

**VALUTAZIONE DELLA RESISTENZA ALLA FRATTURA DI STRATI NITRURATI
MEDIANTE PROVE DI INDENTAZIONE VICKERS**

M. Boniardi, M. Balbi

DIPARTIMENTO DI MECCANICA, POLITECNICO DI MILANO
P.zza L. da Vinci 32, 20133 MILANO

Sommario

Il presente lavoro descrive l'attività sperimentale di indagine microstrutturale e meccanica eseguita su due acciai speciali da nitrurazione (UNI 31CrMo12 e UNI 41CrAlMo7) sottoposti a trattamenti di nitrurazione gassosa e nitrurazione ionica di corrente impiego industriale. Gli strati nitrurati sono stati caratterizzati in modo tradizionale mediante profili di microdurezza Vickers, esami metallografici e determinazione delle fasi e della composizione chimica.

Sono state inoltre eseguite prove non tradizionali di resistenza alla frattura applicando la metodologia proposta da Palmqvist e successivamente rielaborata da altri autori per la misura della resistenza a frattura di materiali fragili. I risultati ottenuti con questa metodologia permettono di ricavare un parametro meccanico atto a differenziare tra loro stati nitrurati che altrimenti mostrerebbero analoghe caratteristiche di durezza superficiale e/o profondità di penetrazione.

Viene quindi discussa la messa a punto ed i relativi margini di errore di una possibile metodologia di prova atta a determinare la resistenza a frattura degli strati nitrurati.

Parole chiave: Resistenza a frattura, Nitrurazione gassosa, Nitrurazione ionica, Strati superficiali

Introduzione

La caratterizzazione meccanica degli strati nitrurati viene usualmente effettuata mediante la determinazione del profilo di microdurezza Vickers e, come conseguenza, della durezza massima e della profondità di penetrazione del trattamento di nitrurazione.

Tali parametri non sempre permettono però di correlare le reali prestazioni in esercizio dei componenti così trattati: risulta infatti che a pari valori di durezza massima e/o profondità di penetrazione si manifestino comportamenti meccanici/metallurgici (resistenza ad usura, fatica, fragilità, ecc.) assai dissimili fra loro.

Le differenze di comportamento possono per altro essere spiegate sulla base di differenti composizioni chimiche ed aspetti morfologici degli strati nitrurati nonché in relazione alla differente tipologia delle fasi presenti nello strato stesso [1, 2]. Per evidenziare tali differenze è necessario però ricorrere a sofisticate attrezzature (raggi X, microscopia elettronica, microanalisi, ecc.) che spesso, oltre ad una non sempre agevole reperibilità, hanno anche un elevato costo di utilizzo.

Muovendosi quindi nell'ottica di mettere a punto una metodologia di prova che garantisca le seguenti caratteristiche:

- individuazione di un parametro meccanico di natura quantitativa atto a classificare i differenti trattamenti superficiali;
- facilità di esecuzione della prova e riproducibilità dei risultati;
- costi contenuti;

si è pensato di applicare agli strati nitrurati la metodologia proposta originariamente da

Palmqvist [3], e successivamente rielaborata da altri autori [4], per la misura della resistenza a frattura di materiali fragili quali materiali vetrosi, ceramici e “cermets”.

Tale metodologia sperimentale permette di determinare la resistenza a frattura dei materiali fragili misurando la lunghezza delle cricche radiali che si originano in corrispondenza dei vertici delle impronte di durezza Vickers eseguite sulla superficie dei campioni (vedi fig. 1).

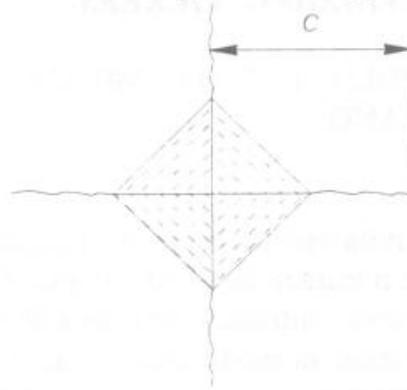


Figura 1: Morfologia delle cricche radiali rilevabili sugli strati nitrurati dopo prova di indentazione Vickers.

La resistenza a frattura secondo Palmqvist (W) è infatti definita dal rapporto:

$$W = P/\Sigma L$$

dove P è il carico applicato al penetratore e ΣL è la somma della lunghezza delle quattro cricche formatesi ai vertici dell'impronta. Eseguendo quindi una serie di impronte Vickers con differenti carichi applicati al penetratore è possibile determinare, per ciascuna tipologia di materiale o (come in questo caso) per ciascuna tipologia di trattamento di nitrurazione, un diagramma simile a quello rappresentato in figura 2.

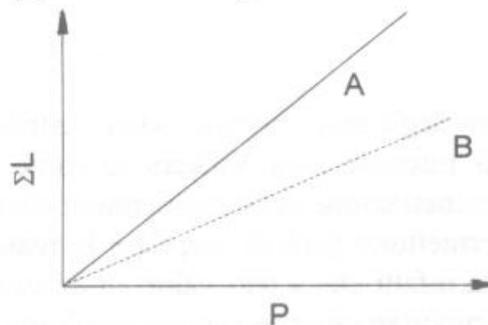


Figura 2: Esempificazione della correlazione $P-\Sigma L$ per due materiali con differente resistenza alla frattura (metodo di Palmqvist).

Risulta evidente che la curva $P-\Sigma L$ indicata con la lettera B evidenzia una resistenza a frattura (nell'accezione proposta da Palmqvist) superiore a quella della curva indicata con la lettera A: a pari carico P applicato, infatti, le cricche misurate nel caso A hanno una lunghezza superiore rispetto a quelle misurate nel caso B.

L'applicazione di questo tipo di prova e l'elaborazione di equazioni sempre più sofisticate per la determinazione del parametro K_{IC} [4], si sono rapidamente diffuse nell'ambito dello studio dei materiali fragili (ceramici, vetro-ceramici, “cermets”) anche a motivo di una serie di aspetti particolarmente vantaggiosi dal punto di vista sperimentale. Tra gli aspetti positivi si possono annoverare i seguenti:

- la prova può essere eseguita su un campione di piccole dimensioni con almeno due superfici piane tra di loro parallele;

- la prova di durezza Vickers, e la relativa attrezzatura, è una metodologia ampiamente consolidata per la determinazione della durezza dei materiali ed è quindi di facile reperibilità in moltissimi laboratori;
- la lunghezza delle cricche è misurabile direttamente mediante un normale microscopio metallografico;
- la prova, nel suo complesso, è semplice e ha un costo irrisorio, in particolare se paragonato con altre metodologie.

