

Effetto della morfologia superficiale sulla resistenza a usura e a corrosione dell'acciaio 41CrAlMo7 nitrurato, nitrocarburato e post-trattato

R. Sola

Utilizzando diverse tecniche sperimentali, sull'acciaio 41CrAlMo7 è stata valutata l'efficacia di nuovi trattamenti post-nitrurazione e post-nitrocarburazione nel miglioramento sia della resistenza a corrosione in ambiente salino che del comportamento tribologico. I risultati sperimentali hanno evidenziato il ruolo decisivo svolto dallo stato superficiale, chimico e morfologico, indotto dai trattamenti termochimici preliminari, il quale condiziona l'evoluzione microgeometrica prodotta dai trattamenti successivi. Ciò porta ad evidenti conseguenze, sia positive che negative, sul comportamento chimico e/o tribologico dei provini esaminati.

PAROLE CHIAVE: usura, corrosione, nitrurazione, nitrocarburazione, post-ossidazione, impregnazione, morfologia superficiale

INTRODUZIONE

Notoriamente, nitrurazione e nitrocarburazione sono trattamenti termochimici di indurimento superficiale sviluppati allo scopo di migliorare le resistenze a usura e a fatica delle leghe ferrose [1]. In sintesi, la nitrurazione è un trattamento che induce la formazione di uno strato esterno, denominato *coltre bianca*, costituito prevalentemente dai nitruri ϵ -Fe_{2,3}N e γ' -Fe₄N e di un sottostante strato di diffusione, in cui si ha precipitazione di nitruri a bordo grano. Analogamente, la nitrocarburazione, grazie alla diffusione contemporanea di carbonio e azoto nel materiale, forma sui componenti trattati uno strato esterno, lo *strato dei composti*, costituito dai carbonitruri ϵ -Fe_{2,3}(N,C) e γ' -Fe₄(N,C), ed il sottostante strato di diffusione. I componenti così trattati garantiscono elevata resistenza all'usura, ma soffrono di una carenza nella resistenza a corrosione [2-6].

Un obiettivo tecnologicamente importante è lo sviluppo di nuovi trattamenti post-nitrurazione e post-nitrocarburazione per ottenere simultaneamente buone proprietà estetiche, meccaniche, tribologiche e di resistenza a corrosione. Le soluzioni sino ad ora proposte sono:

a) Post-ossidazione

b) Post-ossidazione + impregnazione in una emulsione di olio. Gli effetti del trattamento di post-ossidazione sono stati oggetto di molti studi [8-9]. Nel doppio processo nitrurazione/nitrocarburazione + ossidazione, coltre bianca e strato dei composti devono essere visti come il sostrato per il successivo trattamento di ossidazione [10]. Di conseguenza, la morfologia finale dello strato di ossido è fortemente influenzata dallo stato chimico e microgeometrico iniziale del sostrato su cui si accresce. Perciò è ipotizzabile un diverso effetto dell'ossidazione se eseguita su sostrato nitrurato rispetto al sostrato nitrocarburato, con conseguente differenze nella morfologia superficiale post-ossidazione e, quindi, ripercus-

sioni anche su attrito, resistenza a usura e resistenza a corrosione. Dalla letteratura [1, 4, 5, 8-14] e da dati sperimentali originali del nostro gruppo di ricerca [2,3,6,7] si evince che sul sostrato nitrocarburato l'ossidazione promuove la decomposizione dei carbonitruri dello strato dei composti, con la formazione di ossidi di ferro, principalmente tipo magnetite, e la parziale occlusione delle porosità presenti. La presenza superficiale di specie ossidate, tendenzialmente meno attive alla corrosione dei carbonitruri, è all'origine di un incremento della resistenza a corrosione. Su sostrato nitrurato, invece, l'ossidazione induce superficialmente la formazione di magnetite in una morfologia porosa e irregolare che determina uno scadimento della resistenza a corrosione. Il trattamento di impregnazione, successivo all'ossidazione, determina un generalizzato e significativo incremento della resistenza a corrosione dell'acciaio senza alterarne la resistenza a usura. Infatti l'olio, adsorbendosi sulla superficie, rallenta o inibisce lo scambio elettronico all'interfase materiale ferroso-ambiente corrosivo, ritardando così l'attivazione del materiale alla corrosione e diminuendo la velocità del processo corrosivo.

Mediante una analisi sistematica basata sull'uso di parecchie tecniche sperimentali, questo lavoro si pone lo scopo di approfondire le conoscenze sullo stato superficiale indotto dai trattamenti, sia termochimici che eseguiti a posteriori, al fine di quantificarne gli effetti sui parametri tribologici e di resistenza a corrosione. Per una ulteriore generalizzazione dei risultati, per i trattamenti si è scelto di utilizzare un acciaio dedicato alla nitrurazione quale il 41CrAlMo7.

TECNICHE SPERIMENTALI

La composizione chimica del 41CrAlMo7 usato per le prove sperimentali, rilevata con quantometro ARL 3580 e un analizzatore a emissione ottica LECO GDS-750, è riportata nella Tab. I.

Su provini in forma di dischi ($\phi = 40$ mm e $s = 8$ mm) aventi un foro centrale di $\phi = 10$ mm sono stati eseguiti i trattamenti di Tab. II. Per l'impregnazione è stato utilizzato un olio commerciale a base acquosa, denominato TB, emulsionato in acqua con due differenti concentrazioni: 10% e 30%.

R. Sola

Università Degli Studi di Modena e Reggio Emilia

Memoria vincitrice del premio Felice De Carli 2009

	C	Si	P	Mn	Cr	Mo	V	Al	Fe
41CrAlMo7	0.43	0.218	0.013	0.573	1.588	0.300	0.006	0.9515	resto

TAB. I *Composizione chimica dell'acciaio 41CrAlMo7.*

Chemical composition of 41CrAlMo7 steel.

Tipo di trattamento	Acronimo	Descrizione
Nitrocarburazione ferritica	NC	In forno, a T_{max} di 570 °C, per 4h, in una atmosfera contenente NH_3 + endogas
Nitrocarburazione ferritica + ossidazione	NC+O	Come NC. Segue l'ossidazione a T_{max} di 550 °C per 2 h, in una atmosfera contenente protossido di azoto
Nitrocarburazione ferritica + ossidazione + impregnazione TB 10%	NC+O+TB10	Come NC+O. Segue l'impregnazione per immersione dei provi per 10 min. Nell'emulsione in acqua al 10 e al 30 % di olio TB
Nitrocarburazione ferritica + ossidazione + impregnazione TB30%	NC+O+TB30	
Nitrurazione gassosa	N	In forno, T_{max} 530°C per 30h, in una atmosfera contenente NH_3 + N_2
Nitrurazione gassosa + ossidazione	N+O	Come N. Segue la ossidazione a T_{max} 510°C per 2h, in una atmosfera contenente protossido di azoto
Nitrurazione gassosa + ossidazione + impregnazione TB 10%	N+O+TB10	Come N+O. Segue l'impregnazione per immersione dei provini per 10 min. Nell'emulsione in acqua al 10 e al 30 % di olio TB
Nitrurazione gassosa + ossidazione + impregnazione TB30%	N+O+TB30	

TAB. II *Descrizione dei trattamenti eseguiti sui provini.*

Treatments condition.

