurante dell'atmosfera e quindi in un abbassamento dei tempi di processo. I risultati sperimentali di molteplici autori [10-24] mettono in evidenza questi effetti. In particolare, da [17, 23-24] si può concludere che una addizione di ossigeno all'atmosfera nitrurante porta ad una azione benefica, specialmente per acciai legati e contenenti cromo. Si è incominciato a sfruttare questi principi già dalla metà degli anni ottanta per velocizzare i trattamenti di nitrurazione a livello industriale; la società Air Liquide ha sviluppato e depositato brevetti per processi denominati ALNAT-N[®], ALNAT-NO[®], i quali prevedono l'impiego di protossido d'azoto come gas di processo [25-26].

Un impiego non controllato di protossido d'azoto, specialmente nella fase iniziale del processo di nitrurazione, può portare a difetti sul materiale trattato; infatti, l'aumento delle caratteristiche meccaniche conferito da questo trattamento può talvolta accompagnarsi ad alcuni inconvenienti. Una iper-nitrurazione può generare una coltre bianca di eccessivo spessore, con conseguente fragilità della stessa. Un altro difetto riguarda l'eccessiva precipitazione di nitruri entro lo strato di diffusione; è buona norma evitare la formazione di reticoli continui di nitruri aciculari. Molto importante è anche l'effetto "spigolo", il quale si manifesta con una fragilità notevole della zona adiacente alla linea di incontro tra due superfici perpendicolari.

L'attività di ricerca qui presentata è stata svolta in collaborazione con Siderit s.r.l., che si è riproposta di ricercare soluzioni alternative per la conduzione dei trattamenti di nitrurazione gassosa, allo scopo di diminuire i tempi ciclo. Dopo un'analisi accurata dei tradizionali processi produttivi, volta a caratteriz-

zare la loro efficacia nel garantire la ripetibilità nel tempo delle proprietà conferite al materiale trattato, si è proceduto nello studio della rielaborazione dei cicli di produzione al fine di renderli più veloci nella loro realizzazione. I risultati ottenuti con i cicli rielaborati sono stati accuratamente confrontati con i "vecchi" cicli produttivi per verificarne, in particolare, la comparabilità metallurgica. Scopo ultimo è il miglioramento della produttività, operando con cicli affidabili più brevi di quelli standard, con la possibilità di eseguire un maggior numero di trattamenti nel medesimo periodo di tempo. Infatti, alla sperimentazione e raccolta dei dati ottenuti ha fatto seguito anche una valutazione di fattibilità e di riduzione dei tempi di processo per i cicli produttivi testati, sulla base di un confronto qualitativo con i processi già applicati industrialmente.

MATERIALI E METODI

La scelta del materiale da utilizzare nell'indagine sperimentale è stata effettuata a seguito di una attenta analisi dei materiali più frequentemente trattati presso Siderit s.r.l. È stato scelto l'acciaio 42CrMo4, la cui composizione nominale è riportata in Tab. 1. Tale acciaio, pur non essendo un tipico acciaio da nitrurazione, è comunque in grado di diffondere azoto fino a spessori efficaci elevati ed è ampiamente utilizzato per la costruzione di particolari meccanici soggetti a sollecitazioni cicliche e a sfregamenti (mozzi, perni, alberi, camme, ecc).

Sono stati presi in considerazione due cicli produttivi standard, nominati NT3 ed NT4, relativi al trattamento di nitrurazione gassosa che consente di ottenere uno spessore efficace rispettivamente di 0.3 mm e 0.4 mm, con tolleranza ±0.1 mm. La prima fase del lavoro ha riguardato la campionatura sistematica di tali cicli produttivi, al fine di ricavarne la efficienza e la ripetibilità nel tempo in termini di durezza conferita alla superficie del pezzo, adeguatezza dei gradienti di durezza nel substrato materiale, quantità di coltre bianca e qualità della struttura metallografica che deve risultare esente da reticoli continui di nitruri nello strato di diffusione. I cicli relativi ai trattamenti NT3 ed NT4 sono stati osservati per due impianti produttivi, le cui caratteristiche principali sono riportate in Tab. 2.

Per entrambi i forno a pozzo sono stati ricavati i dati-ciclo dai programmi memorizzati nei rispettivi controllori informatici che li gestiscono in maniera automatica: temperature, tempi e portate dei gas. Variando questi ultimi parametri è stato possibile ottenere i due cicli produttivi NT3 ed NT4, i cui diagrammi temperatura-tempo adottati nei due impianti sono riportati in Fig. 1. I cicli di nitrurazione gassosa standard sono composti da due fasi: la prima, detta di "arricchimento", si svolge a 500°C, mentre la seconda, detta di "diffusione", si svolge a 540°C. Nelle diverse fasi del trattamento sono stati controllati sistematicamente i valori del grado di dissociazione dell'am-

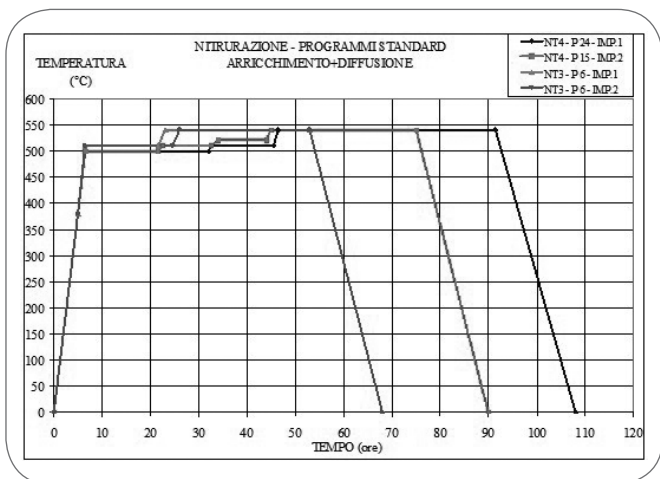


Fig. 1
Diagrammi temperatura-tempo indicativi per i cicli standard NT3 ed NT4.
 Temperature-time diagrams for NT3 and NT4 standard cycles.

