

LA COLTRE BIANCA NEGLI STRATI NITRURATI IN ACCIAI A VARIO CONTENUTO DI CARBONIO

I. Calliari, M. Dabalà, G. Rebuffi, E. Ramous, E. Gianotti

Sono state esaminate la microstruttura e le caratteristiche della coltre bianca prodotta dal trattamento di nitrurazione dura su acciai a vario contenuto di carbonio, da 0,03 a 0,8%, mediante microscopia ottica e SEM e misure di durezza.

I risultati mettono in evidenza che a basso carbonio la coltre bianca è costituita principalmente da azoturo ϵ , al quale può essere associata una notevole porosità, mentre con carbonio più elevato la coltre bianca è formata generalmente da una successione di strati di carboazoturo ϵ con inserito uno strato di azoturo γ' , con minore porosità.

PAROLE CHIAVE: nitrurazione, coltre bianca, nitruri

INTRODUZIONE

I trattamenti di nitrurazione e carbonitrurazione producono sulla superficie dei pezzi di acciaio un doppio strato costituito dalla cosiddetta "coltre bianca", costituita da azoturi e carboazoturi e da una zona sottostante con struttura e composizione modificata dall'arricchimento in azoto per diffusione. Pur essendo la nitrurazione un trattamento applicato su scala industriale da alcuni decenni, gli studi sulla costituzione degli strati superficiali ottenuti nelle varie condizioni di trattamento sono abbastanza recenti (1-8) e sono stati maggiormente dedicati alla carbonitrurazione (2,6).

È anche ben noto che la composizione e la costituzione dello strato di composti dipende oltre che dalle condizioni di trattamento, anche dalla composizione e microstruttura dell'acciaio base (9). L'aspetto più interessante dal punto di vista applicativo è che queste differenze di costituzione dello stato di composti comportano anche differenti proprietà e comportamento tecnologico: al variare della costituzione, anche a parità di condizioni di trattamento, variano lo spessore, la durezza, la porosità e quindi la resistenza all'usura, alla corrosione, ecc. dello strato superficiale ottenuto per nitrurazione. In effetti, non è proprio corretto, o per lo meno è un po' semplicistico ritenere che

la "coltre bianca" sia esattamente la stessa in qualunque tipo di acciaio sottoposto a nitrurazione.

Nitrurazione del ferro

L'adsorbimento dell'azoto sulla superficie dell'acciaio può portare alla formazione di due azoturi di ferro: l'azoturo γ' -Fe₄N tetragonale e l'azoturo ϵ -Fe₂N esagonale e cioè con un reticolo analogo a quello del carburo ϵ . I due azoturi differiscono, oltre che per il rapporto Fe/N anche per la diversa capacità di sciogliere il carbonio, che è solubile solo fino allo 0,2% nel γ' , mentre può arrivare al 3% nell' ϵ .

Sul ferro puro (o sul ferro Armco), l'azoturo ϵ si può formare solo se il potenziale nitrurante dell'atmosfera di trattamento supera un certo valore critico. Nella pratica però la formazione degli azoturi non avviene in condizioni di equilibrio: la concentrazione di azoto adsorbito aumenta gradatamente e quindi inizialmente si forma sempre l'azoturo γ' e solo dopo un certo tempo, l'azoturo ϵ sopra lo strato superficiale di γ' , se il potenziale nitrurante è superiore al livello critico. In queste condizioni l' ϵ si comincia a formare dopo tempi di trattamento sempre più brevi, con l'aumentare del potenziale nitrurante dell'atmosfera di trattamento. In conclusione, a regime, sul ferro puro (o ferro Armco, o sulla ferrite) la coltre bianca è formata da uno strato più esterno di ϵ che si accresce sopra uno strato più interno di γ' , interposto fra lo strato esterno di ϵ e la zona di diffusione, costituita dall'acciaio del substrato che progressivamente si sta arricchendo in azoto per diffusione. Dopo che sulla superficie del pezzo si è completata la formazione del primo strato di azoturi, l'arricchimento in azoto del substrato per diffusione non è più condizionato

I. Calliari, M. Dabalà, G. Rebuffi, E. Ramous
Università di Padova
E. Gianotti

Trattamenti Termici Ferioli e Gianotti Spa, Rivoli

Acciaio	% C	Durezza RHC dopo tempra e rinvenimento a 500°C	Durezza V 1 dopo nitrurazione	Durezza V 0,1 dopo nitrurazione	Spessore indicativo coltre bianca [µm]
	0,029		269	542	20
C20	0,187	15	389	606	18
C45	0,466	30	426	514	16
C80	0,801	38	686	681	20
42CrMo4	0,457	38	742	724	30

▲
Tab. 1

Caratteristiche degli acciai e degli strati nitrurati.