Parametri di rugosità	
Ra	valore medio degli scostamenti del profilo reale della superficie rispetto alla linea media
Rq	valore dello scarto quadratico medio della superficie reale dalla superficie tecnica
Rsk	skewness. Misura l'asimmetria della funzione densità e fornisce indicazioni sulla simmetria del profilo rispetto alla linea media. Si tratta del momento terzo rispetto alla media normalizzato con il cubo della deviazione standard
Rku	kurtosis. Fornisce indicazioni sulla forma della curva di distribuzione delle altezze delle ordinate. Si tratta del momento quarto rispetto alla media normalizzato con la deviazione standard alla quarta
D	dimensione frattale. Fornendo indicazioni sulla topografia e sulla tessitura della superficie, determina il grado di irregolarità di una superficie
S	effettiva area superficiale
Parametri di usura	
μ	coefficiente di attrito
d	distanza di strisciamento
V	volume asportato al termine del test a usura
Parametri di corrosione	
E	potenziale misurato durante il ciclo di polarizzazione
i	corrente che attraversa il materiale quando sottoposto al ciclo di polarizzazione

TAB. III *Elenco dei parametri sperimentali utilizzati.*

Notation.

In Tab. III si riporta un elenco dei parametri sperimentali utilizzati per la descrizione delle prove tribologiche, di corrosione e di rugosità superficiale.

Per la caratterizzazione sono state utilizzate le seguenti tecniche sperimentali:

1. la microscopia ottica (microscopio ottico Leica CTR 4000) ed elettronica (microscopio elettronico a scansione ESEM Quanta-200 - Oxford Instrument) prima e dopo l'attacco chimico dei provini con Nital 2, previa preparazione metallografica di sezioni normali alle superfici trattate;

Condizioni di prova	
Lubrificazione	assente
Velocità di strisciamento	0.2 m/s
Antagonista	Al ₂ O ₃ , Φ = 6 mm
Carico normale	5 N
Distanza di strisciamento (condizione di terminazione)	1000 m

TAB. IV **Condizioni delle prove tribologiche.**

Wear test conditions.

Prove di corrosione in cella elettrochimica	
Elettrodo di lavoro	acciaio X37CrMoV5-1
Elettrodo di riferimento	elettrodo Ag/AgCl
Controelettrodo	Pt (griglia)
Area esposta	1 cm ²
Temperatura	ambiente
Soluzione elettrolitica	NaCl 3.5%
Velocità di scansione	0.0002 V/s

TAB. V **Condizioni sperimentali utilizzate per le prove di corrosione in cella elettrochimica.**

Polarization corrosion test condition.

2. rugosità superficiale con profilometro ottico tipo Conscan - CSM Instrument, probe 0-20 μm e microscopio forza atomica AUTOPROBE CP - Veeco 2M Strumenti. Con il profilometro ottico è stata scansionata un'area 250 μm x 250 μm con una velocità di scansione di 50 μm/s, acquisendo 250 punti in x e 250 linee in y. Questa tecnica ha consentito la determinazione dei parametri di rugosità Ra, Rq, Rsk e Rku di Tab. III. Al fine di determinare l'effettiva influenza del trattamento sulla morfologia superficiale, nell'elaborazione dei dati è stato separato il contributo dell'ondulazione (tessitura secondaria dovuta alla lavorazione di finitura superficiale del provino) dalla rugosità⁽¹⁾ (tessitura primaria, influenzata dal trattamento termochimico). I dati riportati fanno riferimento solo alla rugosità. Con l'AFM è stata scansionata un'area 10 m x 10 m. Con questo strumento sono stati valutati i parametri Ra, D e S di Tab. III.
3. microdurezza HV₁ (microduremetro Vickers Wolpert) per la determinazione del profilo di durezza e della profondità di indurimento totale ed efficace (in accordo con UNI 5478: 1999 e UNI 10931: 2001);
4. diffrazione a RX con radiazione CoKα (X'Pert PRO - Panalytical);
5. prove di usura per strisciamento a secco con un tribometro in configurazione ball-on-disk (High Temperature Tribometer - CSM Instrument). Le condizioni di prova sono riassunte in Tab. IV. Questa configurazione sperimentale permette di valutare fenomeni di usura adesiva e tribo-ossidativa in termini di perdita di volume V.

Questo test, attraverso la scansione della traccia di usura con profilometro ottico, ha permesso il calcolo di V. Al termine del test tribologico, gli aspetti morfologici delle tracce di usura sono state osservate al SEM, al fine di individuare i meccanismi di usura attivati;

⁽¹⁾ L'errore microgeometrico di una superficie è la somma dell'ondulazione e della rugosità.

6. prove di corrosione potenziodinamiche per la valutazione della resistenza a corrosione (variando il potenziale in modo continuo) utilizzando una cella elettrochimica FLAT CELL K0235 (PAR) nelle condizioni sperimentali di Tab. V. All'interno della cella è posta una soluzione neutra di NaCl 3.5%. Mediante la FLAT CELL è possibile esporre alla soluzione una porzione di superficie del campione di 1 cm²; i dati di corrente misurati durante la prova sono quindi equivalenti ai valori di densità di corrente [A/cm²], senza dovere applicare ulteriori correzioni. L'area esposta è di forma circolare per garantire una distribuzione uniforme della corrente ed evitare eventuali addensamenti di carica in corrispondenza degli spigoli. Il campione è montato verticalmente nella cella elettrolitica per permettere un efficace allontanamento dei prodotti di corrosione, solidi o gassosi, ed evitare così una eventuale schermatura della superficie che potrebbe alterare i risultati della prova.

Le prove sono state eseguite rilevando il potenziale a circuito aperto del campione ed applicando una polarizzazione in tre fasi di seguito descritte:

- a. dal potenziale di equilibrio (E_R) si applica una polarizzazione catodica fino a raggiungere il potenziale E_R - 400 mV (η = 400 mV)
- b. successiva polarizzazione anodica fino a raggiungere il potenziale E_R + 400 mV (η = + 800 mV)
- c. polarizzazione catodica per tornare al potenziale di equilibrio E_R (η = 400 mV).

I risultati delle prove di corrosione sono graficati tracciando curve in cui in ascissa si riporta in scala logaritmica la densità di corrente.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Caratterizzazioni microstrutturali

Aspetti morfologici e microstrutturali indotti dai trattamenti termochimici

Nello stato di trattamento termico iniziale l'acciaio 41CrAlMo7 presenta una microstruttura costituita prevalentemente da martensite rinvenuta per tempra a 930°C in olio e rinvenimento a 500°C, con durezza dell'ordine di 356 ± 10 HV₁.

In Fig. 1 sono riportati alcuni aspetti microstrutturali dei provini NC e N di Tab. II. Il trattamento di nitrocarburazione induce la formazione di uno strato dei composti di spessore pressoché costante pari a 11 ± 1 μm, ben adeso al sostrato, e di uno strato di diffusione di spessore 210 ± 7 μm, caratterizzato dalla precipitazione a bordo grano dei carbonitridi degli elementi di lega. La parte più superficiale dello strato dei composti, per un terzo del suo spessore, è porosa a causa della formazione di N₂ nelle fasi finali del trattamento termochimico [1]. A seguito del trattamento di nitrurazione si forma una coltre bianca di spessore quasi costante pari a 9.2 ± 0.5 μm, ben aderente al sostrato. La parte più superficiale della coltre bianca è porosa. Sotto alla coltre bianca si forma uno strato di diffusione di spessore 319 ± 8 μm in cui l'azoto è disperso sia in forma di composti che, soprattutto, in soluzione solida nel reticolo cristallino [11].

In Fig. 2 e 3 sono riportati alcuni aspetti microstrutturali dei campioni NC+O ed N+O di Tab. II. Per ossidazione, sopra lo strato dei composti e sopra la coltre bianca si forma un film di ossido di spessore rispettivamente 2 ± 0.3 μm e 1.8 ± 0.1 μm. Sui campioni NC+O l'ossido appare compatto e ben adeso al sostrato, mentre sui campioni N+O l'ossido risulta criccato, fragile e facilmente sfaldabile, presumibilmente per la scarsa adesione allo strato nitrurato sottostante.

In Fig. 4 sono riportate micrografie SEM che mostrano gli aspetti morfologici delle superfici dei provini rilevate dopo ogni trattamento termochimico e dopo il trattamento di ossidazione.