monica. I cicli standard sono stati modificati ed i cicli sperimentali sono stati nominati rispettivamente NT3-N₂O ed NT4-N₂O per metter in evidenza l'impiego del protossido d'azoto. Le modifiche, rispetto ai cicli standard, hanno previsto un preriscaldamento del materiale a 380°C per uniformare il più possibile la temperatura dei pezzi, uno step di preossidazione del materiale, allo scopo di attivare la superficie preventivamente all'arricchimento, e l'inserimento del protossido d'azoto nella successiva fase di arricchimento. Si è deciso di mantenere una proporzione tra il protossido d'azoto e l'ammoniaca del 2-3%, lasciando inalterata l'atmosfera nitruante nella fase di diffusione. L'effetto della preossidazione dell'acciaio in atmosfere nitruanti si esplica in un aumento della profondità di indurimento [14, 21]. La campionatura di ogni ciclo termochimico è stata effettuata inserendo provini cilindrici del materiale sopra descritto all'interno delle cariche di produzione. Le dimensioni dei provini sono di 20 mm di spessore e diametro di 35 mm, ricavati dal taglio di una barra cilindrica dello stesso diametro trattata termicamente con processo di bonifica. La durezza media del materiale base è di 310÷320 HV1. Prima di eseguire la nitruazione, i pezzi sono stati accuratamente puliti per eliminare ossidi ed eventuali lubrificanti che possono alterare le condizioni di assorbimento di azoto sulla superficie; inoltre, sulle facce da nitruare ogni campione è stato preventivamente trattato con operazioni di sgrossatura e successivamente finite con lapidellatura accurata. Tutti i campioni, trattati secondo i cicli standard e sperimentali con protossido d'azoto, sono stati successivamente sottoposti a caratterizzazione metallografica e a misure di durezza superficiale, di gradiente di durezza e di spessore della coltre bianca. Il parametro di confronto più importante che è stato preso in considerazione è lo "spessore efficace", definito dalla Norma UNI 5478.

CARATTERIZZAZIONE MECCANICA E MICROSTRUTTURALE

I campioni, dopo essere stati estratti dai forni di trattamento, sono stati accuratamente sezionati secondo le sezioni longitudinali e trasversali, e preparati per le indagini di laboratorio. Tutte le successive analisi microstrutturali e meccaniche sono

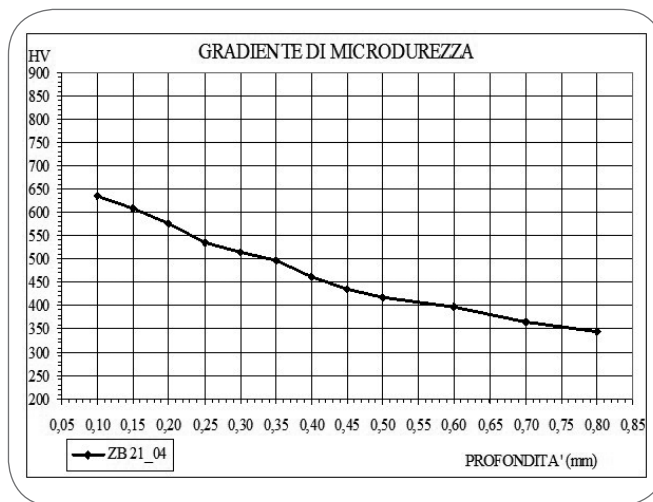


Fig. 2
Rappresentazione grafica del gradiente di durezza HV1.
 Diagram of HV1 hardness gradient.

state eseguite con strumentazioni dedicate e seguendo i principali riferimenti normativi [27-28].

Prove di microdurezza

Un'accurata indagine sclerometrica è stata eseguita sui campioni in modo da ricavare i dati utili alla caratterizzazione del trattamento termochimico. Sulle sezioni trasversali sono state effettuate numerose prove di durezza per definirne il gradiente. I risultati ottenuti sono stati raccolti in fogli di calcolo ed espressi graficamente (Fig. 2). Tenendo in considerazione il valore medio della durezza a nucleo, è possibile individuare la profondità efficace ottenuta, definita dalla norme UNI 5478, come quel valore di durezza superiore di 100 unità HV rispetto alla durezza a nucleo.

L'indagine sclerometrica è stata estesa anche alla superficie esterna direttamente nitruata, con l'analisi della durezza superficiale. Per ogni campione sono state eseguite le prove di durezza superficiale HV03, HV05, HV1, HV5, HV10, HV30. L'esecuzione di prove di durezza superficiale con carico di prova sempre maggiore è utilizzata per verificare a quale di

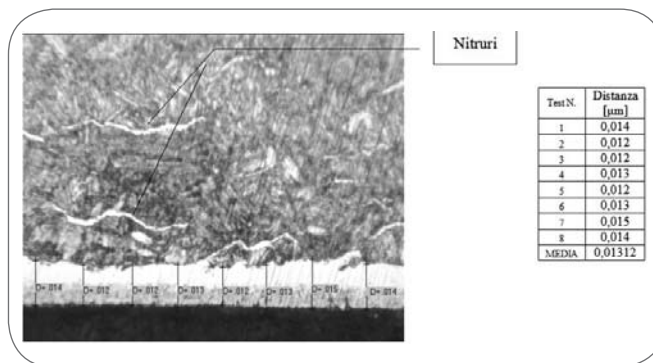


Fig. 3
Misura dello spessore medio della coltre bianca; attacco Nital2 (500X).
 Measure of the average white layer thickness; Nital2 etching (500X).

Processo	Impianto 1		Impianto 2		Impianto 1		Impianto 2	
	NT4	NT3	NT4	NT3	NT4-N ₂ O	NT3-N ₂ O	NT4-N ₂ O	NT3-N ₂ O
Programma	24	6	15	6	29	11	29	11
Cariche osservate	16	2	5	4	8	1	4	5
Parametri trattamento	Valori medi	Valori medi	Valori medi	Valori medi	Valori medi	Valori medi	Valori medi	Valori medi
Arricchimento (h)	37	37	18	25	20	20	20	13
Diffusione (h)	45	45	27	40	30	30	30	20
Totale (h)	82	82	45	65	50	50	50	33
Durezza superficiale HV1	670÷690	670÷690	670÷690	670÷690	670÷690	670÷690	670÷690	670÷690
Profondità efficace [mm]	0.48÷0.50	0.3 ÷0.40	0.42÷0.45	0.38÷0.40	0.42÷0.45	0.35÷0.38	0.42÷0.45	0.35÷0.38
Coltre bianca [µm]	13÷15	10÷12	10÷12	10÷12	14÷15	14÷15	12÷14	12÷14
Durezza a nucleo HV1	310÷320	310÷320	310÷320	310÷320	310÷320	310÷320	310÷320	310÷320

Tab. 3

Dati relativi al campionamento dei cicli standard e sperimentali.

