

NITRURAZIONE E POST-OSSIDAZIONE SU ACCIAI SPECIALI DA COSTRUZIONE: CORROSIONE, USURA E FATICA

S. Barella, M. Boniardi, F. D'Errico, A. Sironi

Gli acciai nitrurati sono spesso sottoposti al trattamento di post-ossidazione per migliorare la loro resistenza alla corrosione; tuttavia non è noto quale sia l'effetto di questo post-trattamento sulle proprietà meccaniche dei componenti così trattati, in particolare sulla resistenza a fatica.

Il presente lavoro mostra i risultati di una serie di prove di corrosione, di fatica e di usura su un acciaio 42CrMo4 nitrurato e successivamente post-ossidato in differenti atmosfere.

Le condizioni di prova analizzate sono state le seguenti:

- 1. nitrurazione controllata in gas (550° C per 6.5 ore)*
- 2. come 1 seguito da un trattamento di post-ossidazione in H₂O (525° C per 3 ore)*
- 3. come 1 seguito da un trattamento di post-ossidazione in CO₂ (525° C per 3 ore)*
- 4. come 1 seguito da un trattamento di post-ossidazione in NO_x (525° C per 3 ore)*

Le quattro condizioni sperimentali indicate sono state inizialmente analizzate secondo i metodi di studio classici dei trattamenti termochimici superficiali (esami metallografici, diffrazione a raggi x, prove di microdurezza). Successivamente è stata valutata la resistenza alla corrosione degli strati nitrurati e nitrurati-ossidati mediante curve potenziodinamiche in soluzione neutra contenente 35 g/L di NaCl a temperatura ambiente. Le prove di fatica sono state eseguite in flessione rotante determinando il limite di fatica dei campioni mediante il metodo stair case breve (metodo di Dixon). Il comportamento ad usura è stato studiato mediante una macchina di prova in configurazione pin-on-ring in condizione di strisciamento a secco (antagonista: WC-9%Co): tale prova ha permesso di determinare sia la perdita di peso in funzione della distanza "strisciata" sia il coefficiente di attrito. I provini post-ossidati, grazie alla presenza di nitruri di ferro (tipo Fe₃N and Fe₄N) e magnetite sulla parte più esterna dello strato indurito, mostrano un miglior comportamento a corrosione e ad usura rispetto ai provini solo nitrurati. La resistenza a fatica risulta essere identica per tutte le condizioni sperimentali analizzate, confermando che la post-ossidazione non peggiora il comportamento meccanico dei componenti così trattati.

PAROLE CHIAVE: acciaio, trattamenti termici, corrosione, fatica, tribologia

INTRODUZIONE

La nitrurazione è un trattamento termochimico di diffusione di azoto atomico in una matrice ferritica. Questo trattamento porta alla formazione di uno strato superficiale ad elevata durezza e migliora sia la resistenza a fatica sia la resistenza ad usura dei componenti così trattati. All'interno di un strato nitrurato si

possono generalmente identificare due zone. La zona più prossima alla superficie, molto sottile (5÷30 µm), è costituita principalmente da composti dell'azoto con Fe, Cr, Al, Mo, Mn (nel caso del ferro si tratta di nitruri ε-Fe₂N e γ'-Fe₄N). Viene generalmente chiamata "coltre bianca" per la particolare colorazione della microstruttura che, dopo attacco chimico, appare biancastra.

Al di sotto della coltre bianca si trova la cosiddetta "zona di diffusione", in cui l'azoto è disperso sia in forma di composti che, soprattutto, in soluzione solida del reticolo cristallino [Çelik, 1996].

Normalmente lo strato di coltre bianca è poroso e questo fatto

Silvia Barella, Marco Boniardi,
Fabrizio D'Errico, Alessia Sironi
Politecnico di Milano,
Dipartimento di Meccanica

MATERIALE	C	MN	CR	SI	P	S	MO
42CrMo4	0,38	0,65	1,20	0,4	0,03	0,032	0,15

Tab. 1

Composizione chimica (peso %) del materiale analizzato.

Chemical composition (wt.%) of the tested material.

tende a ridurre la resistenza alla corrosione dei componenti trattati.

Una possibile soluzione per ovviare a questo problema è data dal trattamento di post-ossidazione, comunemente applicato in questi ultimi anni dopo i processi di nitrurazione e nitrocarburatione per migliorare la resistenza a corrosione in aria [Hoppe, 1998] [Dawes, 1983].

Nel doppio processo nitrurazione + post-ossidazione, lo strato nitrurato deve essere visto come il substrato per il successivo processo di ossidazione [Mittermeijer, 1985]. La formazione e la morfologia dello strato di ossido è perciò fortemente influenzata dalla porosità e dalla natura della coltre bianca: se il trattamento di post-ossidazione è realizzato correttamente, si osserverà la parziale decomposizione dei nitruri di ferro in ossidi (principalmente magnetite e ematite) e la successiva costipazione dei micropori della coltre bianca [Zlatanovic, 2004].