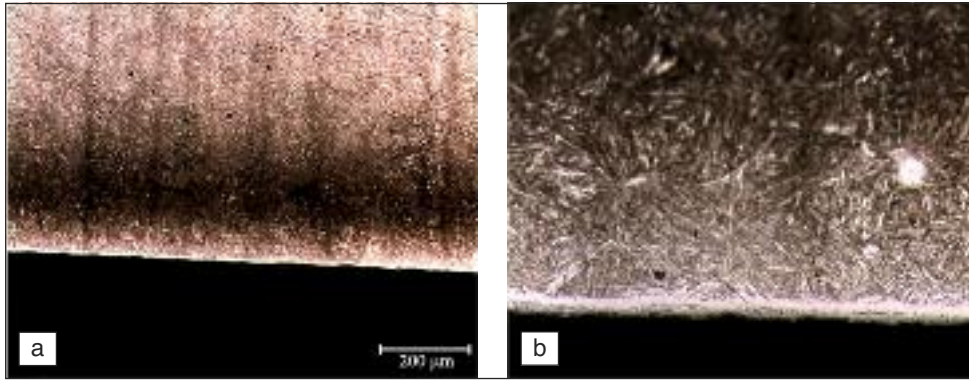


FIG. 1
Micrografia ottica di una sezione dell'acciaio 41CrAlMo7 NC a 100x (A) e N (B).

Optical micrographs of 41CrAlMo7 steel NC (A) and N (B).

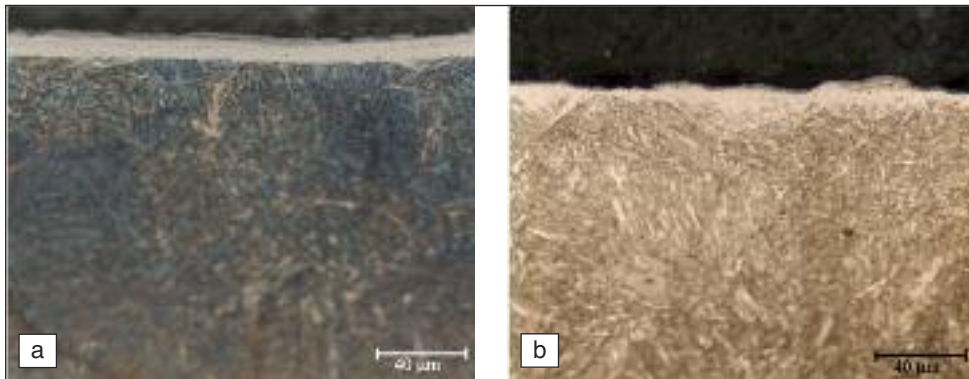


FIG. 2
Micrografia ottica dei campioni dell'acciaio 41CrAlMo7 NC+O (A) e N+O (B).

Optical micrographs of 41CrAlMo7 steel NC+O (A) and N+O (B).

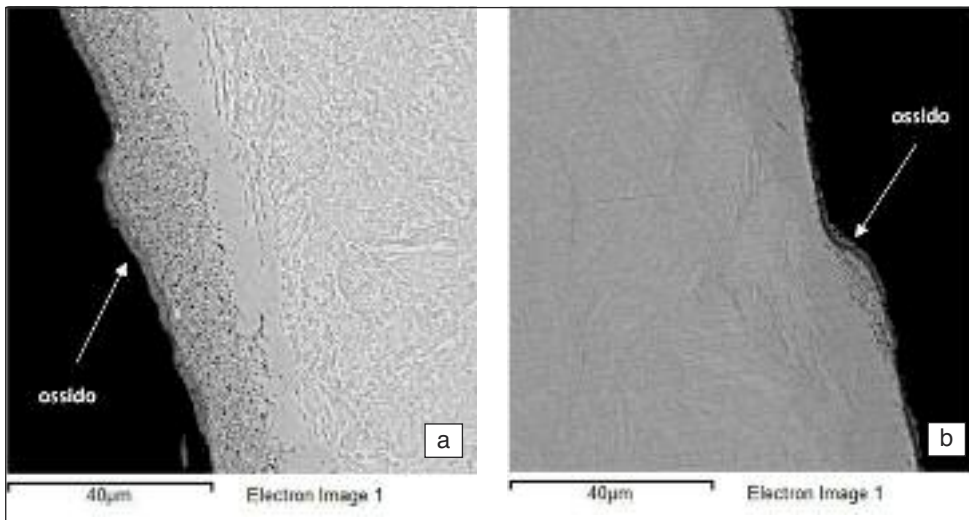


FIG. 3
Micrografia SEM-BSE dei campioni dell'acciaio 41CrAlMo7 NC+O (A) e N+O (B).

SEM-BSE micrographs of 41CrAlMo7 steel NC+O (A) and N+O (B).

Dopo NC sulla superficie dell'acciaio si forma uno strato di carbonitridi di forma globulare [12-15], le cui cavità verranno parzialmente riempite durante l'ossidazione [1,16,17]. Pertanto la superficie dopo NC+O si presenta più liscia e regolare. La superficie del provino N appare morfologicamente più liscia e regolare rispetto alla superficie NC. L'ossidazione, su sostrato N, genera una superficie irregolare e con un elevato contenuto di microporosità, diversamente da quanto accade su sostrato NC.

Microgeometria delle superfici

Come precedentemente riportato, i trattamenti generano morfologie superficiali notevolmente differenti sui vari campioni, le quali saranno oggetto delle valutazioni che seguono. In Tab. VI sono riportati i valori di Ra, Rq, Rsk e Rku rilevati per profilometria ottica. Ra e Rq⁽²⁾ sono parametri di ampiezza e forniscono indicazioni sulla rugosità media della superficie, Rsk⁽³⁾

fornisce indicazioni sulla simmetria del profilo rispetto alla linea media, mentre Rku⁽⁴⁾ è significativo per la curva di distribuzione delle altezze delle ordinate. Pertanto, Tanto più il valore di Rsk è lontano da zero tanto più la superficie è irregolare, con picchi alti e/o valli profonde. Un valore di Rsk positivo descrive una superficie con più picchi che valli. Superfici di questo tipo generalmente sono caratterizzate da coefficienti di attrito elevati e per

⁽²⁾ $R_q = 1.11 R_a$

⁽³⁾ $R_{sk} = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i^3}{\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i^2 \right)^{1.5}}$

⁽⁴⁾ $R_{ku} = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i^4}{\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i^2 \right)^2}$