Steel treated and thickness and hardness of nitrated layers.

dall'atmosfera nitrurante, ma dalla diffusione dell'azoto nello strato di azoturi. La velocità di diffusione dell'azoto è molto più bassa nello strato di γ' , perché alla temperatura di trattamento il coefficiente di diffusione dell'azoto nell' ϵ è circa dodici volte più elevato che nel γ' . Ciò favorisce anche l'accrescimento dello spessore dello strato superficiale di ϵ , che generalmente è maggiore di quello del γ' sottostante.

Però, dopo un certo tempo (di solito alcune ore) di trattamento, quando lo strato di ϵ ha raggiunto un certo spessore, dapprima lungo i bordi grano, ma poi anche all'interno, nello strato di ϵ comincia a formarsi una certa porosità, dovuta allo sviluppo di azoto gassoso. Questo si forma all'interno dello strato di ϵ perché, alla temperatura di trattamento l'azoto è in equilibrio con una pressione parziale di azoto dell'ordine di 10^{10} - 10^{11} Pa, che è mantenuta dall'atmosfera di nitrurazione ovviamente solo alla superficie del pezzo trattato, dove infatti gli azoturi si formano e sono stabili. Invece all'interno dello strato questa situazione imposta dal fattore esterno che è l'atmosfera nitrurante, non sussiste più, ed essendo la temperatura già abbastanza elevata, l'azoto si decompone parzialmente liberando azoto gassoso. La formazione della porosità naturalmente rende più debole e friabile lo strato di azoturi, però consente anche che l'atmosfera nitrurante penetri più all'interno dello strato non più compatto: ciò favorisce l'arricchimento in azoto e fa aumentare la velocità di nitrurazione.

In conclusione, la nitrurazione del ferro con elevati potenziali nitruranti e tempi di trattamento prolungati, porta alla formazione di una coltre bianca costituita da un doppio strato di azoturo ϵ più all'esterno sovrapposto ad uno strato più sottile di azoturo γ' , che a sua volta è sovrapposto alla zona arricchita in azoto per diffusione. Lo strato di azoturi ha una durezza elevata, ma inevitabilmente è poroso.

Nitrurazione degli acciai

Il meccanismo di formazione della coltre bianca negli acciai è invece ben diverso da quello per il ferro, appena descritto, data la diversa microstruttura degli acciai, che notoriamente è costituita da un insieme di cristalli di ferrite e di carburo di ferro: la cementite.

Naturalmente l'interazione fra i cristalli di ferrite e l'azoto adsorbito durante la nitrurazione porta alla formazione dell'azoturo γ' , come già visto per la nitrurazione del ferro.

Nel caso degli acciai però a questo si aggiunge la particolare interazione fra l'azoto e la cementite, che provoca

la trasformazione della cementite nel carbonitruro ϵ (10). Questa trasformazione è facilitata dal fatto che esistono sia l'azoturo che il carburo di ferro di tipo ϵ , che hanno la medesima struttura e dalle correlazioni di orientazione fra i cristalli di cementite e quelli di carburo-azoturo ϵ . Questa agevole trasformazione della cementite nel carboazoturo ϵ durante la nitrurazione degli acciai, abbassa i tempi di formazione del carboazoturo, rispetto ai tempi di formazione del corrispondente nitruro ϵ durante la nitrurazione del ferro. In pratica, nelle condizioni dei processi di nitrurazione industriali, già dopo alcuni minuti di trattamento, la crescita della coltre bianca si sviluppa con formazione contemporanea di azoturo γ' , dalle zone ferritiche, e di carboazoturo ϵ da quelle perlitiche. Di conseguenza viene ad essere diversa anche la costituzione della coltre bianca che si forma nella nitrurazione degli acciai che, a regime, è formata da uno strato superficiale di carboazoturo ϵ ricco in azoto, da uno strato intermedio di azoturo γ' , seguito da uno strato di carboazoturo ϵ ricco in carbonio, che è lo strato più interno, a contatto con la zona di diffusione.