Tuttavia, pur con tali innegabili vantaggi, alcune problematiche possono insorgere nell'applicazione della metodologia di Palmqvist [per una valutazione più approfondita si veda il rif. bibl. 5]:

- la lunghezza delle cricche misurate è strettamente connessa con la resistenza alla frattura ma anche con lo stato di sforzo residuo sulla superficie del materiale stesso;
- la formazione di cricche laterali (sia sub-superficiali sia di tipo circonferenziale), alterando il campo di sforzo applicato nella zona di indentazione, può dare origine ad una sottostima della lunghezza delle cricche che si originano agli apici dell'impronta Vickers (cricche radiali);
- per alcune classi di materiali si è osservata una lenta propagazione nel tempo delle cricche radiali dopo che è avvenuta la prova di indentazione;
- la morfologia della cricca radiale può essere fortemente influenzata dalla microstruttura del materiale in prossimità della zona di indentazione.

Il presente lavoro, avvalendosi anche dell'ampia sperimentazione svolta presso il nostro Dipartimento [6,7,8], riporta una serie di prove sperimentali svolte su strati nitrurati e si propone, infine, di indicare una possibile metodologia sperimentale di facile applicazione, atta a valutare la resistenza alla frattura di strati nitrurati, tenendo in considerazione le varie problematiche precedentemente esposte.

Parte sperimentale

Materiali impiegati

La sperimentazione svolta è stata effettuata su due acciai da nitrurazione, uno appartenente alla designazione UNI 41CrAlMo7 ed uno alla designazione UNI 31CrMo12.

I due acciai sono stati forniti sotto forma di barre tonde rispettivamente del diametro di 30 mm e di 35 mm. Le barre erano state ottenute per laminazione a caldo e successivamente avevano subito il trattamento termico di bonifica.

In entrambi i casi la microstruttura risultava essere uniforme ed era costituita da martensite rinvenuta avente una durezza pari a 314 ± 21 HV per l'acciaio UNI 41CrAlMo7 e 303 ± 19 HV per l'acciaio UNI 31CrMo12 (carico: 50 g; tempo di penetrazione 15 s).

Dalle barre si è quindi provveduto a ricavare, mediante troncatrice a disco, una serie di provini a forma di "disco", aventi uno spessore di circa 10 mm e diametro pari a quello delle barre. I provini ottenuti sono quindi stati sottoposti a levigatura e lucidatura meccanica mediante carte abrasive al carburo di silicio aventi differente granulometria (mesh da 180, 600 e 1000) in modo da ottenere differenti livelli di rugosità.

Trattamenti eseguiti

I provini dei due acciai oggetto della sperimentazione sono stati sottoposti ad un trattamento di nitrurazione gassosa a 530°C , in due stadi, per una durata complessiva di 30 ore o ad un trattamento di nitrurazione ionica a 530°C per 15 ore. Ulteriori dettagli sui trattamenti termochimici non vengono specificati per motivi di riservatezza industriale.

I due trattamenti di nitrurazione sono stati eseguiti su impianti di corrente impiego industriale. In entrambi i casi, comunque, il ciclo di trattamento è stato messo a punto con l'intento di

limitare la formazione dello strato dei composti dell'azoto (la cosiddetta "coltre bianca") favorendo, invece, la zona sottostante di diffusione.

Prove sperimentali

Si è quindi provveduto all'esecuzione delle seguenti prove sperimentali :

- determinazione del profilo di microdurezza Vickers lungo sezioni lappate, trasversali alla superficie soggetta al trattamento di nitrurazione (carico: 50 g; tempo di penetrazione 15 s);
- osservazioni microstrutturali al microscopio ottico a vari ingrandimenti, lungo le medesime sezioni di cui al punto precedente, dopo attacco chimico con Nital al 2%;
- valutazione delle fasi presenti negli strati superficiali nitrurati mediante diffrattometria a raggi X (radiazione: $\text{CuK}\alpha$; $\lambda=1,5405 \cdot 10^{-1}$ nm; scansione: $1^\circ/\text{min}$);
- analisi chimica degli strati superficiali nitrurati mediante spettrometro ad emissione ottica;
- determinazione della resistenza a frattura degli strati superficiali nitrurati mediante prove Vickers non-convenzionali con carichi di 1, 2, 15, 30, 45, 60, 100, 150 Kg (metodo di Palmqvist).

Risultati e discussione

In figura 3 sono riportati i profili di microdurezza dei due acciai utilizzati, sottoposti ai trattamenti di nitrurazione gassosa e nitrurazione ionica.

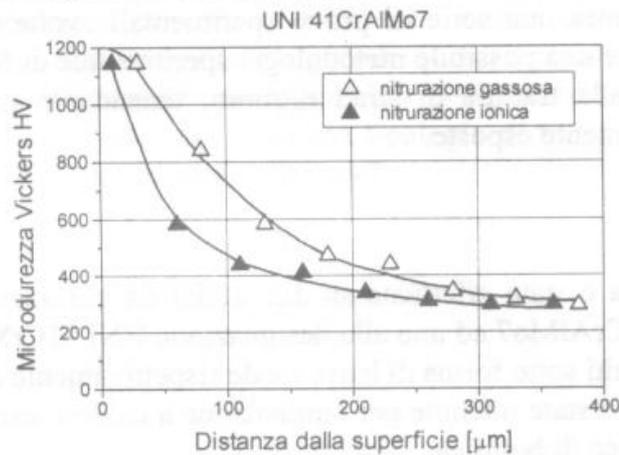


Figura 3a: Profili di microdurezza relativi all'acciaio UNI 41CrAlMo7 sottoposto a nitrurazione gassosa e nitrurazione ionica

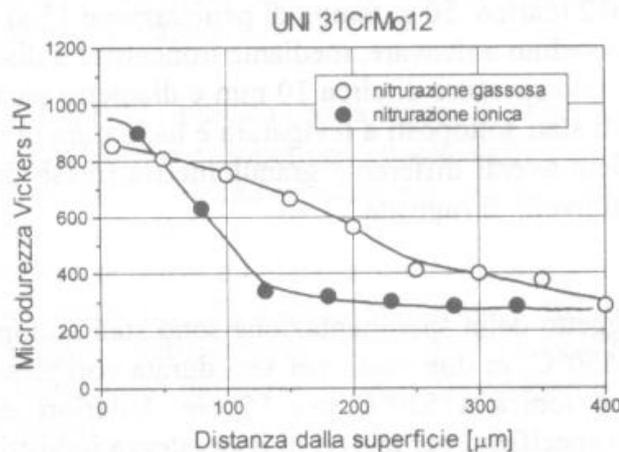


Figura 3b: Profili di microdurezza relativi all'acciaio UNI 31CrMo12 sottoposto a nitrurazione gassosa e nitrurazione ionica

In entrambi i casi, a parità di acciaio, non si osservano sostanziali differenze nella durezza massima misurata degli strati nitrurati, ottenendo valori dell'ordine dei 1100÷1150 HV per l'acciaio UNI 41CrAlMo7 ed 850÷900 HV per l'acciaio UNI 31CrMo12. Sensibile è invece la differenza, sempre a pari tipo di acciaio, tra il trattamento di nitrurazione gassosa e quello di nitrurazione ionica in termini di gradiente di durezza con la distanza dalla superficie: la nitrurazione ionica evidenzia, infatti, una diminuzione della durezza con la distanza dalla superficie più accentuata rispetto a quella della nitrurazione gassosa.