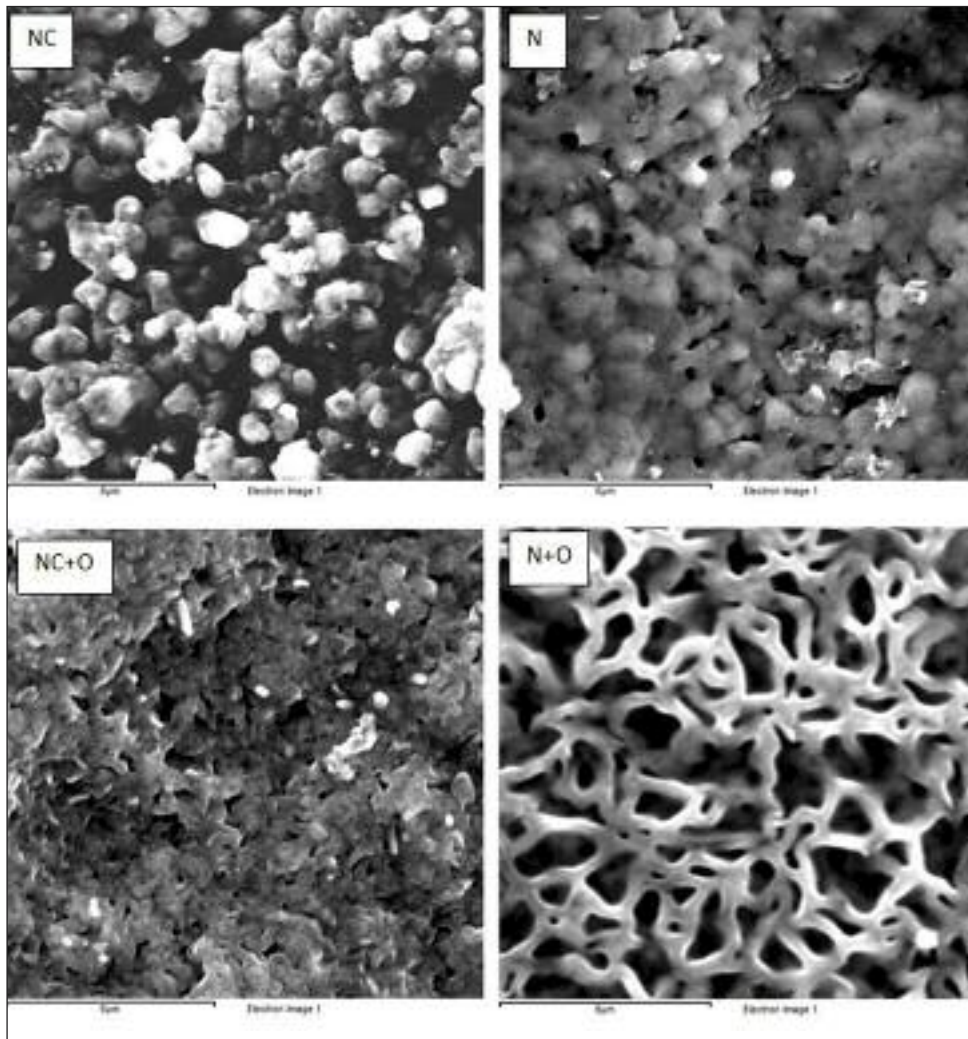


FIG. 4
Micrografie SEM-SE delle
superfici dell'acciaio
41CrAlMo7 NC, NC+O, N e
N+O.

SEM-SE micrographs of
41CrAlMo7 steel NC, NC+O,
N, N+O surface morphology.

questo motivo sono adatte per presa e bloccaggio, e possono causare problemi di adesione tra le asperità a contatto. Superfici con più valli che picchi sono in grado di sopportare carichi e generalmente hanno valori di coefficiente di attrito bassi: esse presentano Rsk negativo. Per quanto riguarda il parametro Rku, è noto che [18,23] $Rku = 3$ indica una superficie regolare con curva di distribuzione delle altezze di forma gaussiana; tanto più il valore di Rku è lontano da 3 tanto più la superficie è irregolare; una superficie con $Rku > 3$ è particolarmente irregolare e presenta numerosi picchi alti e valli profonde; $Rku < 3$ è caratteristico di quelle superfici con una curva di distribuzione delle altezze molto stretta e con picchi alti e valli della stessa altezza.

Dai risultati ottenuti per profilometria ottica di Tab VI si può evincere che:

a. la nitrocarburaZIONE incrementa la rugosità superficiale rispetto al materiale non trattato generando una superficie con valori di Ra e Rq relativamente alti. I valori di Rsk e Rku indicano che si tratta anche di una superficie particolarmente

irregolare e tendenzialmente con molti picchi alti e molte valli profonde;

- b. con la nitruRazIONE si ottiene una superficie particolarmente liscia e regolare caratterizzata da Ra e Rq relativamente bassi e da valori di Rsk e Rku tipici di superfici simmetricamente distribuite rispetto alla linea media e con pochi picchi e poche valli. Tra i trattamenti studiati è quello che assicura la superficie più liscia e più regolare;
- c. l'ossidazione, quando eseguita dopo nitrocarburaZIONE, promuove la formazione di una superficie meno rugosa (in termini di Rq e Rq) e più regolare (con meno picchi e meno valli) rispetto al materiale nitrocarburato;
- d. l'ossidazione, successivamente alla nitruRazIONE, determina una decisa modifica della morfologia superficiale della superficie: si genera una superficie con elevati valori di Ra e Rq, Rsk molto negativo (superficie con molte valli, quindi con molto porosità) e $Rku \gg 3$ (superficie particolarmente irregolare).

	R_a [μm]	R_q [μm]	R_{sk}	R_{ku}
NT	0.34 ± 0.03	0.41 ± 0.03	-0.28 ± 0.03	2.94 ± 0.4
NC	0.41 ± 0.03	0.55 ± 0.03	0.93 ± 0.21	6.62 ± 1.2
NC+O	0.38 ± 0.03	0.49 ± 0.02	0.56 ± 0.02	4.75 ± 0.7
N	0.37 ± 0.02	0.45 ± 0.04	-0.025 ± 0.01	3.12 ± 0.6
N+O	0.58 ± 0.06	0.67 ± 0.09	-0.52 ± 0.11	6.72 ± 1.0

TAB. VI
Parametri di rugosità
rilevati per profilometria
ottica.

Roughness parameters
measured by optical
profilometry.