Questo diverso meccanismo di formazione, oltre a produrre una coltre bianca con una struttura sostanzialmente diversa da quella che si forma durante la nitrurazione del ferro, ha anche altre conseguenze importanti dal punto di vista applicativo. Anzitutto l'agevole trasformazione della cementite in carboazoturo fornisce un'ulteriore possibilità di adsorbimento dell'azoto sulla superficie del pezzo trattato: si ha così un incremento della velocità di nitrurazione. Si ottiene inoltre una coltre bianca generalmente con minore porosità (che diminuisce con l'aumentare del contenuto di carbonio dell'acciaio del substrato) e che di solito è concentrata nella zona centrale, dove prevale l'azoturo γ' .

Il meccanismo di formazione e la costituzione della coltre bianca appena descritto corrisponde, sommariamente, alla situazione che si viene ad avere nella nitrurazione degli acciai al carbonio. La presenza di elementi in lega, e soprattutto del cromo che, com'è noto, forma carburi e azoturi più stabili di quelli del ferro, con gli azoturi di cromo che sono più stabili dei carburi, modifica e complica ulteriormente la formazione e la costituzione della coltre bianca. Mentre è disponibile una descrizione adeguata dell'influenza del cromo sulle trasformazioni che avvengono nella zona di diffusione, non è possibile dare una semplice e completa descrizione dell'influenza del cromo sulla formazione e costituzione della coltre bianca, che però è certamente importante. Ad esempio, in presenza di cromo lo strato di composti è costituito in prevalenza di carboazoturi del tipo ϵ , mentre è più limitata, e talvolta esclusa, la presenza dell'azoturo γ' (6).

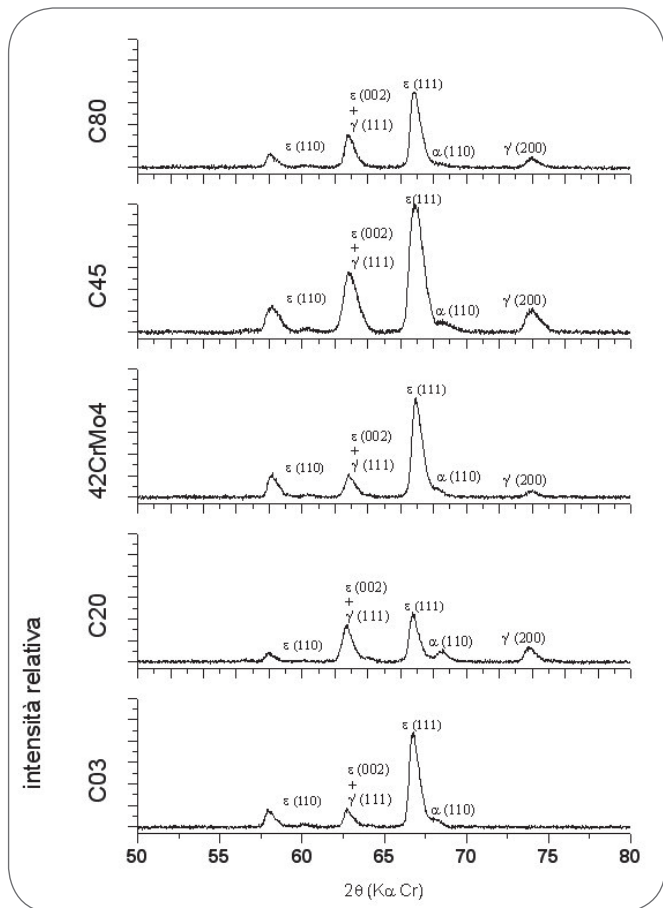


Fig. 1

Diffratogrammi relativi alla superficie dei campioni nitrurati.

X-ray diffraction spectra of nitrated surfaces.

PROCEDURE SPERIMENTALI

Per evidenziare l'influenza del contenuto di carbonio dell'acciaio sulla costituzione della coltre bianca, sono stati utilizzati gli acciai elencati nella Tab. 1. Tutti i campioni sono stati preventivamente bonificati, con tempra e successivo rinvenimento a 500°C. Dopo la bonifica dalla superficie è stato asportato uno strato di circa 0,5 mm per eliminare eventuali strati decarburati. I vari campioni sono stati sottoposti allo stesso trattamento di nitrurazione dura, secondo il seguente ciclo: caricamento nel contenitore a tenuta, riscaldamento fino a 450°C in aria, salita fino a 510°C in azoto, introduzione di ammoniaca con un flusso adatto ad ottenere una dissociazione del 20-25%, permanenza per 72 ore, raffreddamento finale in azoto.