Standard and innovative tests data.

questi carichi, e quindi indirettamente a quale pressione specifica, si abbia un cedimento per fragilità della coltre bianca, e quindi una possibile scheggiatura. È stato riscontrato che l'influenza della coltre bianca sulla durezza risulta evidente per carichi fino al 1kg.

Analisi metallografica

Oltre alle prove sclerometriche è stata effettuata una indagine metallografica per valutare lo spessore della coltre bianca e la microstruttura; si è agito eseguendo un attacco chimico sulla superficie accuratamente lucidata dei provini inglobati con una soluzione di alcool puro e acido nitrico al 2% (NITAL 2). Dalla Fig. 3 si nota la presenza di nitruri di forma lamellare, la cui quantità è maggiore vicino al bordo esterno e diminuisce verso la zona interna. Non sono state rilevate strutture a reticolo, particolarmente dannose per la resistenza meccanica del pezzo nitrurato.

ANALISI DEI RISULTATI E DISCUSSIONE

I risultati di interesse, accuratamente elaborati e discussi, riguardano i valori di durezza superficiale, il valore della profondità efficace e la quantità di coltre bianca conferita dal trattamento. I valori sono stati mediati sul numero di prove eseguite, cercando di tenere conto dei molteplici fattori di influenza sul trattamento.

Campionatura cicli standard

Seguendo le metodologie descritte nei precedenti paragrafi, sono stati campionati inizialmente i cicli produttivi già standardizzati dall'azienda. I cicli oggetto di analisi sono stati quelli aventi come obiettivo il raggiungimento di un valore di profondità efficace di indurimento di 0.3 mm (NT3) e di 0.4 mm (NT4). Questi cicli vengono differenziati in funzione dell'impianto osservato.

Campionatura cicli con protossido d'azoto

Durante l'esecuzione della campionatura dei cicli standard si sono affrontate anche le prime sperimentazioni relative al protossido di azoto. La sperimentazione è stata soggetta ad evoluzioni per quanto riguarda la conformazione dei cicli sperimentali applicati, in considerazione del fatto che il materia-

le trattato faceva parte della produzione aziendale ordinaria. Spesso sono stati confrontati i dati relativi ai campioni della sperimentazione con analisi eseguite sui pezzi meccanici commerciali trattati, al fine di verificare l'efficacia dei cicli anche su di essi.

Tutti i dati, di cui la Tab. 3 è un parziale consuntivo, sono stati raccolti ed elaborati con fogli elettronici per poter eseguire una approfondita indagine di tipo statistico.

Confronto tra le caratteristiche fisico-meccaniche Durezze superficiali

L'analisi statistica ha messo in evidenza che i valori medi della durezza superficiale, valutata con carichi crescenti, sono perfettamente confrontabili tra i cicli standard e quelli sperimentali omologhi con protossido; le differenze di durezza superficiale ottenuta per i cicli omologhi sono entro campi di tolleranza del tutto accettabili. Nei grafici di Fig. 4 si pone in evidenza anche il confronto tra i due impianti. Le prove di durezza superficiale sui campioni sottoposti a nitrurazione con protossido di azoto non hanno generato cricatura evidente della coltre bianca nemmeno con carichi elevati. Minime cricature sono state rilevate solo nei rari casi di coltre bianca con spessori oltre i 17 µm.

Gradienti di durezza

Complessivamente si rileva che i cicli con protossido di azoto hanno portato a buoni risultati di durezza efficace. Di seguito, nelle figure 5-6, sono riportati i gradienti di durezza medi ottenuti per i trattamenti NT3 ed NT4 con e senza protossido di azoto, nei due impianti oggetto di sperimentazione; i gradienti sono associati ai programmi di ciclo di trattamento, codificati nel controllore informatico.

In Fig. 5a sono riportati i gradienti medi di due cicli sperimentali di trattamento, effettuati con l'impianto 1; si può notare che il ciclo standard (P.24) garantisce una profondità efficace media di 0.5mm, il gradiente medio relativo al primo ciclo sperimentale (P.29) arriva a 0.45mm efficaci e il secondo ciclo sperimentale (P.28) consente di arrivare a 0.5mm efficaci. Durante la sperimentazione, l'osservazione del risultato medio ottenibile con i cicli standard ha messo in evidenza la possibilità di ridurre la profondità efficace per non conferire ai pezzi un eccessivo indurimento. Pertanto, la produzione è stata indirizza-

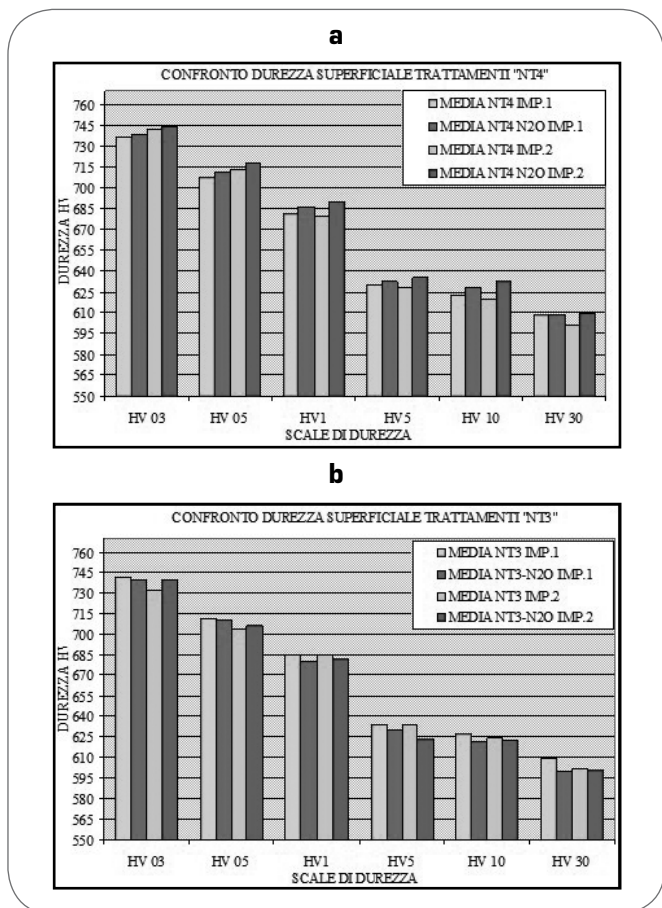


Fig. 4

Grafico di confronto della durezza superficiale ottenuta negli impianti 1 e 2: (a) per i cicli NT4 ed NT4-N₂O, (b) per i cicli NT3 ed NT3-N₂O.