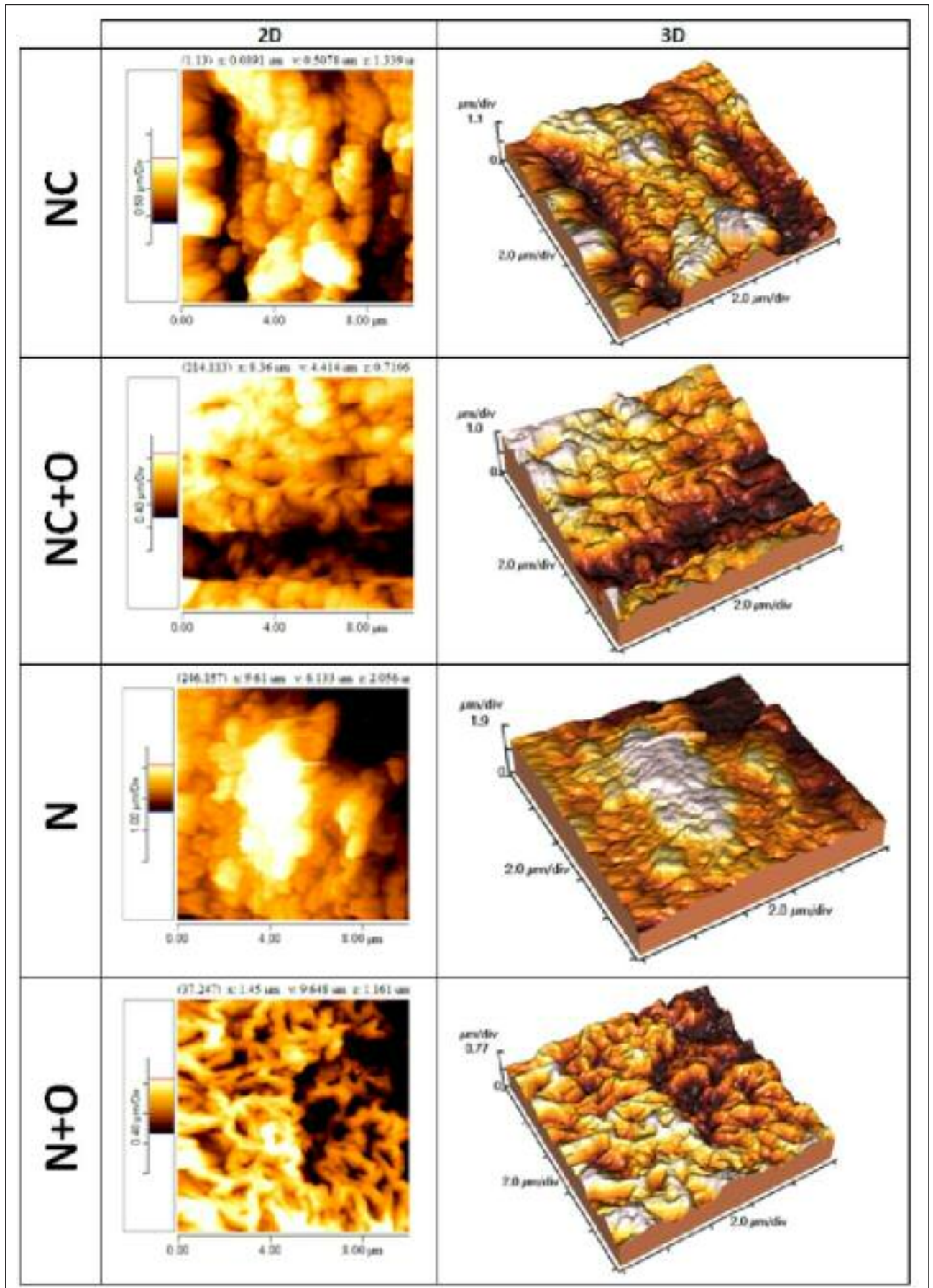


FIG. 5 Immagine 2D e 3D della scansione con microscopia AFM della superficie dei campioni trattati.
2D and 3D AFM images of treated surfaces.

	R_a [μm]	D	S [μm^2]
NC	0.29 ± 0.03	2.33 ± 0.05	137.33 ± 9
NC+O	0.19 ± 0.01	2.31 ± 0.1	127.49 ± 12
N	0.14 ± 0.004	2.25 ± 0.08	111.06 ± 5
N+O	0.25 ± 0.005	2.49 ± 0.5	157.03 ± 16

TAB. VII Parametri di rugosità misurati per microscopia a forza atomica.

Roughness parameters measured by Atomic Force Microscopy (AFM).

I risultati delle indagini AFM confermano quanto emerso dalle profilometrie ottiche: in Fig. 5 sono riportate le scansioni bidimensionali e le topografie tridimensionali dei campioni analizzati.

In Tab. VII sono riportati i valori di R_a , D e S misurati per microscopia a forza atomica sui provini trattati. Dai risultati ottenuto si può dedurre che: la superficie del campione N è la più liscia e la più regolare e pertanto quella caratterizzata dalla minore area superficiale; rispetto alla nitrurazione, la nitrocarburazione induce la formazione di una superficie molto più irregolare e pertanto con area superficiale maggiore; l'ossidazione su NC, costipando parzialmente le microcavità presenti sulla superficie nitrocarbureta, determina una sensibile diminuzione della reale area esposta; su N l'ossidazione, inducendo la formazione di una superficie con rugosità elevata, determina un notevole incremento dell'area superficiale effettiva.

Si ricorda, infine, che nel doppio processo nitrurazione + ossidazione, lo strato nitrurato deve essere visto come sostrato per il successivo trattamento di ossidazione. La formazione e la morfologia dello strato di ossido è perciò fortemente influenzata dalla porosità e dalla natura della coltre bianca e dello strato dei composti [1]. La superficie NC, infatti, presenta microcavità che sono parzialmente riempite dall'ossidazione. Su sostrato N, l'ossido, non trovando microcavità da riempire, cresce prevalentemente in superficie, formando così una superficie con rugosità elevata, irregolare e porosa.

Analisi diffrattometriche delle superfici

In Fig. 6 A sono riportati i diffrattogrammi a RX dei campioni NC e NC+O di Tab. II. Si osserva che a seguito del trattamento NC si forma in superficie uno strato dei composti bifasico, costituito in prevalenza dal carbonitruro ϵ - $\text{Fe}_{2-3}(\text{N,C})$ ed in piccola parte anche dal carbonitruro γ' - $\text{Fe}_4(\text{N,C})$. Per ossidazione sullo strato dei composti si forma Fe_3O_4 .

In Fig. 6 B sono riportati i diffrattogrammi a RX dei campioni N e N+O di Tab. II. A seguito del trattamento di nitrurazione sulla superficie dell'acciaio 41CrAlMo7 si forma una coltre bianca bifasica costituita dal nitruro γ' - Fe_4N e in piccola quantità dal nitruro ϵ - Fe_{2-3}N . Per ossidazione anche su sostrato N si forma Fe_3O_4 .

Si evidenzia che la nitrocarburazione favorisce la formazione in superficie del carbonitruro mentre la nitrurazione del nitruro γ' . E' infatti noto che la diffusione simultanea di carbonio e azoto promuove la rapida formazione della fase ϵ , riducendo anche il tempo di trattamento (3-15 ore) rispetto alla nitrurazione [24-26]. La presenza di carbonio nello strato dei composti ne incrementa la duttilità e, a parità di antagonista, ne diminuisce il coefficiente di attrito rispetto a quello della coltre bianca. La coltre bianca, infatti, presenta caratteristiche chimiche e fisiche molto simili a quelle dei materiali ceramici, tendendo a mostrare un comportamento di tipo fragile e dando origine spesso a fenomeni di distacco e di scagliatura [26].

Valutazioni sclerometriche

In Fig. 7 sono riportati i profili di microdurezza Vickers dell'acciaio 41CrAlMo7 NC, NC+O, N e N+O.

Risulta evidente che i campioni nitrurati presentano valori di microdurezza superficiale maggiore e raggiungono profondità di indurimento superiori rispetto ai nitrocarbureti: è noto che la presenza del carbonio dello strato dei composti ne incrementa la duttilità a discapito della durezza superficiale [1, 2, 14, 15, 24, 26]. L'ossidazione, eseguita sia dopo nitrurazione che dopo nitrocarburazione, contribuisce ad incrementare la profondità di indurimento totale ed efficace determinando una sensibile diminuzione della microdurezza superficiale [1-3, 14].

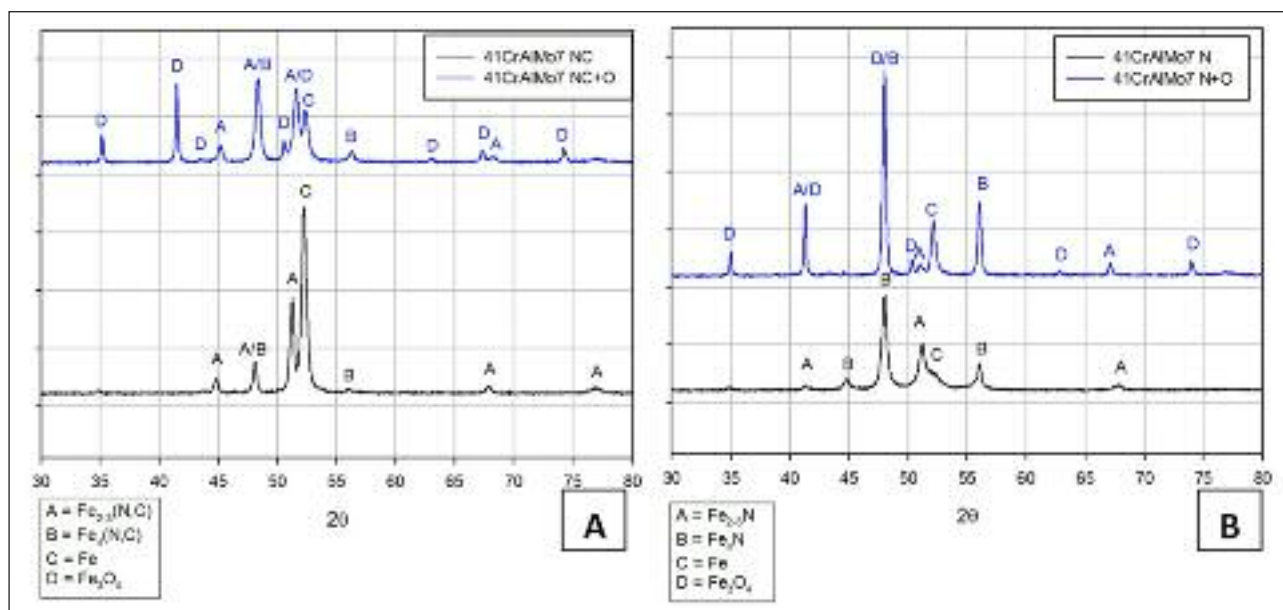


FIG. 6 Diffrattogramma a RX dei campioni NC e NC+O dell'acciaio 41CrAlMo7.