I campioni nitrurati sono stati esaminati mediante diffrazione X, radiazione CrK α , microscopia ottica, SEM e microdurezza. Prima della preparazione per la metallografia, le superfici sono state ricoperte con un deposito elettrolitico di nichel.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Le microstrutture delle coltri bianche sono state esaminate mediante microscopia ottica e SEM. Gli azoturi e carbo-

zoturi presenti sono stati individuati con la diffrazione X.

Diffrazione X

Nella Fig. 1 sono riportati, limitatamente alla parte più interessante, i diffrattogrammi ottenuti direttamente sulla superficie dei campioni nitrurati, che consentono di individuare i tipi di composti presenti. Trattandosi di esami superficiali, appaiono più evidenti gli azoturi presenti proprio negli strati più esterni, mentre appaiono con riflessioni di minore entità quelli degli strati più interni, che, però possono essere meglio individuati eseguendo analoghi esami dopo asportazione degli strati più superficiali mediante leggera abrasione.

Confrontando i risultati ottenuti sui diversi acciai si può notare che:

- sul ferro con basso contenuto di carbonio la coltre bianca è costituita quasi completamente da uno strato superficiale di azoturo ϵ ; è appena rilevabile lo strato più interno di azoturo γ' ;

- negli acciai è ben evidente la più complessa costituzione della coltre bianca, nella quale sono sempre presenti gli azoturi sia di tipo γ' che di tipo ϵ ;

- con l'aumentare del contenuto di carbonio aumenta come quantità, cioè come spessore, lo strato superficiale dell'azoturo tipo ϵ ;

- ugualmente, con l'aumentare del contenuto di carbonio, la posizione angolare del riflesso principale dell'azoturo ϵ si sposta leggermente verso angoli maggiori. Ciò è indice del progressivo arricchimento in carbonio dell'azoturo, che provoca una progressiva diminuzione delle sue dimensioni reticolari. Con l'aumentare del contenuto di carbonio dell'acciaio base, l'azoturo ϵ che si forma durante la nitrurazione, diventa sempre più un carboazoturo, che deriva dall'interazione dall'azoto con la cementite preesistente.

Microstrutture

Le microstrutture degli strati di composti ottenuti sui vari acciai sono riportate nelle Fig. 2-11. Da esse si nota: l'evidente differenza della microstruttura del campione a basso carbonio (C03), rispetto a quelle di tutti gli altri. È evidente lo strato superficiale di grosso spessore di azoturo ϵ , co-

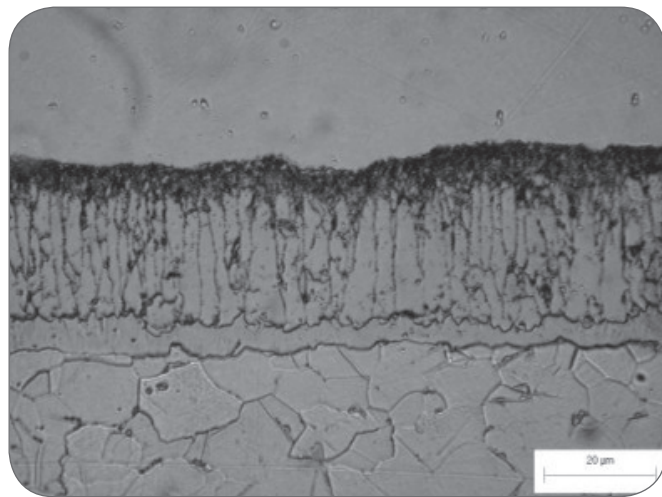


Fig. 2

C03, OM, Nital 3.
C03, OM, Nital 3.