Surface hardness comparison obtained in implants 1 and 2: (a) NT4 and NT4-N₂O cycles, (b) NT3 and NT3-N₂O cycles.

ta all'uso del programma (P.29) che garantisce una profondità efficace di 0.45 mm. Di queste considerazioni si terrà conto nel confronto tra i tempi ciclo, nel paragrafo dedicato a questo tipo di analisi.

Per l'impianto 2 i risultati ottenuti con i cicli standard NT4 e con quelli sperimentali NT4-N₂O sono perfettamente comparabili (Fig. 5b). Il ciclo sperimentale (P.29) fornisce profondità efficaci di 0.45 mm comparabili con i cicli standard (P.15).

I cicli sperimentali per la classe di trattamento NT3 hanno anch'essi dato buoni risultati nel raggiungimento della profondità efficace, anche se la profondità efficace raggiunta dai cicli standard è leggermente più elevata per entrambi gli impianti (Fig. 6). Questi risultati possono essere legati al fatto che la diminuzione percentuale di tempo apportata ai cicli NT3 standard, per entrambi gli impianti, è leggermente superiore rispetto alla diminuzione apportata ai cicli NT4. Inoltre, la sperimentazione relativa ai cicli di trattamento tipo NT3 è stata più limitata per via del fatto che i due impianti oggetto della sperimentazione stessa sono prevalentemente impiegati per l'esecuzione di trattamenti di nitrurazione profonda NT4. È da osservare, infine, che per gli stessi cicli standard NT3 le profondità raggiunte sono risultate essere addirittura eccessive, quindi la leggera differenza di profondità può essere considerata del tutto tollerabile se non desiderabile.

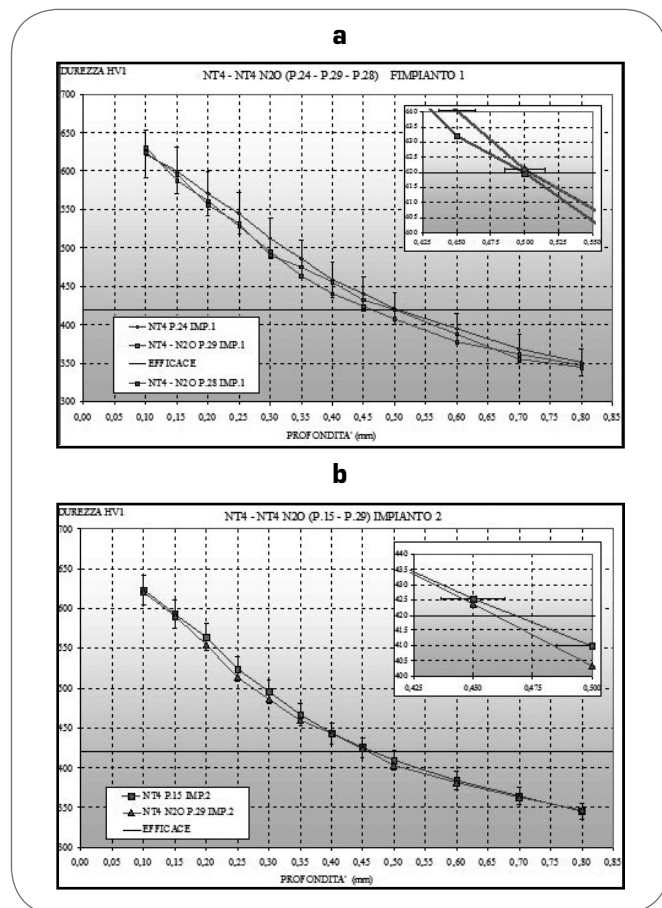


Fig. 5

Confronto tra i gradienti di durezza medi per cicli NT4 ed NT4-N₂O: (a) impianto 1, (b) impianto 2.

Average hardness gradient comparison for NT4 and NT4-N₂O cycles: (a) implant 1, (b) implant 2.

È stato osservato che i trattamenti sperimentali hanno garantito una buona ripetibilità dei gradienti di durezza. Dal punto di vista produttivo è di estrema importanza la capacità di fornire un risultato ripetibile e quindi controllabile. In Fig. 7 si riportano dei grafici che mettono in evidenza la ripetibilità dei gradienti di durezza per il ciclo sperimentale NT4-N₂O, rispettivamente nell'impianto 1 e nell'impianto 2.

Si osserva che i gradienti di durezza sono dispersi entro un campo di ampiezza del tutto accettabile (4-5%). Si può quindi affermare che la sperimentazione abbia confermato una buona ripetibilità dei gradienti di durezza ottenibili con i cicli di nitrurazione con protossido.

Strato dei composti

L'impiego del protossido di azoto, accelerando la cinetica di nitrurazione, ha una influenza sulla formazione e sulla crescita degli strati induriti. Si è verificato che un uso inadeguato dello stesso protossido porta a spessori della coltre bianca troppo elevati, e quindi indesiderabili, pertanto deve essere ben controllato per non portare a risultati finali non voluti. Per i due diversi impianti, si riporta di seguito la statistica relativa agli spessori della coltre bianca e dello strato poroso; sono messi in evidenza i valori medi ottenuti con i vari programmi di nitrurazione, e vengono confrontati con i cicli omologhi che