In figura 4 sono riportate le microstrutture tipiche dei due acciai sottoposti ai trattamenti di nitrurazione gassosa e ionica come osservabili al microscopio metallografico.

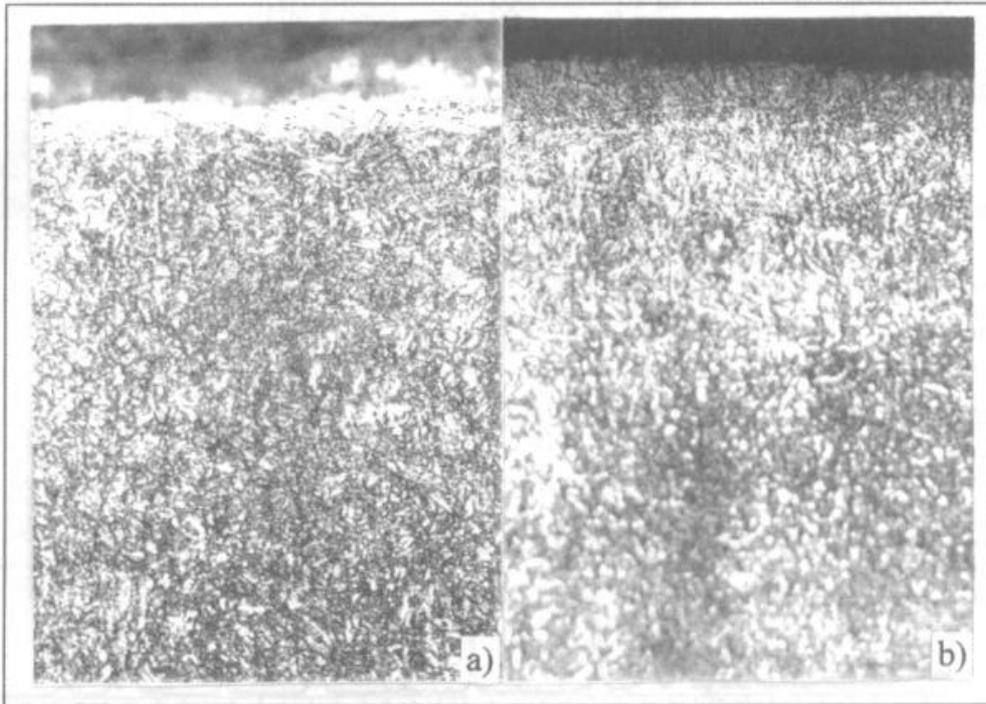


Figura 4 a,b: Morfologia degli strati superficiali relativi all'acciaio UNI 41CrAlMo7 sottoposto a nitrurazione gassosa (a) e nitrurazione ionica (b). Nital 2%, 500 X.

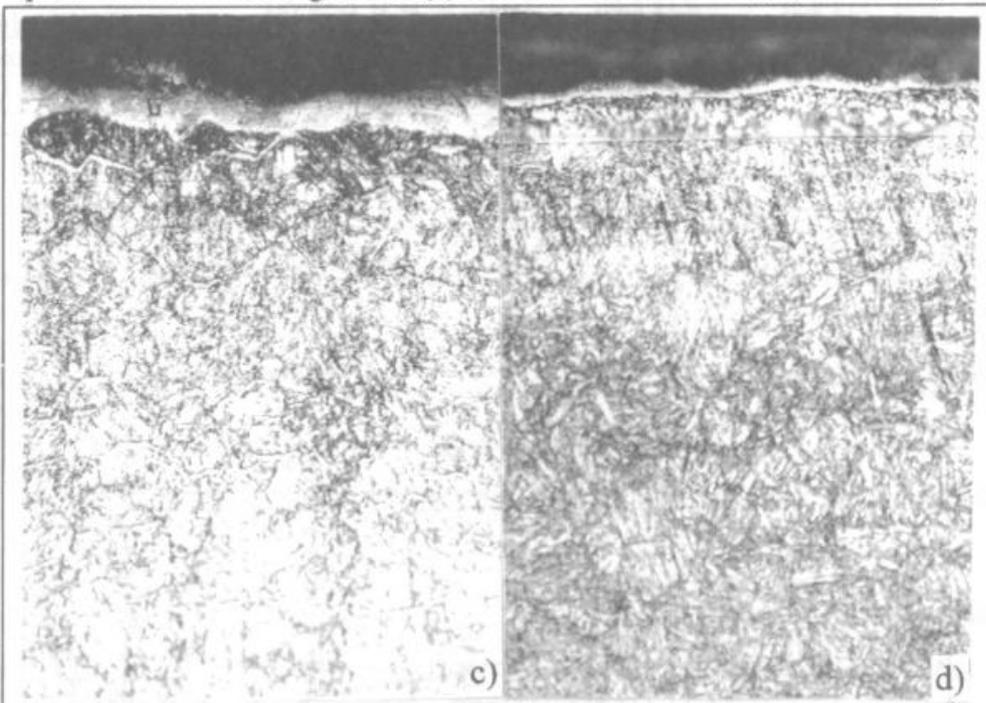


Figura 4 c,d: Morfologia degli strati superficiali relativi all'acciaio UNI 31CrMo12 sottoposto a nitrurazione gassosa (c) e nitrurazione ionica (d). Nital 2%, 500 X.

Si noti come, considerando il medesimo acciaio, lo spessore dello strato di "coltre bianca" sia

più ridotto per il trattamento di nitrurazione ionica rispetto al trattamento di nitrurazione gassosa, risultando praticamente assente nel caso dell'acciaio UNI 41CrAlMo7 soggetto a nitrurazione ionica.