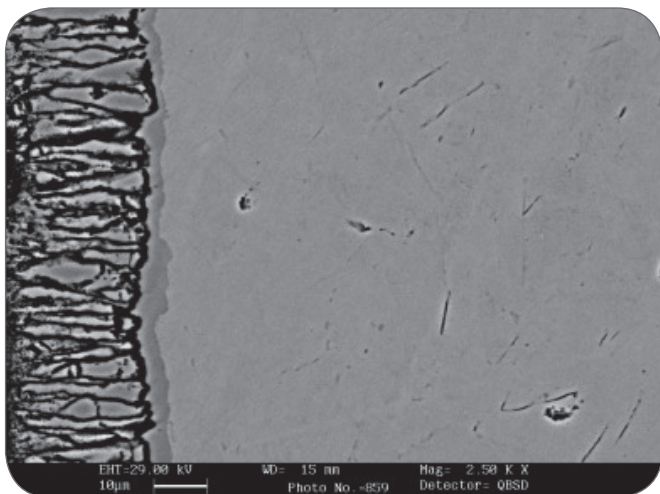


Fig. 3

CO3, SEM-elettroni retrodiffusi.
CO3, SEM-backscattered electron image.

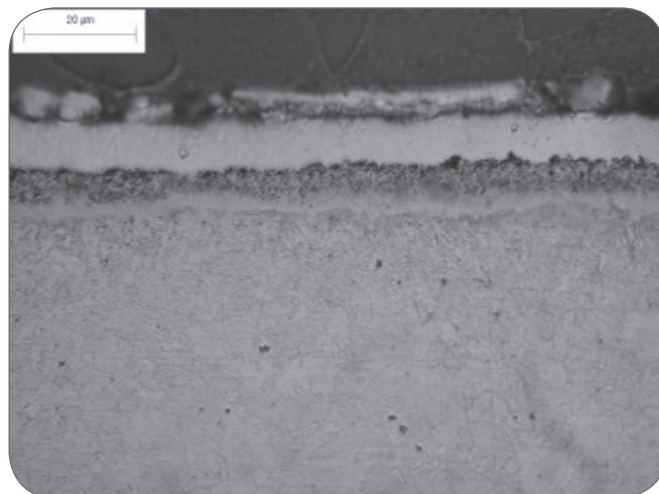


Fig. 4

C20, OM, Nital 3.
C20, OM, Nital 3.

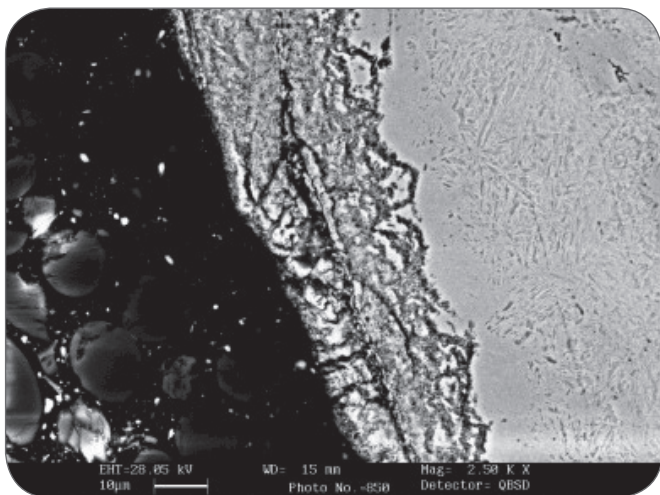


Fig. 5

C20, SEM elettroni retrodiffusi.
C20, SEM-backscattered electron image.

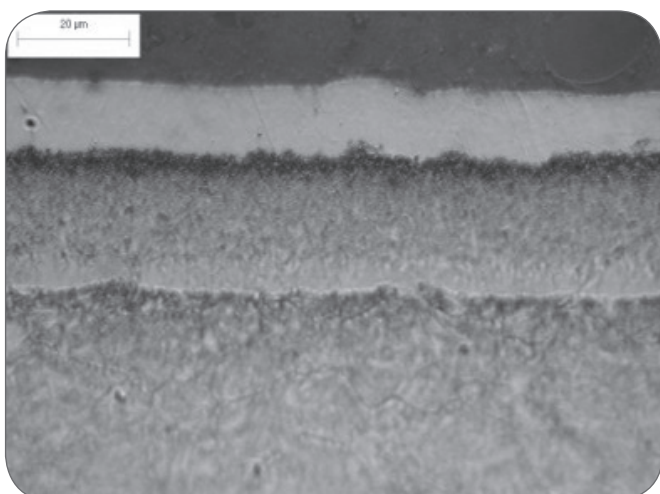


Fig. 6

42CrMo4, OM, Nital 3.
42CrMo4, OM, Nital 3.