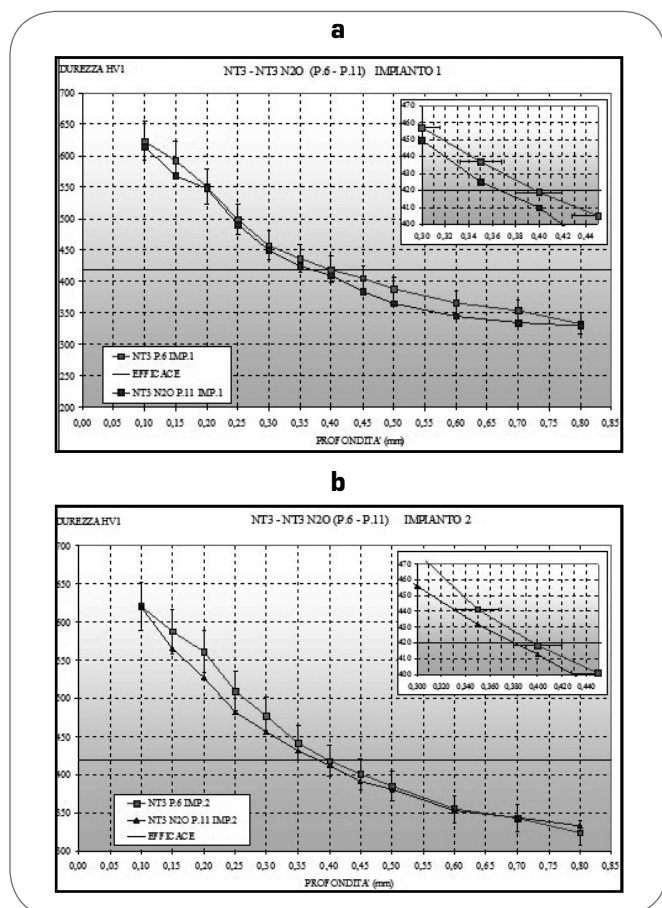


Fig. 6

Confronto tra i gradienti di durezza medi per cicli NT3 ed NT3-N₂O: (a) impianto 1, (b) impianto 2.

Average hardness gradient comparison for NT3 and NT3-N₂O cycles: (a) implant 1, (b) implant 2.

prevedono l'impiego di protossido di azoto.

In Tab. 4 si può notare che i valori medi degli spessori delle coltri bianche ottenute con i cicli che prevedono l'impiego di protossido sono entro limiti più che accettabili, seppure leggermente superiori, ma del tutto confrontabili, con i rispettivi cicli omologhi che non impiegano protossido. In ogni caso gli spessori di coltre bianca rilevati non sono mai risultati superiori ai limiti di accettabilità imposti dalla norma UNI 5478. Nei grafici di Fig. 8 è riportata la dispersione dei dati relativi agli spessori delle coltri bianche e degli strati porosi rilevati nella

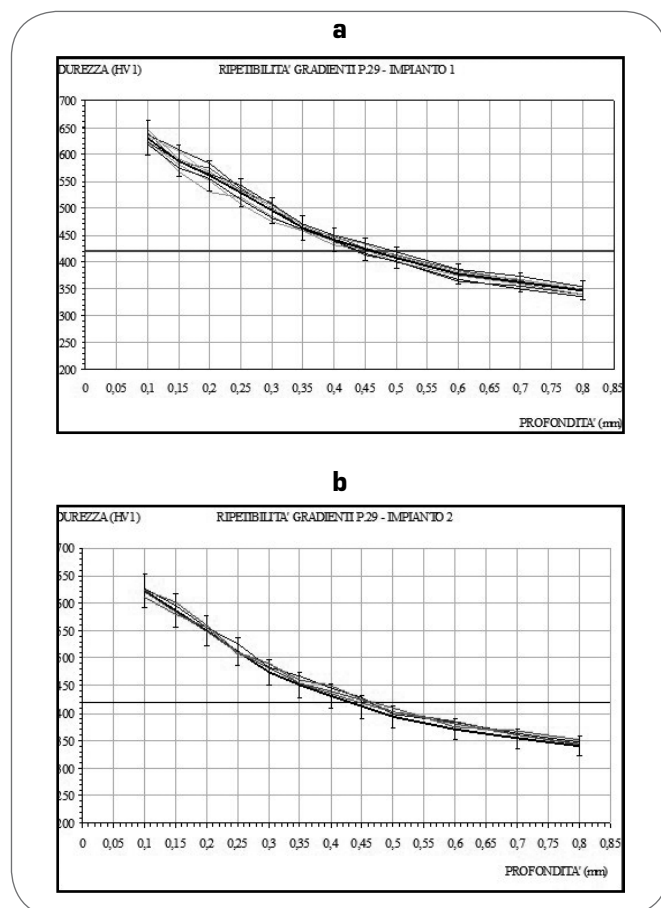


Fig. 7

Ripetibilità dei gradienti di durezza per i trattamenti sperimentali NT4-N₂O: (a) impianto 1, (b) impianto 2.

Repeatability of hardness gradients for NT4-N₂O innovative treatments: (a) implant 1, (b) implant 2.

sperimentazione per due cicli di nitrurazione NT4 ed NT4-N₂O eseguiti nell'impianto 1.

Durata dei trattamenti - Confronto tra cicli omologhi

La sperimentazione ha evidenziato la possibilità di ridurre i tempi-ciclo per i trattamenti analizzati. Le progressive piccole variazioni dei cicli hanno permesso di ottimizzare i tempi-ciclo in funzione del risultato richiesto dalla produzione aziendale. Il confronto dei tempi-ciclo deve essere effettuato tenendo in considerazione il risultato finale ottenuto. In Fig. 9 si riportano

TRATTAMENTO	NT4	NT4 -N ₂ O	NT4	NT4 -N ₂ O	NT3	NT3 -N ₂ O	NT3	NT3 -N ₂ O
Impianto	1	1	2	2	1	1	2	2
Programma	24	29	15	29	6	11	6	11
Coltre bianca [μm]	13.5	14.5	12.5	13	11	13.5	10	12.5
Strato poroso [μm]	7	7.5	6	7.5	4.5	7.5	5	6.5

Tab. 4

Riassunto dei dati relativi agli spessori di coltre bianca ottenuta per i cicli di trattamento NT4 ed NT4-N₂O, NT3 ed NT3-N₂O.

Data referred to the white layer thicknesses in NT4, NT4-N₂O, NT3 and NT3-N₂O treatment cycles.

TRATTAMENTO	NT4	NT4 - N ₂ O	NT4	NT4 - N ₂ O	NT3	NT3 - N ₂ O	NT3	NT3 - N ₂ O
Programma	24	28	15	29	6	11	6	11
Impianto	1	1	2	2	1	1	2	1
Tempo ciclo [h]	82,5	62	65	52	45	32	45	32
Profondita' efficace [mm]	0,5	0,5	0,45	0,45	0,4	0,38	0,4	0,38
Risparmio tempo	25%		20%		29%		27%	

Tab. 5

Riassunto dei tempi-ciclo e calcolo del risparmio percentuale a parità di risultato per i trattamenti NT4, NT4-N₂O, NT3 ed NT3-N₂O per gli impianti 1 e 2.