In figura 5 e 6 sono mostrati, a titolo di esempio, i risultati ottenuti dai diffrattogrammi a raggi X e dagli spettrogrammi ad emissione ottica che si riferiscono alle fasi presenti ed alla composizione chimica degli strati superficiali nitrurati per l'acciaio UNI 31CrMo12. Un risultato analogo è stato ottenuto per l'acciaio UNI 41CrAlMo7.

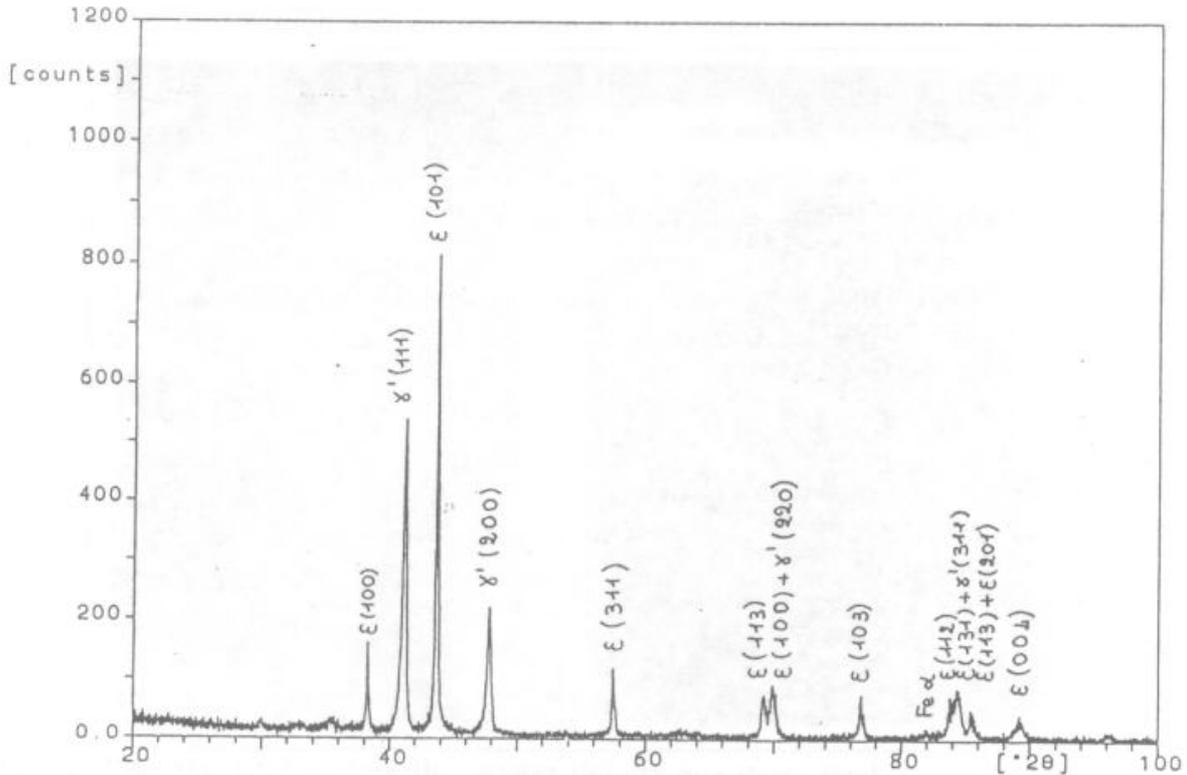


Figura 5a: Diffrattogramma dell'acciaio UNI 31CrMo12 sottoposto a nitrurazione gassosa

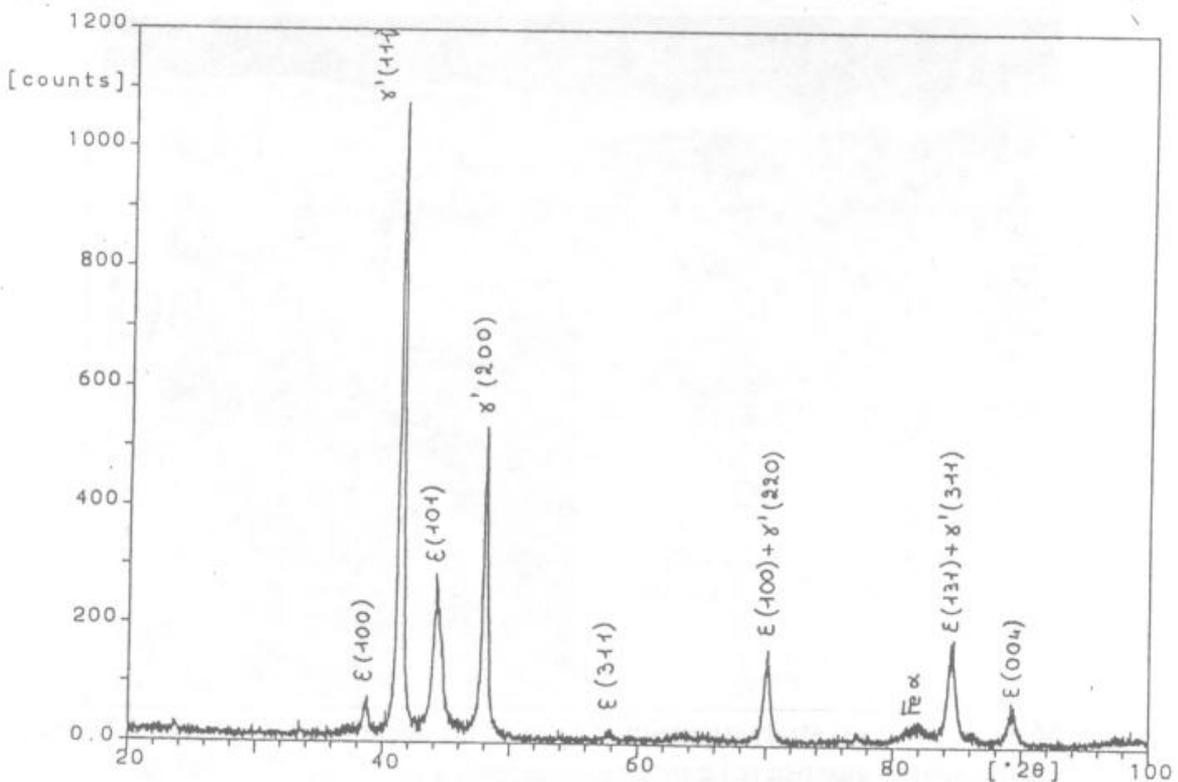


Figura 5b: Diffrattogramma dell'acciaio UNI 31CrMo12 sottoposto a nitrurazione ionica

I due diffrattogrammi (figura 5) mostrano chiaramente il diverso rapporto fra i due nitruri γ' ed ϵ , con prevalenza del primo tipo di nitruri (γ') per il trattamento di nitrurazione ionica e del secondo (ϵ) per quello di nitrurazione gassosa.