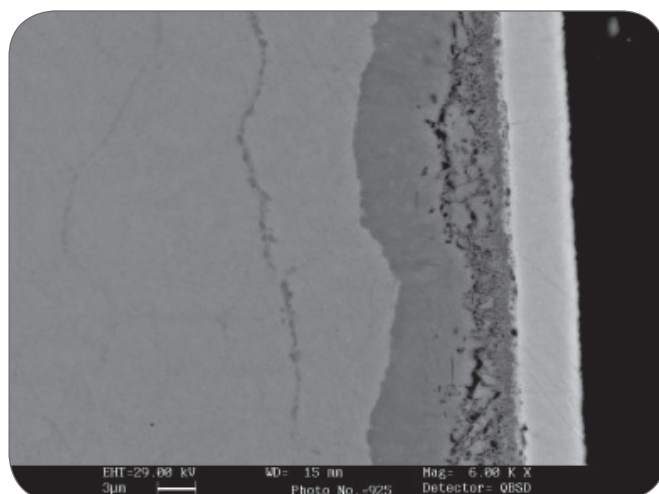


Fig. 7

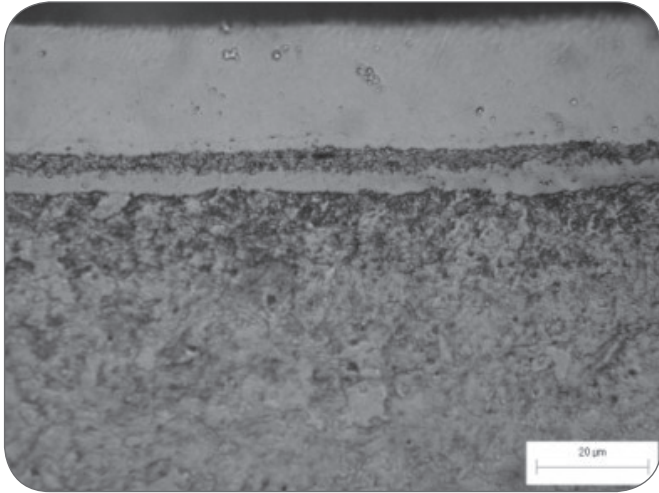
42CrMo4 SEM elettroni retrodiffusi.
42CrMo4, SEM-backscattered electron image.

stituito da grossi grani colonnari, con notevole porosità meglio visibile nelle micrografie al SEM. Lo strato di γ' è limitato alla sottile striscia interna, a contatto con i grossi grani ferritici del substrato;

- in tutti gli altri campioni la coltre bianca si presenta costituita dalla sovrapposizione di tre strati $\epsilon-\gamma-\epsilon$, quest'ultimo adiacente alla zona di diffusione: da quest'ultimo strato partono ramificazioni di azoturi che si insinuano lungo i bordi dei grani ferritici della sottostante zona di diffusione;

- però, pur avendo lo stesso tipo di costituzione a strati sovrapposti, le coltri bianche formate sui diversi acciai presentano caratteristiche abbastanza differenti come spessore complessivo, spessore degli strati, porosità, ecc.

- in generale, lo spessore della coltre bianca aumenta con l'aumentare del contenuto di carbonio: è però nettamente superiore nell'acciaio legato. Si è notato anche che lo spessore totale differisce, nello stesso campione, sulle superfici ricavate sul lungo e sul traverso del semilavorato originario;

▲
Fig. 8**C45, OM, Nital 3.**

C45, OM, Nital 3.

- lo spessore dello strato intermedio di azoturo γ' appare praticamente uguale in tutti i campioni: lo spessore complessivo della coltre bianca aumenta soprattutto perché, con l'aumentare del carbonio, aumenta lo spessore degli strati di ϵ ;

- la porosità è appena visibile e comunque limitata fino a circa 0,4% di carbonio. È invece ben evidente nella coltre bianca dell'acciaio C80 ed è concentrata soprattutto tra lo strato di γ' e quello di ϵ più interno, cioè a contatto con la zona di diffusione.