Time-cycle data and percentage saving evaluation in NT4, NT4-N₂O, NT3 and NT3-N₂O treatments for implants 1 and 2, in the same operational conditions.

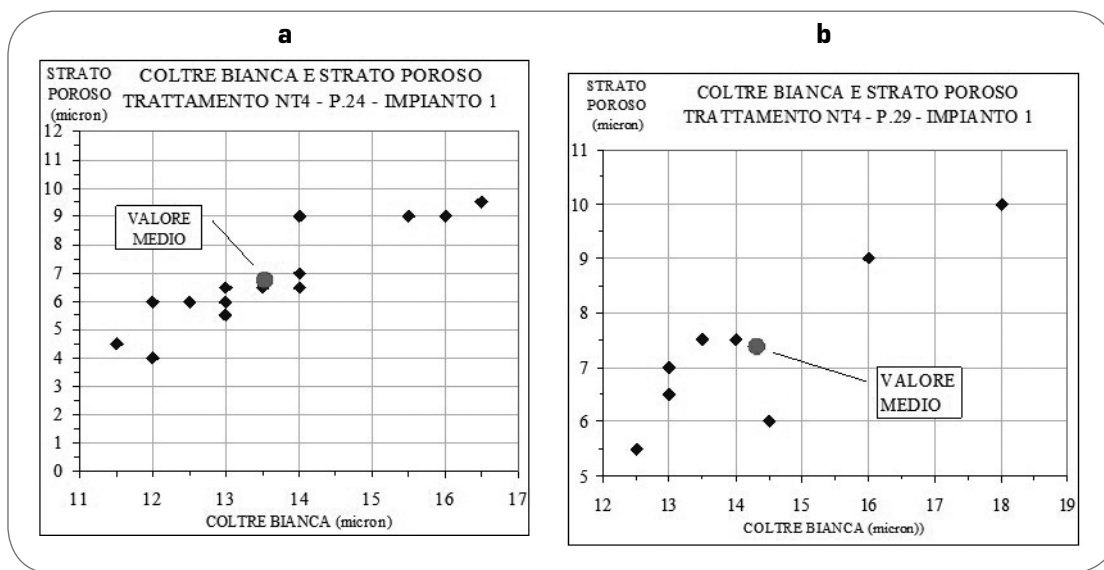


Fig. 8

Spessori della coltre bianca e del relativo strato poroso per i cicli di nitrurazione a) NT4 e b) NT4-N₂O in impianto 1. Thicknesses of the white layer and of the corresponding nitrides substrate for nitriding cycles a) NT4 and b) NT4-N₂O in implant 1.

a confronto i tempi-ciclo per i programmi (P.24) relativo al trattamento NT4, e i programmi (P.28) e (P.29) per il trattamento NT4-N₂O; si può notare che il ciclo derivato dal programma (P.29) riduce drasticamente il tempo di svolgimento del trattamento, facendo risparmiare 30 h; tuttavia la profondità efficace ottenibile con tale ciclo è inferiore rispetto al ciclo standard, da quanto rilevato in 4.3.2. Si riporta in Tab. 5 un confronto tra i tempi-ciclo, posti in relazione a parità di risultato ottenuto. Per i cicli NT4-N₂O il risparmio di tempo-ciclo è evidente e può essere considerato attorno al 20÷25%, rispetto ai cicli standard, tenendo dovutamente conto degli errori sperimentali. Per quanto riguarda i cicli NT3-N₂O anche in questo caso si riscontra un marcato risparmio di tempo, addirittura superiore rispetto ai cicli più lunghi. Questo potrebbe essere dato dal fatto che l'adsorbimento di azoto, e quindi la nitrurazione, non ha un andamento lineare con il procedere del trattamento; infatti, l'ispessimento della coltre bianca e l'allontanamento del fronte di adsorbimento di azoto rendono più difficoltoso il passaggio dell'azoto stesso. Dunque la capacità di adsorbimento di azoto cala con lo svilupparsi del trattamento, e i cicli più corti risentono maggiormente del favorevole impiego del protossido di azoto. Da non sottovalutare è inoltre la possibile diversa risposta del forno all'impiego del protossido di azoto; la diversa capacità dissociativa è dipendente anche dalla geometria della storta, nonché dal moto di ricircolo al suo interno. È possibile che le diversità tra gli impianti portino a diverse efficienze

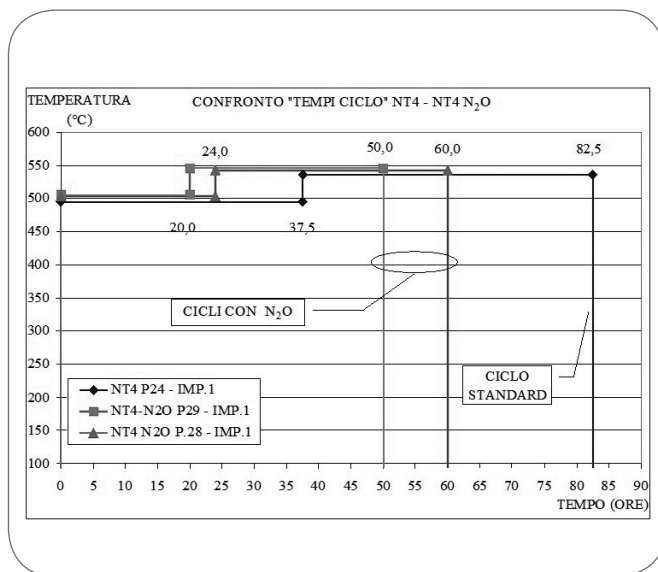
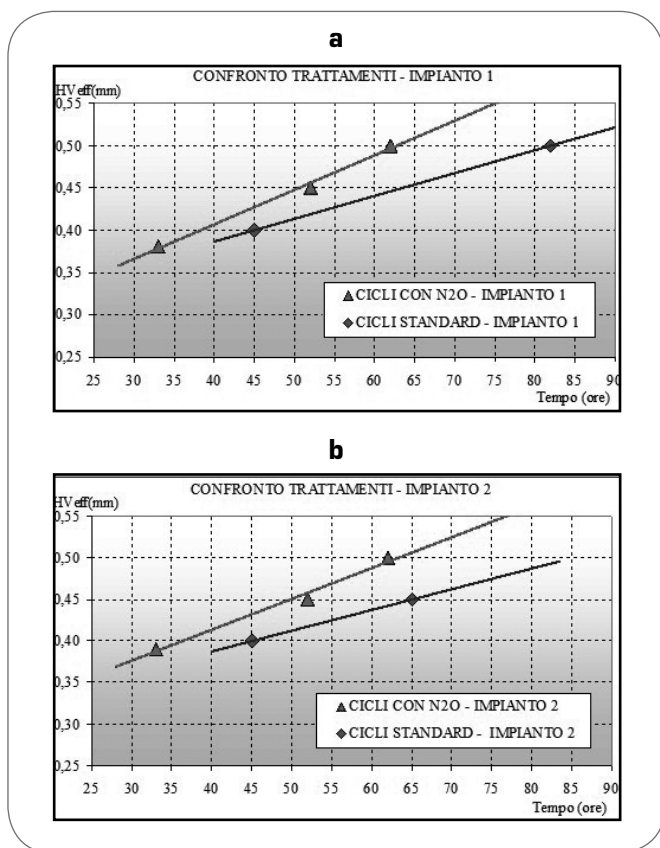