Un risultato direttamente correlato con quanto appena esposto è ricavabile anche dall'esame dei due spettrogrammi ad emissione ottica (figura 6).

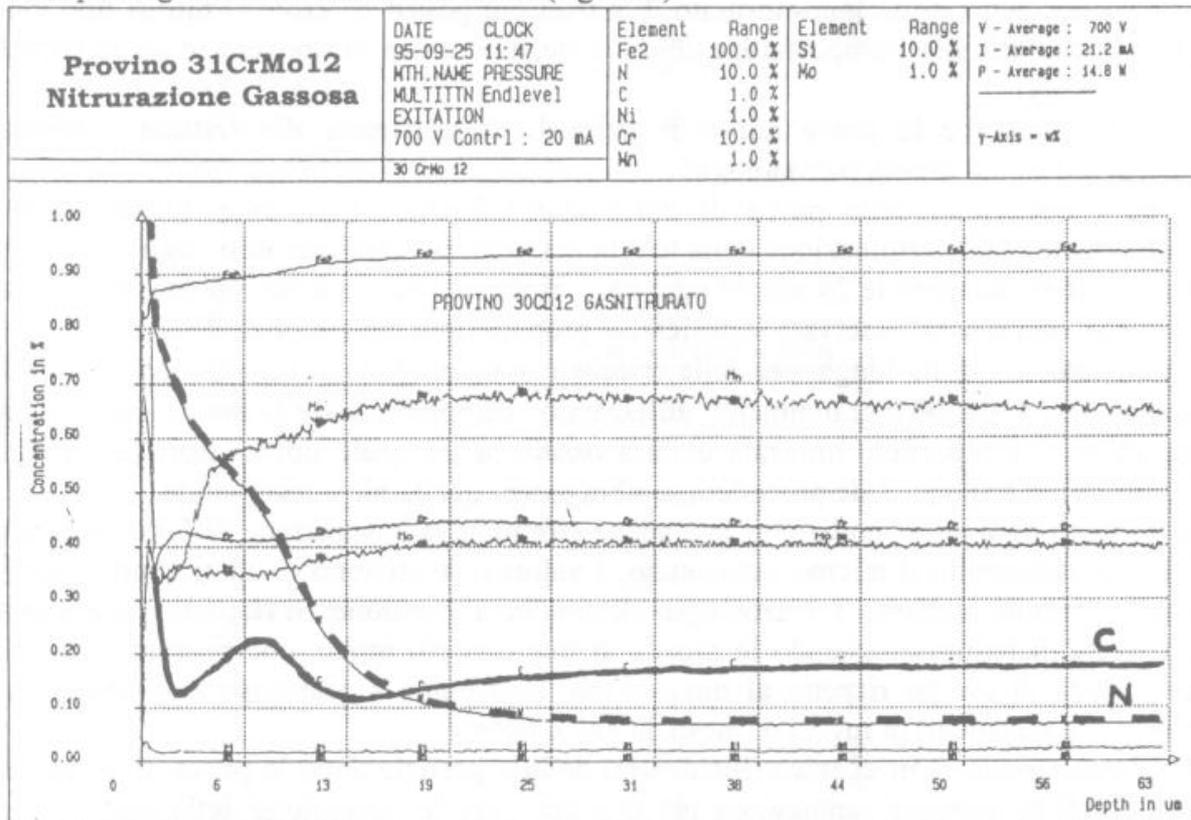


Figura 6a: Spettrogramma dell'acciaio UNI 31CrMo12 sottoposto a nitrurazione gassosa

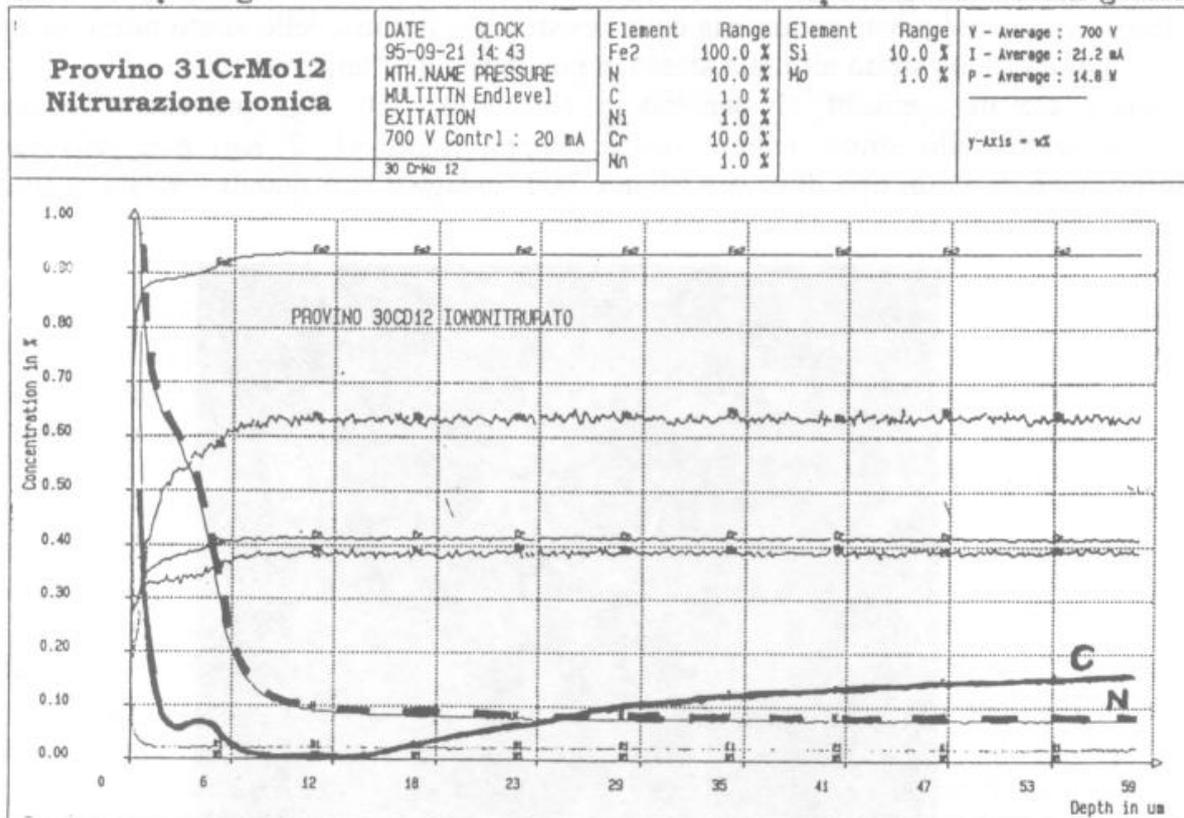


Figura 6b: Spettrogramma dell'acciaio UNI 31CrMo12 sottoposto a nitrurazione ionica