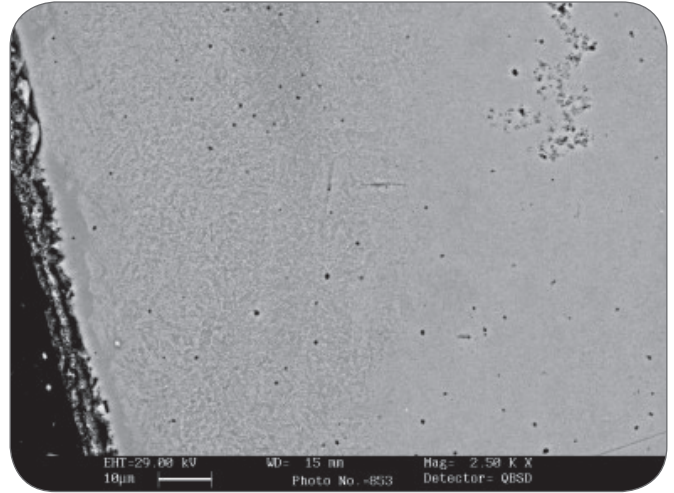
CONCLUSIONI

Dai risultati ottenuti si può concludere che:

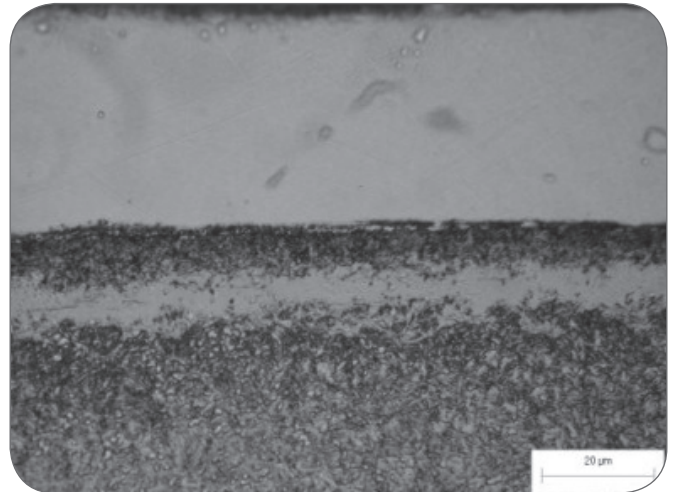
- La costituzione e le caratteristiche della coltre bianca, a parità di condizioni di trattamento, dipendono fortemente dal contenuto di carbonio dell'acciaio base;
- Con carbonio inferiore allo 0,1-0,2%, la coltre bianca è costituita in prevalenza da uno strato superficiale di azoturo ϵ , a cristalli colonnari, al quale è associata una notevole porosità;
- Con carbonio da 0,2% e oltre, la coltre bianca è costituita da un doppio strato di azoturo/carboazoturo ϵ con interposto uno strato di azoturo γ , con porosità nettamente inferiore, almeno per contenuti intermedi di carbonio;
- Nell'acciaio basso legato da bonifica, la coltre bianca ha analoga costituzione, ma con spessori superiori;
- Negli acciai non legati la costituzione della coltre bianca è ben correlabile con i meccanismi di formazione proposti, che restano invece da approfondire per il caso degli acciai legati con presenza di cromo.

BIBLIOGRAFIA

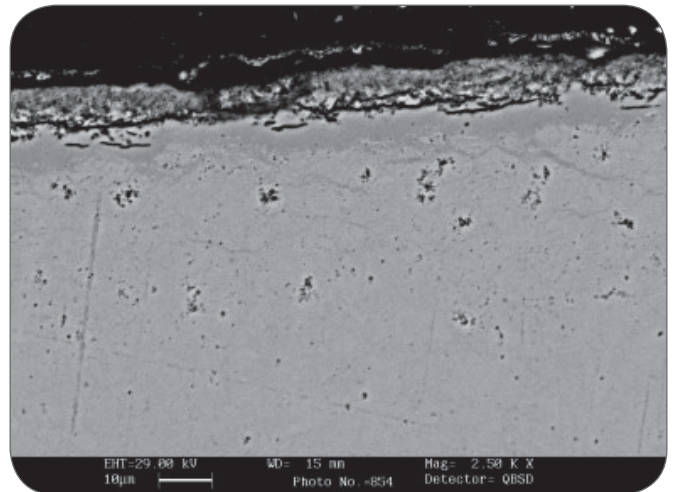
- [1] H.F.C. Rozendal, P.F. Colijn and A.J. Mittemeijer, Surf. Eng., vol.1, 1985, p. 30-42.
- [2] M.A.J. Somers and A.J. Mittemeijer, Surf. Eng., vol.3, 1987, 123-137.
- [3] E.J. Mittemeijer and M.A.J. Somers, Surf. Eng., vol 13, 1997, p 483-497.
- [4] R.S.E. Schneider, H. Hiebler, J. Mat. Sci., vol 33, 1998, p 1737-1744.