X-ray diffractograms for the NC and N+O (A) and for N and N+O (B).

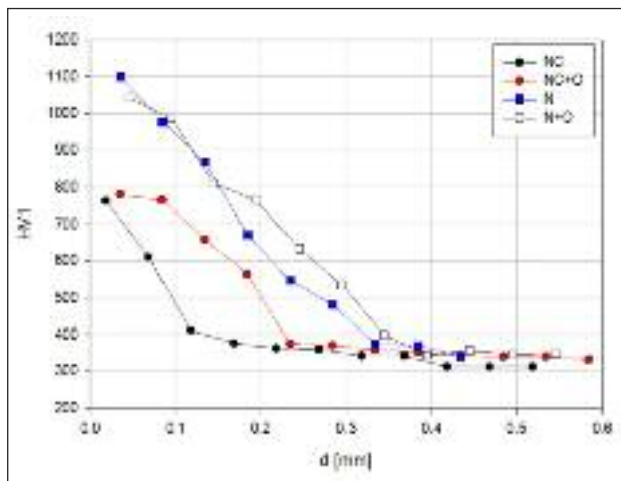


FIG. 7 Profili di microdurezza HV₁ dell'acciaio 41CrAlMo7 NC, NC+O, N e N+O.

HV₁ microhardness profile of 41CrAlMo7 steel NC, NC+O, N and N+O.

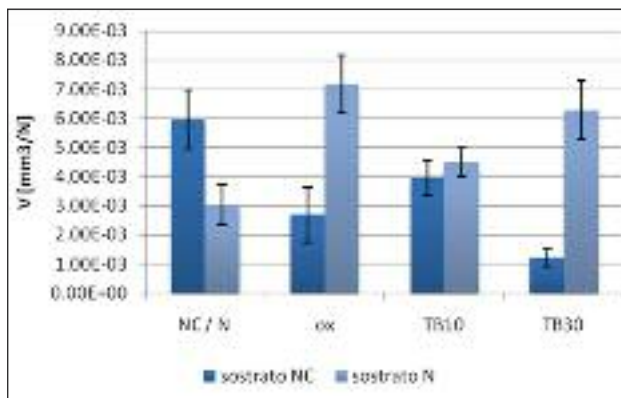


FIG. 8 Parametro V dopo 1000 m di strisciamento dall'acciaio 41CrAlMo7 nei vari stati di trattamento.

Samples worn volume (V) after 1000m sliding.

Prove tribologiche

Le prove tribologiche, eseguite nelle condizioni riportate in Tab. IV sui campioni negli stati di trattamento termochimico, senza e con successiva ossidazione ed anche dopo impregnazione dei provini ossidati in olio TB (vedi Tab.II), hanno permesso di valutare il parametro V, volume di materiale asportato normalizzato per il carico applicato, che fornisce indicazioni sulla resistenza a usura del materiale.

In Fig. 8 sono riportati i valori di V dell'acciaio 41CrAlMo7 in tutti gli stati di trattamento di Tab. II. La nitrurazione è il trattamento che garantisce la più elevata resistenza a usura: il campione N, presentando valori di HV₁ superiori e una superficie più liscia e regolare, evidenzia il minore valore di V. Positivo è l'effetto dell'ossidazione dopo NC, mentre dopo N è causa di una decisa diminuzione della resistenza a usura. L'effetto delle impregnazioni sulla resistenza a usura è evidente solo se eseguita nell'emulsione al 30% di olio su NC.

Nelle Figg. 9 - 11 sono riportate alcune micrografie delle tracce di usura rilevate nei provini di NC e N+O dell'acciaio 41CrAlMo7, gli altri campioni presentano caratteristiche analoghe.

Dall'analisi delle tracce di usura presenti sui campioni emerge

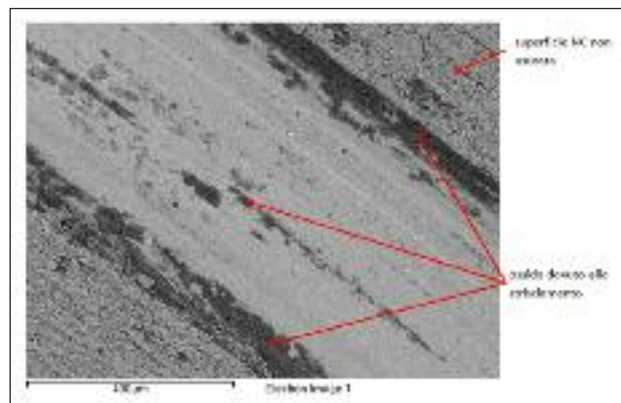


FIG. 9 Micrografia SEM-BSE della traccia di usura di un campione NC dell'acciaio 41CrAlMo7.

SEM-BSE micrographs of 41CrAlMo7 NC wear track.

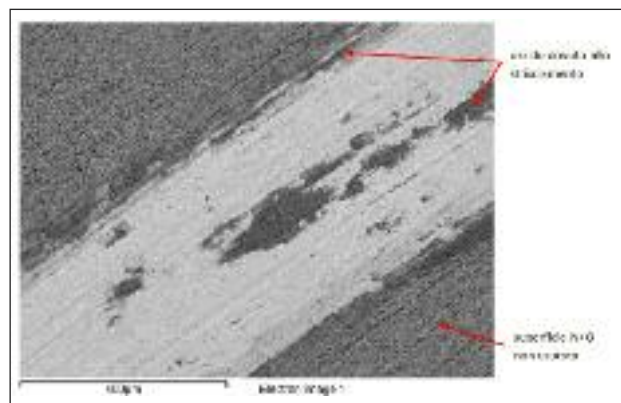


FIG. 10 Micrografia SEM-BSE della traccia di usura di un campione N+O dell'acciaio 41CrAlMo7.

SEM-BSE micrographs of 41CrAlMo7 N+O wear track.

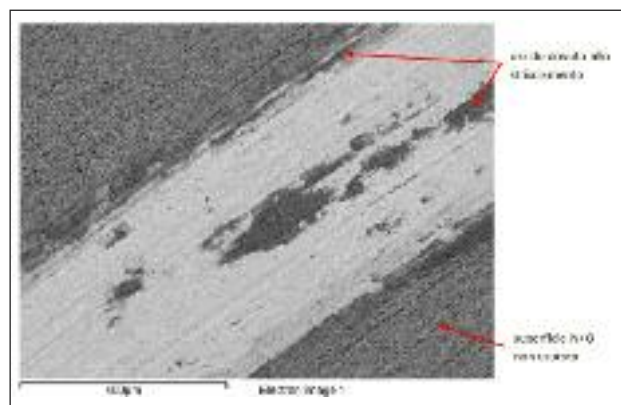


FIG. 11 Micrografia SEM-SE della traccia di usura di un campione N+O dell'acciaio 41CrAlMo7.

Polarization curves of 41CrAlMo7 steel NT, NC, NC+O, NC+O+TB10 and NC+O+TB30.

che, dopo 1000 m di strisciamento contro la sfera di Al₂O₃, solo parte dello strato superficiale indurito è asportato (Fig. 10), a dimostrazione di una discreta resistenza a usura esibita dai provini sottoposti a tutti i trattamenti analizzati. In tutte le tracce di usura è stata riscontrata la presenza di ossido, prevalentemente tipo Fe₂O₃, a dimostrazione dell'attivazione di un meccanismo di usura di tipo tribossidativo.