Si osservi a tal proposito l'andamento del profilo di concentrazione dell'azoto, che evidenzia una presenza più accentuata di questo elemento nel caso della nitrurazione gassosa rispetto alla nitrurazione ionica. Considerando a titolo di esempio il tenore di azoto presente ad una distanza dalla superficie di 6 μm , si ottiene una composizione media pari al 2% in peso per la nitrurazione ionica contro un 5% in peso di quella gassosa. Tale analisi è un'ulteriore prova della presenza nello strato iono-nitrurato di nitruri più poveri di azoto (i nitruri tipo γ' - Fe_4N denunciano, infatti, una composizione chimica stechiometrica più povera in azoto rispetto ai nitruri ϵ - Fe_{2+3}N).

Per quanto concerne le prove non-convenzionali di resistenza alla frattura è necessario puntualizzare alcuni aspetti metodologici.

- Dopo l'esecuzione delle prove di indentazione Vickers (mediante durometri di tipo tradizionale), la determinazione della lunghezza delle cricche formatesi negli strati nitrurati è stata effettuata entro le 24 ore. In ogni caso, ripetendo nuovamente tali misure dopo circa un mese, non si sono osservate significative propagazioni nel tempo delle cricca.
- La misurazione della lunghezza delle cricche è stata eseguita al microscopio elettronico a scansione a 450÷500 ingrandimenti, utilizzando i campioni aventi la minore rugosità (mesh da 1000). La superficie nitrurata è stata osservata tal quale dopo semplice pulitura ad ultrasuoni in acetone. Tale procedura sembra essere quella più consigliabile.
- A parità di ogni altra condizione, si è anche effettuata la misurazione della lunghezza delle cricche utilizzando il microscopio ottico. I valori ricavati sono risultati confrontabili con quelli misurati mediante il microscopio elettronico a scansione. Si riscontra invece qualche difficoltà di lettura eseguendo le misure al microscopio ottico, che possiede una minore profondità di campo rispetto al microscopio elettronico a scansione, sui provini aventi valori più accentuati di rugosità (mesh da 180 e 600).
- Qualunque pulitura meccanica (lucidatura) della superficie dopo la prova di indentazione, che potrebbe apparire vantaggiosa per una più agevole rilevazione della lunghezza delle cricche, è da sconsigliare: in molti casi, infatti, si è osservata sia una propagazione delle cricche con conseguente sottostima della resistenza a frattura dello strato nitrurato sia una "scagliatura" dello strato nitrurato stesso in prossimità dell'impronta.
- Carichi elevati applicati al penetratore (60, 100, 150 Kg) provocano sempre lo sfondamento dello strato, mentre carichi troppo ridotti (1, 2 Kg) non provocano la formazione di alcun tipo di cricca (figura 7). L'indagine si è quindi limitata ai livelli di carico intermedi (15, 30 e 45 Kg).

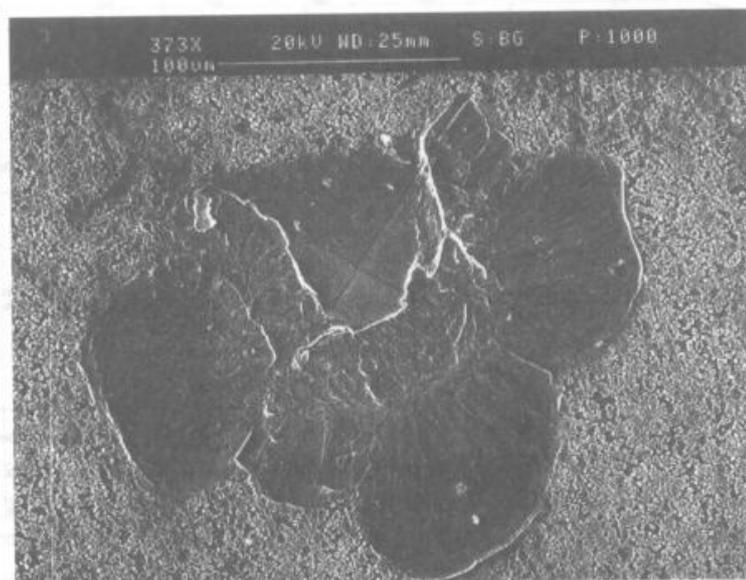


Figura 7: Morfologia dello sfondamento dello strato nitrurato dopo prova di indentazione Vickers

In figura 8 sono mostrate le correlazioni P- ΣL misurate sperimentalmente e relative ai due acciai (UNI 41CrAlMo7 e UNI 31CrMo12) soggetti ai trattamenti di nitrurazione gassosa e nitrurazione ionica.