Fig. 9

Grafici temperatura-tempo di confronto per alcuni programmi di nitrurazione NT4 e NT4-N₂O. Temperature-time diagrams: comparison between NT4 and NT4-N₂O nitriding programs.



▲
Fig. 10

Confronto tra i tempi-ciclo standard e quelli sperimentali: a) impianto 1, b) impianto 2.

Comparison between standard and innovative time-cycle: a) implant 1, b) implant 2.

dei cicli sperimentali. Nei grafici di Fig. 10 si pone in evidenza il risparmio sui tempi-ciclo, ottenuto con la sperimentazione, per i singoli impianti.

VALUTAZIONI ECONOMICHE

Analisi dei costi per i cicli produttivi

Questa analisi si basa essenzialmente sul confronto tra i costi di processo dei cicli per i trattamenti standard e per quelli che prevedono l'uso del protossido d'azoto, prendendo in considerazione, per quanto possibile, i fattori maggiormente incidenti. Vi sono fattori energetici, relativi al dispendio/contenimento dei gas tecnici di processo, e fattori legati alla pianificazione della produzione.

Costi dei gas di processo

La stima dei costi dei gas di processo nei cicli di trattamento è stata condotta calcolando la quantità di gas tecnici impiegati, almeno teoricamente, nei trattamenti omologhi. Sono stati presi in considerazione i parametri relativi ai costi e ai pesi specifici dei gas tecnici riportati in Tab. 6.

È stato sviluppato un algoritmo di calcolo che in funzione dei tempi e sulle portate dei gas di processo è in grado di valutare il risparmio di un ciclo rispetto all'altro. Analizzando con tale algoritmo il costo del ciclo NT4 standard secondo il programma (P.24) e del ciclo sperimentale NT4-N₂O secondo il programma (P.28), che hanno dato in fase di sperimentazione risultati

	NH ₃	N ₂ O
Costo [€/kg]*	0.496	3.35
Peso specifico [kg/l]	0.00076	0.00198

▲
Tab. 6

Parametri di riferimento per il calcolo dei costi (*dati relativi al 2006).

*Reference parameters for cost evaluation (*2006 data).*

operativi analoghi, è stato stimato un risparmio percentuale pari al 18% per il trattamento sperimentale. Nonostante, infatti, il maggiore costo specifico del protossido di azoto rispetto all'ammoniaca, il ciclo sperimentale ha un minore costo complessivo rispetto a quello standard grazie all'abbattimento dei tempi-ciclo.

Costi dell'energia elettrica

La riduzione dei tempi-ciclo porta anche ad un minor dispendio in termini di energia elettrica spesa. Sono stati presi in considerazione i costi energetici delle varie fasi di riscaldamento e di mantenimento per i cicli standard e per quelli sperimentali con protossido.

Ponendo a confronto i costi complessivi di energia elettrica, valutati per il programma (P.24) del ciclo standard NT4 e per il programma (P.28) del ciclo sperimentale NT4-N₂O, si è stimato un risparmio energetico pari a circa il 16%. È da osservare che il risparmio sui costi dovuti all'energia elettrica è comparabile con quello ottenuto sul costo dei gas tecnici.

CONCLUSIONI

Nel presente lavoro, che ha costituito l'attività sperimentale di una tesi di Laurea in Ingegneria dei Materiali, è stato eseguito un confronto tra cicli standard di trattamento termochimico di nitrurazione gassosa e cicli sperimentali con protossido d'azoto, eseguiti sull'acciaio 42CrMo4. Dal confronto tra i cicli standard e quelli sperimentali è stato messo in evidenza come le caratteristiche tecniche dei campioni trattati e analizzati siano risultate del tutto comparabili per ciò che riguarda la durezza superficiale, gli spessori di coltre bianca ottenuti e la morfologia dei nitruri come rilevato dalle analisi microstrutturali. Il vantaggio più evidente riguarda il risparmio di tempo-ciclo a parità di profondità efficace ottenuta, confermato ampiamente dall'utilizzo sistematico dei cicli testati anche nella produzione effettiva. Ulteriori vantaggi economici risultano evidenti dal confronto dei costi di produzione. Il maggior costo specifico del protossido di azoto è ammortizzato ampiamente dal risparmio complessivo sui gas grazie alla diminuzione dei tempi-ciclo e quindi ad un minore impiego complessivo di ammoniaca. Inoltre, il calo dei tempi-ciclo porta ad una non trascurabile diminuzione dei consumi di energia elettrica per effetto di una conseguente minore necessità di mantenimento alle elevate temperature di processo. Infine, la diminuzione dei tempi di impegno impianto ne apporta una maggiore disponibilità, traducibile in una possibile migliore capacità di pianificazione della produzione.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia l'azienda Siderit s.r.l di Zola Predosa (BO), tutto il personale operativo presente nel laboratorio metallurgico e nei reparti produttivi, in particolare il responsabile del progetto di

ricerca Sig. Paolo Porcu, per aver reso possibili le sperimentazioni oggetto di questo lavoro.