▲
Fig. 9**C45, SEM elettroni retrodiffusi.**

C45, SEM-backscattered electron image.

▲
Fig. 10**C80, OM Nital 3.**

C80, OM, Nital 3.

▲
Fig. 11**C80, SEM-elettroni retrodiffusi.**

C80, SEM backscattered electron image.

- [5] B.M. Korevaar, S. Coorens, Y. Fu, J. Sietsma, S. van der Zwaag, *Mat. Sci. Techn.*, vol 7, 2001, p. 54-62.
[6] J. Ratajski, J. Tacikowski, M.A.J. Somers, *Surf. Eng.*, vol 19, 2003, p. 285-291.
[7] P. Egert, A.M. Maliska, H.R.T. Silva, C.V. Speller, *Surf. Coat. Techn.*, vol 221, 1999, p. 33-38.

- [8] P.C. Van Wiggeren, H.C.F. Rozendaal, E.J. Mittemeijer, *J. Mat. Sci.*, vol 20, 1985, p. 4561-4582.
[9] I. Calliari, M. Dabalà, E. Ramous, M. Zanesco e E. Gianotti, *Met. Ital.*, vol. 98, 2006, (7-8), p. 15-19
[10] E.J. Mittemeijer, W.T.M. Straver, P.F. Colijn, P.J. van der Schaaf and J.A. van der Hoeven, *Scri. Met.*, vol. 14, 1980, p. 1189-1192.

ABSTRACT

THE WHITE LAYER IN SURFACE NITRIDED STEELS OF DIFFERENT CARBON CONTENT

Keywords: nitriding, compound layer, nitrides morphology

Nitriding and carbonitriding treatments generate on the surface of the steel workpieces a combined double layer with an external compound layer of nitrides and carbonitrides and an inner layer with the microstructure of the base steel modified by nitrogen enrichment by diffusion. The composition and constitution of the compound layer depend both on the treatment conditions and on the composition and microstructure of the base material. Of course, to different constitution correspond also differences in properties and technological behaviour: hardness, porosity, wear and corrosion resistance, etc.

In the paper the compound layers obtained by the same "hard nitriding" treatment on steels of different carbon content have been examined.

The interaction of nitrogen with the steel surface can produce two different nitrides: the γ' -Fe₄N and the ϵ -Fe₂N. Only the latter can dissolve significant amount of carbon, up to about 3%. The nitriding of pure iron (or ferrite) usually produce at first the γ' -nitride, and subsequently the ϵ , superimposed to the first γ' layer. But the progressive growth of the ϵ layer generate some porosity, coming from the partial decomposition in the inner zone of the layer of this nitride, not more in equilibrium with the external nitriding atmosphere. Therefore the nitriding compound layer on ferrite, or

pure iron, is a double layer, with a thick external layer of ϵ nitride over an inner layer of γ' -nitride.

The nitriding mechanism of the steels is more complex because, as contemporary to the previously described phenomena, also occur the interaction of the nitrogen with the cementite, the iron carbide, which produce the ϵ -carbonitride. Therefore the compound layer assume a more complex constitution: a nitrogen rich ϵ -carbonitride as surface layer, an intermediate γ' layer, and a inner, carbon rich, carbonitride layer.

The compound layer obtained on steel samples shown in Table 1 have been examined by usual metallographic techniques (OM and SEM, backscattered electron images), X-ray diffraction and hardness measurements. In the same Table 1 hardness and thickness of compound layer obtained are also reported. XRD results in Fig. 1, enlighten the different constitution of surface compound layers obtained on various steels: the different ratios between the ϵ and γ' nitrides and the progressive formation of carbonitrides, increasing the carbon content of the treated steel.

The microstructures of the compound layers are reported in the Fig. 2-11. The double layer ϵ and γ' are evident in steels at lower carbon content and the triple layer ϵ - γ' - ϵ in other steels at higher carbon. The thickness values (table 1) are very similar, but higher in the alloyed steel. The surface hardness increase with the carbon content, but the hardness of the compound layer is not too much different, with a little increase with the carbon content. The porosity appear rather limited in steels up to 0.4 % of carbon, but more evident at higher carbon.