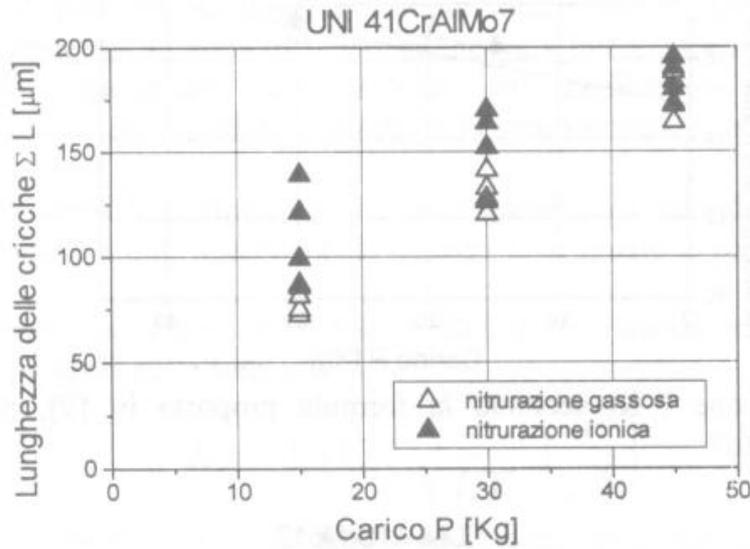


Figura 8 a: Correlazione P- ΣL per l'acciaio UNI 41CrAlMo7

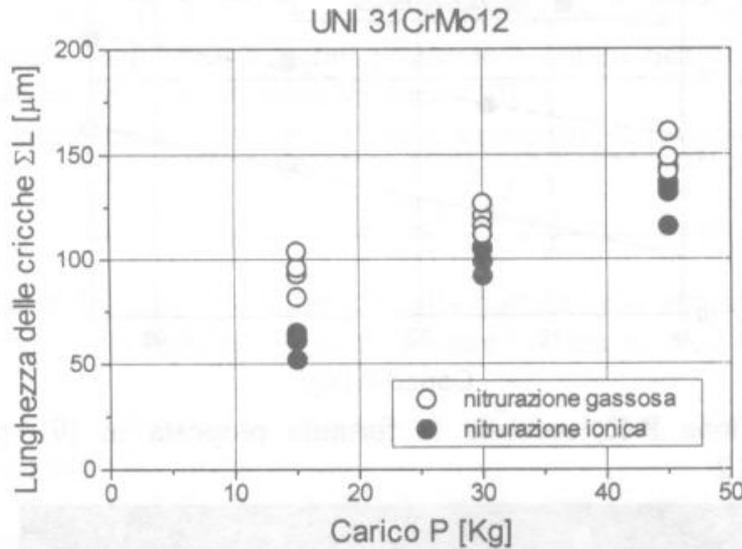


Figura 8 b: Correlazione P- ΣL per l'acciaio UNI 31CrMo12

I dati ottenuti sono quindi stati elaborati mediante le formulazioni matematiche proposte in [4]: tali formule permettono di calcolare il valore della resistenza a frattura K_s , nota che sia la sommatoria della lunghezza delle cricche per ogni carico applicato.

A questo punto, secondo la teoria proposta da Palmqvist per i materiali fragili massivi, i valori di K_s ottenuti devono essere delle costanti al variare del carico di prova: la resistenza alla frattura è, infatti, una caratteristica intrinseca del materiale ed è quindi indipendente dal carico applicato.

Nel caso degli strati nitrurati, invece, si osserva sempre un comportamento differente al variare del carico applicato. In figura 9 è riportato, quale esempio, l'andamento di K_s per i due acciai studiati, valutato con la formula proposta da Lawn, Evans e Marshall [9]: si osservi come, all'aumentare del carico applicato, aumenti proporzionalmente anche il valore di K_s .

L'aspetto tipico delle cricche osservate sugli strati nitrurati in seguito alle prove di indentazione Vickers è mostrato in figura 10.

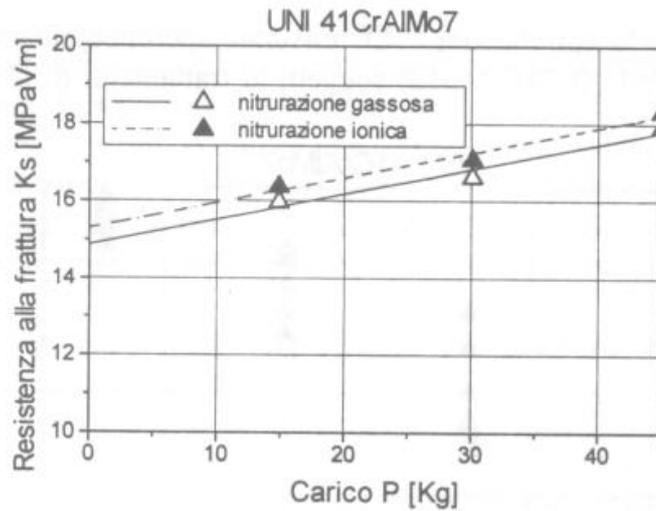


Figura 9 a: Correlazione P- K_s secondo la formula proposta in [9], per l'acciaio UNI 41CrAlMo7

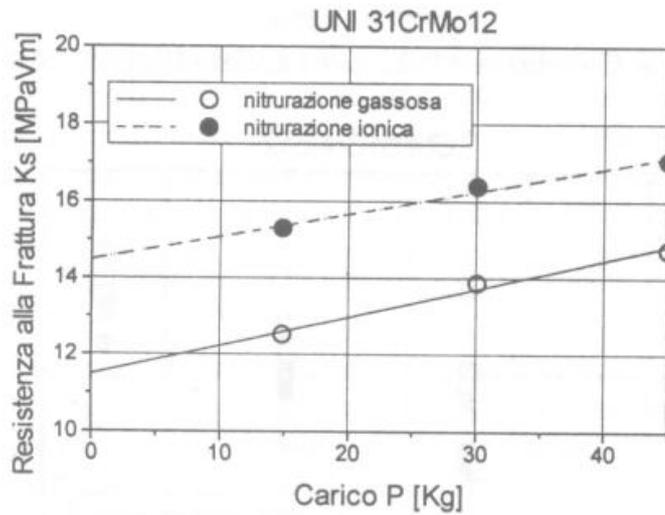


Figura 9 b: Correlazione P- K_s secondo la formula proposta in [9], per l'acciaio UNI 31CrMo12

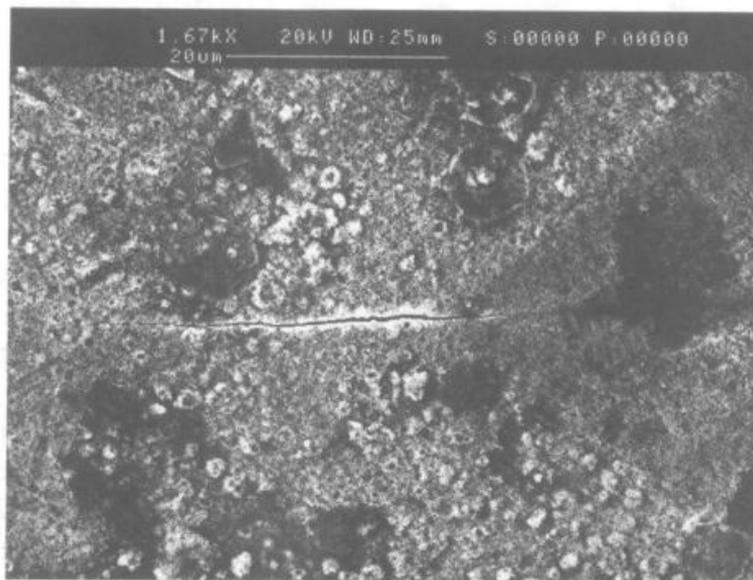


Figura 10: Morfologia delle cricche radiali osservate sugli strati niturati dopo prova di indentazione Vickers

Questo particolare risultato è tipico degli strati nitrurati studiati, indipendentemente dalla formula utilizzata per la valutazione di K_s , ed è da correlare con l'aumento della resistenza alla frattura all'aumentare della distanza dalla superficie nitrurata. Infatti, aumentando il carico applicato al penetratore, aumenta proporzionalmente la profondità dell'impronta Vickers e, di conseguenza, la zona di indentazione va a interessare strati con composizione sempre più simile a quella del materiale base; nella ragionevole ipotesi, quindi, che il substrato abbia una tenacità superiore a quella dello strato nitrurato, la resistenza alla frattura tenderà a crescere.