BIBLIOGRAFIA

- 1] D. GHIGLIONE et al., "Pratique des traitements thermo-chimiques - Nitruration, nitrocarburation et dérivés", Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux Métalliques M 1 doc.227 (1996)
- 2] P.SCHAAF, "Laser nitriding of metals", Progress in material science 47 (2002) p.1-161
- 3] E. LEHRER, "Über das Eisen Wasserstoff-Ammoniak", Gleichgewicht Z. Elektrochemie 36-6 (1930) p.382-392
- 4] A. BURDESE, "Metallurgia e tecnologia dei materiali metallici", UTET, Torino (1992), p.424
- 5] T. BELL, ASM Handbook vol.4, ed. ASM, Metals Park, Ohio (1991), p.387
- 6] C. CIBALDI, "I criteri di scelta e di trattamento degli acciai da costruzione e da utensili", AQM, Brescia (2006), p.503
- 7] J.D. FAST, "Interactions of metals and gases", Kinetics and Mechanisms 2, Macmillan Press. LTD., London (1971)
- 8] M. JKORWIN and A. MANCUSO, "La nitrurazione controllata in gas", Rivista di meccanica (II) 9 (1987) p.180
- 9] W. LERCHE, Freiburger Forschungshefte 185 (1976) p.1
- 10] M. ROSSO et al., "Innovative nitriding treatment applied to PM steels", Proc. 11th Congr. of the Int. Fed. for Heat Treat. and Surf. Eng. and 4th ASM Heat Treat. and Surf. Eng. Conf. in Europe, ed. AIM, Milano, (1998), p.403-412
- 11] B. PRENOSIL, Härterei Technische Mitteilungen 20 (1965) p.41-49
- 12] H. J. ECKSTEIN and W. LERCHE, Neue Hütte 14 (1968) p.210-215
- 13] J. SLYCKE and L. SPROGE, "Kinetics of the Gaseous Nitrocarburing Process", Surface Engineering 5-2 (1989) p.125-140
- 14] F. CAVALLERI et al., La Metallurgia Italiana 82 (1990) p.599-604
- 15] S. FOISSEY et al., Proc. "11th congr. of the IFHT and 4th ASM conf. in Europe, Firenze, 19-21 October (1998), ed. AIM, Milano, p.291-300
- 16] F.M. MONTEVECCHI, "Evoluzione dei criteri di regolazione e controllo dei processi di nitrurazione degli acciai", La Metallurgia Italiana 82-6 (1990) p.605-614
- 17] P. SCHAAF and F. LANDRY, "Mössbauer Investigation of Nitriding Process - Gas Nitriding and Laser Nitriding", MSMS (1998)
- 18] J. KAZIOR et al., "Thermochemical Treatment of Fe-Cr-Mo alloys", Surface and Coatings Technology 151-152 (2002) p.333-337
- 19] H. J. GRABKE et al., "Nitridation in NH₃-H₂O Mixtures", Materials and Corrosion 54-11 (2003) p.895-901
- 20] H. J. GRABKE, "A case of Nitridation, Carburization and Oxidation on a Stainless Steel", Materials and Corrosion 55-6 (2005) p.384-388
- 21] A. TIKHONOV, "Methods of Acceleration of Saturation Processes During Carbonitriding Treatment", La Metallurgia Italiana 4 (2005) p.33-37
- 22] H.J. SPIES et al., "Influence of Oxygen Additions during Gas Nitriding on the Structure of the Nitride Layers", Materialwissenschaft und Werkstofftechnik Iss. 10-29 (1998) p.588-594
- 23] A. BRAMLEY et al., "The Diffusion of Non-Metallic Elements in Iron and Steel", Transactions of the Faraday Society 5-31 (Maggio 1935) p.707-734
- 24] P. HAYES and P. GRIEVESON, "The effect of phosphorus and oxygen on the nitriding of α -Fe", Acta Metallurgica 23 8 (1975)
- 25] J.P. PEYRE et al., "Nitruration par le procédé Alnat N, caractéristiques du procédé, structure des couches réalisées", Traitement Thermique n° 219, (Maggio 1988)
- 26] J.P. PEYRE et al., "Caractéristiques mécaniques des couches nitrurées par le procédé Alnat N", Traitement Thermique 227 (Aprile 1989)
- 27] Norma UNI 5478, Trattamenti termici dei materiali metallici - Nitrurazione - Terza edizione, (Settembre 1999)
- 28] Norma UNI EN ISO 6507/1, Prove di durezza Vickers - Metodo di prova, (Luglio 1999)

ABSTRACT

USE OF NITROGEN PROTOXIDE IN THE THERMOCHEMICAL GAS NITRIDING TREATMENT: STUDY OF PRODUCTION PROCESSES AND METALLURGICAL CHARACTERISATION

Keywords: nitrogen protoxide, surface hardening, metallography, gas nitriding

The gas nitriding treatment is usually carried out in an anhydrous ammonia environment inside retort furnaces at 500-550°C. The process times are variable according to the desirable depth of surface hardening, but in general are very time consuming. This scenario motivated this research work, in particular studying the possibility to increase the industrial process rate. Many mechanical components in structural steels are subjected to this treatment in order to obtain an high surface hardening. The surface hardening is due to the deposition of ϵ iron nitrides directly on the metal surface and to the precipitation of γ iron nitrides on the substrate. The research for new efficient and industrially applicable solutions led to use an additional gas in the process. In the present research the effect of the introduction of nitrogen protoxide within the anhydrous ammonia in the process environment has been tested. Tests have been performed inside of the Siderit s.r.l. establishments in Zola Predosa (Bologna-Italy). Initially, the standard nitriding

processes in the anhydrous ammonia environment have been studied, introducing samples in 42CrMo4 steel within the production materials inside of the retort furnaces. The cycles able to guarantee surface hardening of 0.3 and 0.4 millimeter depths - namely NT3 and NT4 respectively - have been taken into account. Subsequently, the same samples have been realised introducing the protoxide of nitrogen as a processing gas and evaluating its quantity respect to ammonia, step by step. The mechanical and metallurgical characterisations of the standard processes and of the ones with the use of N₂O within the nitriding environment have been performed; Vickers hardness tests on the samples' treated surfaces and also Vickers micro hardness profiles on the treated thicknesses have been carried out. Moreover, the quality of the nitriding layers, obtained by the different processing parameters, have been evaluated through a careful metallographic analysis. The use of nitrogen protoxide can improve the kinetic of the process, which leads to a reduction of the process times respect to the standard processes of about 20-30%. Despite that, the mechanical and metallurgical characteristics of the samples treated with the additional N₂O gas are comparable with the ones treated by means of the traditional thermochemical process. This way, the use of nitrogen protoxide could be of great importance in industrial nitriding processes. Pros and contras in terms of feasibility and cost are discussed on the basis of qualitative comparisons with currently applied industrial processes.