Prove di corrosione

La resistenza a corrosione dell'acciaio 41CrAlMo7, sia allo stato NT che dopo tutti i trattamenti di Tab. II è stata valutata con prove di corrosione in cella elettrochimica in ambiente salino neutro (NaCl 3.5%). In particolare sono state determinate le curve di polarizzazione $E - \log i$ attraverso cui è possibile fare considerazioni su corrente di corrosione e potenziale di corrosione.

In Figg. 12 e 13 sono riportate le curve di polarizzazione potenziodinamica dei provini NT e trattati secondo Tab. II, dalla cui analisi è possibile valutare qualitativamente e quantitativamente il comportamento a corrosione dei materiali. Dalle curve di Fig. 12 emerge che il campione NT è caratterizzato da un potenziale molto negativo e densità di corrente molto elevata, a significare che è immediatamente attivo e quindi scarsamente resistente a corrosione. I trattamenti NC e NC+O determinano uno spostamento delle curve verso valori di potenziali più positivi rispetto NT e verso densità di corrente inferiori. Questi risultati dimostrano che un buon incremento della resistenza a corrosione si ottiene già con il trattamento NC. Positivo è, inoltre, l'effetto dell'ossidazione che migliora sensibilmente la resistenza a corrosione rispetto al provino NC diminuendo la corrente che attraversa il materiale e quindi la velocità di corrosione del materiale. Questo miglioramento è dovuto alla presenza dell'ossido che, oltre a fornire un rivestimento passivo, occlude parzialmente le microporosità presenti sulla superficie, diminuendo la rugosità superficiale e quindi la superficie reale esposta alla corrosione (Tab. VI). Decisivo è l'effetto delle impregnazioni, che assicurano la migliore protezione dell'acciaio nell'ambiente salino. La migliore resistenza a corrosione è esibita dal provino NC+O+TB30 anche se una buona protezione si ottiene già con NC+O+TB10. La pendenza del tratto anodico delle curve NC+O+TB10 e NC+O+TB30 è quasi verticale. Questo significa che lo stato di passivazione raggiunto con l'ossidazione e con le impregnazioni è stabile poiché per variazioni elevate del potenziale varia poco la densità di corrente.

In Fig. 12 sono riportate le curve di polarizzazione potenziodinamica del provino NT e dei provini trattati con sostrato N. Già con il trattamento di nitrurazione si assiste ad un deciso miglioramento della resistenza a corrosione; l'ossidazione, spostando la curva verso potenziali meno nobili e correnti più elevate (anche di un ordine di grandezza) rispetto al provino N,

è causa di una diminuzione rilevante della resistenza a corrosione; anche in questo caso, il trattamento che assicura il miglior comportamento in ambiente salino è quello che prevede l'impregnazione nell'emulsione dell'olio TB, specialmente quando concentrato al 30%, anche se una eccellente resistenza a corrosione è esibita dal provino N+O+TB10. Si evidenzia che, nuovamente, il ramo anodico dei provini N+O+TB10 e N+O+TB30 termina con un ampio tratto rettilineo verticale. In definitiva, dalle prove di corrosione in ambiente salino neutro è emerso che:

- il campione NT, non presentando alcun tipo di protezione, è immediatamente attivo alla corrosione ed è caratterizzato da elevata velocità di corrosione;
- rispetto al campione NT, tutti i trattamenti studiati incrementano notevolmente la resistenza a corrosione;
- nitrocarburazione e nitrurazione apportano un deciso incremento alla resistenza a corrosione del materiale in termini di potenziale a circuito aperto, potenziale di corrosione e corrente di corrosione. Un miglior stato di passivazione si raggiunge con il trattamento di nitrurazione, poiché la superficie è morfologicamente la più liscia e regolare;
- l'ossidazione migliora la resistenza a corrosione quando eseguita su sostrato NC, mentre la decrementa se eseguita su sostrato N, nonostante si formi sempre un film di Fe_3O_4 . Questo diverso effetto del trattamento di ossidazione trova spiegazione nella morfologia superficiale dello strato ossidato, compatto nel campione NC+O, poroso nel campione N+O. La porosità del campione N+O è probabilmente causa di fenomeni di corrosione localizzata che causano un rapido deterioramento del materiale;
- decisivo per la resistenza a corrosione è l'effetto del trattamento di impregnazione, già nell'emulsione contenente la minor concentrazione di olio. L'adsorbimento di olio sulla superficie inibisce o rallenta lo scambio elettronico all'interfase, diminuendo notevolmente così la velocità del processo corrosivo.

CONCLUSIONI

Dai risultati delle prove sperimentali è emerso che:

- nitrocarburazione e nitrurazione inducono la formazione di superfici morfologicamente differenti: la superficie nitrurata si presenta liscia, regolare e quasi priva di porosità, la nitro-

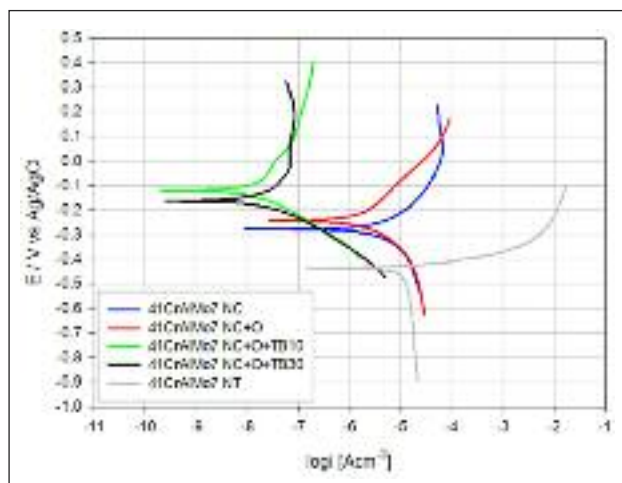


FIG. 12 Curve di polarizzazione potenziodinamica dei materiali NT, NC, NC+O, NC+O+TB10 e NC+O+TB30.

Polarization curves of 41CrAlMo7 steel NT, N, N+O, N+O+TB10 and NC+O+TB30.

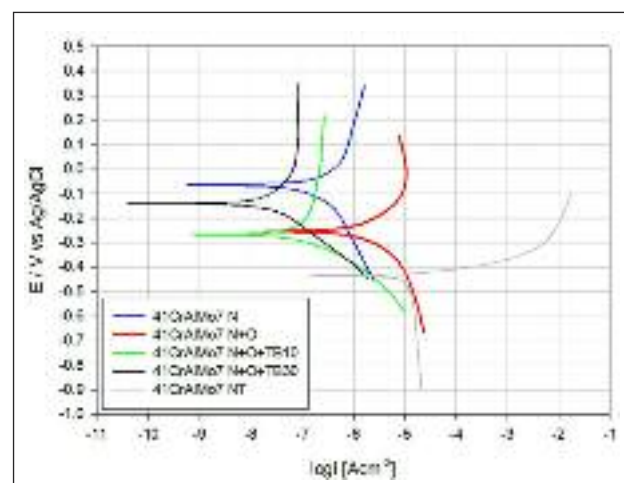


FIG. 13 Curve di polarizzazione potenziodinamica dei materiali NT, N, N+O, N+O+TB10, N+O+TB30.