La resistenza alla frattura dello strato nitrurato sarà quindi data dal valore dell'intercetta della retta K_s -P, interpolante i dati sperimentali, quando P è uguale a zero. Tale valore è stato chiamato K_{s0} .

Tra le varie equazioni riportate in [4], si è scelto di utilizzare quella proposta da Lawn, Evans e Marshall, che si presenta nella forma:

$$K_s = 0,0134 \cdot \sqrt{\frac{E}{HV}} \cdot \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right)$$

dove P è il carico applicato, c è la lunghezza media della cricca radiale (vedi figura 1), E ed HV sono rispettivamente il modulo di Young e la durezza Vickers dello strato nitrurato. Il modulo di Young, E, degli strati nitrurati è stato misurato utilizzando la metodologia proposta da Chicot, Hage e Lesage [11]. Tale formula ha permesso, infatti, di ottenere un valore di resistenza alla frattura degli strati nitrurati prossimo a quello ricavato sperimentalmente da altri autori mediante prove di flessione su tre punti [10].

In alternativa è possibile anche utilizzare la formula proposta da Evans e Charles:

$$K_s = 0,0824 \cdot \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right)$$

che, pur sottostimando leggermente la tenacità alla frattura dello strato nitrurato calcolata con la formula (1), presenta il vantaggio di poter valutare la tenacità degli strati nitrurati evitando il calcolo di E.

Tornando al diagramma di figura 10, è necessario, infine, rilevare un'ulteriore aspetto relativo agli strati nitrurati oggetto del nostro studio.

Considerando gli strati nitrurati ottenuti sul medesimo tipo di acciaio si nota una maggiore resistenza alla frattura nel caso della nitrurazione ionica rispetto alla nitrurazione gassosa mentre, facendo un confronto a parità di trattamento, gli strati nitrurati dell'acciaio UNI 41CrAlMo7 mostrano un valore di K_{s0} sistematicamente più elevato rispetto a quelli dell'acciaio UNI 31CrMo12.

Questo dato conferma quanto riportato da altri autori [10,12] circa la maggiore tenacità tipica degli strati nitrurati monofasici prevalentemente di tipo γ' rispetto a strati nitrurati monofasici di tipo ϵ o a strati bifasici $\gamma'+\epsilon$.

Conclusioni

L'attività sperimentale svolta ha permesso di mettere a punto, sulla base della teoria proposta da Palmqvist per i materiali fragili massivi, una metodologia di prova atta a valutare la resistenza a frattura degli strati nitrurati.

Tale metodologia consente di ricavare un dato meccanico, K_{s0} , correlato con la resistenza a frattura dello strato nitrurato e adatto a classificare in modo quantitativo il trattamento superficiale di nitrurazione; la prova proposta è inoltre di facile esecuzione, fornisce buona riproducibilità dei risultati sperimentali ed ha, cosa non trascurabile, un costo contenuto.

La metodologia di prova, unitamente a tecniche di indagine più tradizionali, è stata utilizzata per lo studio di strati nitrurati ottenuti su due acciai speciali da nitrurazione (UNI 41CrAlMo7 ed UNI 31CrMo12).

I risultati ottenuti, utilizzando sia la metodologia innovativa qui proposta che quelle più tradizionalmente impiegate nel settore dei trattamenti superficiali, sono in buon accordo tra loro: in particolare, si è potuto rilevare una stretta correlazione tra le fasi presenti negli strati nitrurati e la resistenza alla frattura degli strati stessi, anche a parità di altre caratteristiche meccaniche quali, ad esempio, la durezza superficiale.

Ringraziamenti

Gli autori desiderano ringraziare il Sig. E. Pirovano e il Dott. M. Pirovano della TTN-Trattamenti Termici Nervianesi, Nerviano (MI) per l'accurata esecuzione dei trattamenti di nitrurazione e per le analisi mediante spettrometro ad emissione ottica.

Bibliografia

- [1] S.Pietzsch, S.Böhmer, Chr. Ortlieb, *Proceedings 2nd ASM Heat Treatment and Surface Engineering Conference*, Dortmund, Germany, 1-3 giugno 1993, p. 247
- [2] A.Molinari, G.Straffellini, M.Pirovano, *Atti del 15° Convegno Nazionale Trattamenti Termici*, Salsomaggiore, 23-25 maggio 1995, p.277.
- [3] S. Palmqvist, *Arch. Eisenhuettenw.*, 33, 1962, p.629.
- [4] C. B. Ponton, R. D. Rawlings, *Mat Sci. & Tech.*, 5, 1989, p.865, Part 1.
- [5] C. B. Ponton, R. D. Rawlings, *Mat Sci. & Tech.*, 5, 1989, p.961, Part 2.
- [6] R. Roberti, G. M. La Vecchia, G. Colombo, *Proc. 1st ASM Heat Treatment and Surface Engineering Conference*, Amsterdam, The Netherlands, May 22-24, 1991,p.271.
- [7] M. Boniardi, G.F. Tosi, *Proc. 2nd ASM Heat Treatment and Surface Engineering Conference*, Dortmund, Germany, June 1-3, 1993,p.265.
- [8] M. Boniardi, M. Balbi, *Atti del 15° Convegno Nazionale Trattamenti Termici*, Salsomaggiore, 23-25 maggio 1995, p.213.
- [9] B. R. Lawn, A. G. Evans, D. B. Marshall, *J. Am. Ceram. Soc.*, 63, 1980, p.574.
- [10] A.Molinari, R. Roberti, G.Straffellini, G. M. La Vecchia, *Atti del 15° Convegno Nazionale Trattamenti Termici*, Salsomaggiore, 23-25 maggio 1995, p.229.
- [11] D. Chicot, I. Hage, J. Lesage, *Rev. Met. - CIT*, 1, 1995, p.635.
- [12] J. P. Peyre, J. J. Tessier, C. Tournier, P. Baldo, *Trait. Term.*, 227, 1989, p.635