Polarization curves of 41CrAlMo7 steel NT, N, N+O, N+O+TB10 and N+O+TB30.

carbureta evidenza elevata rugosità e la presenza di microcavità;

- nitrocarburazione e nitrurazione, rispetto al materiale non trattato, incrementano notevolmente la resistenza a usura e a corrosione;
- la nitrurazione è il trattamento che assicura la migliore resistenza a usura;
- per ossidazione, sia su sostrato nitrurato che nitrocarburato, si forma Fe_3O_4 . La morfologia dell'ossido superficiale è influenzata dalla composizione e dalla morfologia del sostrato su cui cresce: su sostrato nitrocarburato lo strato di ossido si presenta liscio, regolare, poco poroso e ben aderente; su sostrato nitrurato si forma un ossido molto poroso, irregolare e con scarsa adesione. Pertanto l'ossidazione promuove una sensibile diminuzione della rugosità superficiale e dell'area effettivamente esposta rispetto al materiale nitrocarburato, ma nel materiale nitrurato è causa di un notevole incremento della porosità, della rugosità e dell'effettiva area superficiale. Infatti, in termini di coefficiente d'attrito, resistenza a usura e resistenza a corrosione l'effetto dell'ossidazione è positivo su sostrato nitrocarburato, negativo su sostrato nitrurato;
- l'effetto delle impregnazioni sulla resistenza a usura è limitato, decisivo sulla resistenza a corrosione già con l'emulsione contenente la percentuale minore di olio.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia la Proterm SpA di Calderara di Reno (BO), per la disponibilità alla fornitura di materiali e trattamenti.

RIFERIMENTI

- [1] S. Barella, M. Boniardi, F. D'Errico, A. Sironi, *La Metallurgia Italiana* vol. aprile 2007
- [2] G. Poli, P. Veronesi, R. Giovanardi, R. Sola, A. Zanotti, S. Masini, *La Metallurgia Italiana* vol. settembre 2008
- [3] G. Poli, P. Veronesi, R. Giovanardi, R. Sola, A. Zanotti, S. Masini, *Proc. 32° Convegno Nazionale AIM*, 2008, Ferrara
- [4] M. Uma Devi, T.K. Chakraborty, O.N. Mohanty, *Surface and Coating technology*, vol. 116-119 (1999), pp. 212-221
- [5] E. De Las Heras, D.A. Egidi, P. Corengia, D. González-Santamaría, A. García-Luis, M. Brizuela, G.A. López, M. Flores Martinez, *Surface and Coating Technology*, vol. 202 (2008), pp. 2945-2954
- [6] R. Sola, P. Veronesi, R. Giovanardi, C. Calzolari, A. Zanotti, *Proc. 22° Convegno Nazionale sui trattamenti termici*, 2009, Salsomaggiore
- [7] R. Sola, P. Veronesi, R. Giovanardi, C. Calzolari, A. Zanotti, *Proc. G. N. Protezione e Corrosione*, 2009, Udine
- [8] Eun-Kab Jeon, Ik Min Park, Insup Lee, *Material Science Engineering A*, vol. 449-451 (2007), pp. 668-871
- [9] M. Mirjani, A. Shafyei, F. Ashrafzadeh, *Vacuum*, vol. 83 (2009), pp. 1043-1048
- [10] C. Mittermeijer, *Harterei-Technische Mitteilungen*, patent number EP19920401633, vol. 40, (1985) pp. 77-79
- [11] K. Celik, *Surface and Coating Technology*, vol. A242, (1996) pp. 283-286
- [12] Y.H. Qianga, S.R. Ge, Q.J. Xue, *Journal of Material Processing Technology*, vol. 101 (2000), pp. 180-185
- [13] C. Menapace, L. Cislighi, A. Magistrelli, V. Stoyanova, A. Molinari, *La Metallurgia Italiana*, Vol. aprile 2008
- [14] S. Hoppe, *Surface and Coating Technology*, vol. 98 (1998), pp. 1199-1204
- [15] F. Borgioli, A. Fossati, E. Galvanetto, T. Bacci, *Surface and Coating Technology*, vol. 162 (2002), pp. 61-66
- [16] M. Zlatanovic, N. Popovic, Z. Bogdanov, S. Zlatanovic, *Surface and Coating Technology*, vol. 177 -178 (2004), pp. 277-283
- [17] A. Esfahania, M. H. Sohia, J. Rassizadehghania, F. Mahboubi, *Vacuum*, vol. 82 (2008), pp. 346-351
- [18] B. Ma, A. K. Tieu, C. Lu, Z. Jiang, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 125-126 (2002), pp. 657-663
- [19] E. S. Gadelmawla, M. M. Koura, T. M. A. Maksoud, I. M. Elewa, H. H. Soliman, *Journal of Material Processing Technology*, vol. 123 (2002), pp. 133-145
- [20] M. Sedlacek, B. Podgornik, J. Vizintin, *Wear*, vol. 266 (2009), pp. 482-487
- [21] Y.H. Qianga, S.R. Ge, Q.J. Xu, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 101 (2000), pp. 180±185
- [22] W. Grzesik, S. Brol, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 134 (2003), pp. 265-272
- [23] W. Grzesik, T. Wanat, *Journal of Materials Processing Technology* vol. 169 (2005), pp. 364-371
- [24] T. Bell, Y. Sun, A. Suhadi, *Vacuum*, vol. 59 (2000), pp. 14-23
- [25] A. Esfahania, M. H. Sohia, J. Rassizadehghania, F. Mahboubi, *Vacuum*, vol. 82 (2008), pp. 346-351
- [26] M. Boniardi, F. D'Errico, C. Tagliabue, *Proc. XXXIV Convegno Nazionale AIM*, Milano, settembre 2005

Abstract

Post-treatment surface morphology effect on the wear and corrosion resistance of nitrided and nitrocarburized 41 CrAlMo7 steel

Keywords:

wear, corrosion, nitriding, nitrocarburizing, post-oxidation, impregnation, surface morphology

The use of thermochemical treatments to enhance fatigue and wear resistance performances of highly stressed mechanical components is well known and established [1,2]. The application of treatments like nitriding and nitrocarburizing to construction steels results in a hardened layer with limited distortion and dimensional variation. However, nitriding and nitrocarburizing can alter not only the steels mechanical properties, but also their corrosion resistance. Thus, trade-off solutions are usually required when the project requirements involve both wear and corrosion resistance. Post-treatments, like oxidation and oil impregnation, can help overcome this dichotomy, leading to high-performance engineered surfaces. Aim of the work is the characterization and optimisation of post-treatments on nitrided and nitrocarburized 41CrAlMo7 steel, in order to improve corrosion resistance and to reduce wear during dry sliding against counterparts. In this study, two kinds of post-treatments have been performed after gaseous nitriding and nitrocarburizing: a) oxidation, b) oxidation and oil impregnation using two different oil in water emulsions (10wt% and 30wt% oil). The morphological features of the post-treated surface have been characterized using optical profilometry and atomic force microscopy, in order to evaluate the surface morphology influence on wear and corrosion resistance. It can be concluded that, in the applied experimental conditions,:

- nitrocarburizing and nitriding originate surfaces with very different morphology: nitrided surface is smooth, regular with a low porosity, while after nitrocarburizing the surface presents higher roughness parameters and abundant open microporosity;
- nitriding and nitrocarburizing promote a significant improvement of wear resistance. Nitrided 41CrAlMo7 presents the lowest wear rate because of its surface hardness. Oxidation treatments causes a moderate surface hardness decrease, but an increase of total and effective hardening depth;
- oxidation forms Fe₃O₄ on both nitrided and nitrocarburized samples. The oxide surface morphology is influenced by the substrate chemical composition and mainly by the surface morphology of the treated substrate: on the nitrocarburized sample the oxide is smooth, non porous and well adhered to the substrate; on nitrided substrate the oxide presents higher roughness value and a high porosity content. As a consequence, oxidation promotes an improvement of wear and corrosion resistance when performed on nitrocarburized substrate, but it has a detrimental effect on corrosion and wear resistance when it is performed after nitriding;
- oil impregnation effect on wear resistance is moderate, but it is decisive on corrosion resistance, because the oil acts as an insulating barrier.