Benché sia noto che i trattamenti di nitrurazione seguiti da post-ossidazione migliorino la resistenza alla corrosione degli acciai, tuttavia mancano informazioni sull'effetto di questi processi su alcune loro proprietà meccaniche, quali ad esempio la resistenza a fatica e ad usura.

Scopo del presente lavoro per poter contribuire alla comprensione dei fenomeni è perciò quello di determinare le proprietà meccaniche di resistenza a fatica e ad usura di strati nitrurati e ossidati, nonché verificare la loro effettiva resistenza alla corrosione. A tal fine sono stati presi in considerazione i risultati sperimentali di differenti prove eseguite su strati nitrurati e post-ossidati, confrontandoli con quelli ottenuti sul corrispondente strato nitrurato, non soggetto al trattamento di post-ossidazione.

MATERIALE	YS [MPa]	UTS [MPa]	EI [%]	Z [%]
AISI 4140	1110	1185	15,4	55,7

Tab. 2

Proprietà meccaniche del materiale analizzato.

Mechanical properties of the tested material.

PARTE SPERIMENTALE

Materiali e trattamenti

Il materiale studiato è un acciaio 42CrMo4 temprato e rinvenuto (bonificato), proveniente da barre di 12 mm di diametro. La composizione chimica e le proprietà meccaniche sono riportate nelle Tab. 1 e 2. La composizione chimica di questo acciaio è, come si può notare, del tutto sovrapponibile a quella di un acciaio tipo AISI 4140.

La microstruttura rilevata dopo attacco con Nital 2% è martensite rinvenuta con una durezza dell'ordine dei 300 e 320 HV.

Tutti i provini ricavati dalle barre in oggetto hanno subito un trattamento di nitrurazione gassosa con potenziale controllato a 550°C per 6.5 ore in un forno industriale. Successivamente i provini sono stati post-ossidati a 525°C per 3 ore utilizzando tre differenti atmosfere gassose ossidanti (H₂O, CO₂ e NO_x), in modo da ottenere le seguenti quattro condizioni sperimentali di trattamento:

- provini nitrurati;
- provini nitrurati e post-ossidati in H₂O;
- provini nitrurati e post-ossidati in NO_x;
- provini nitrurati e post-ossidati in CO₂.

Prove sperimentali

Al fine di caratterizzare lo strato nitrurato e quelli nitrurati e post-ossidati, tutti i provini sono stati inizialmente analizzati con metodi tradizionali mediante microscopia ottica ed elettronica a scansione, determinazione del profilo di microdurezza (Vickers, 100 gf) e diffrazione a raggi-x (radiazione Cu K α in film sottile).

Il comportamento a corrosione è stato valutato determinando le

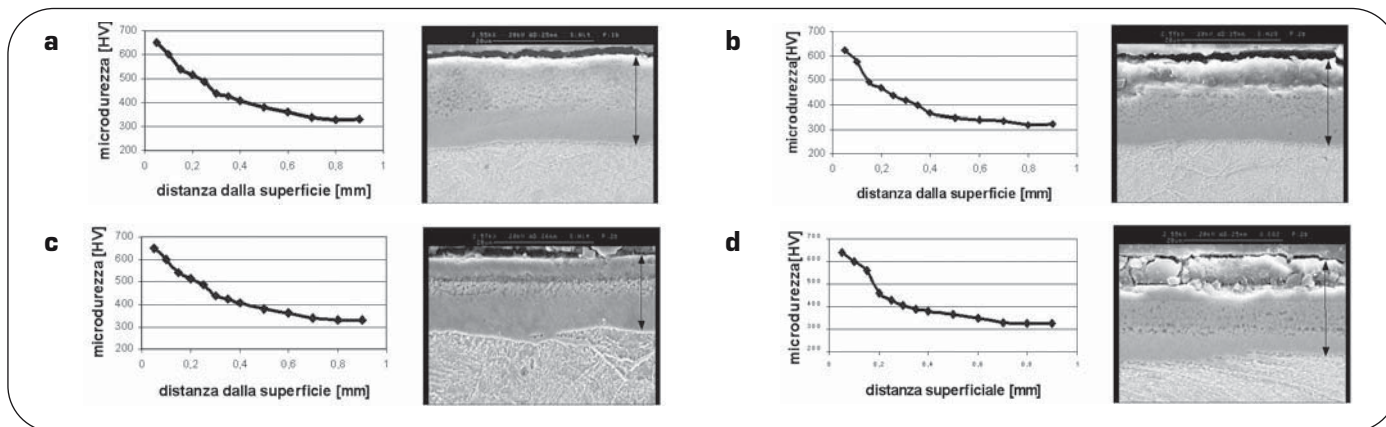
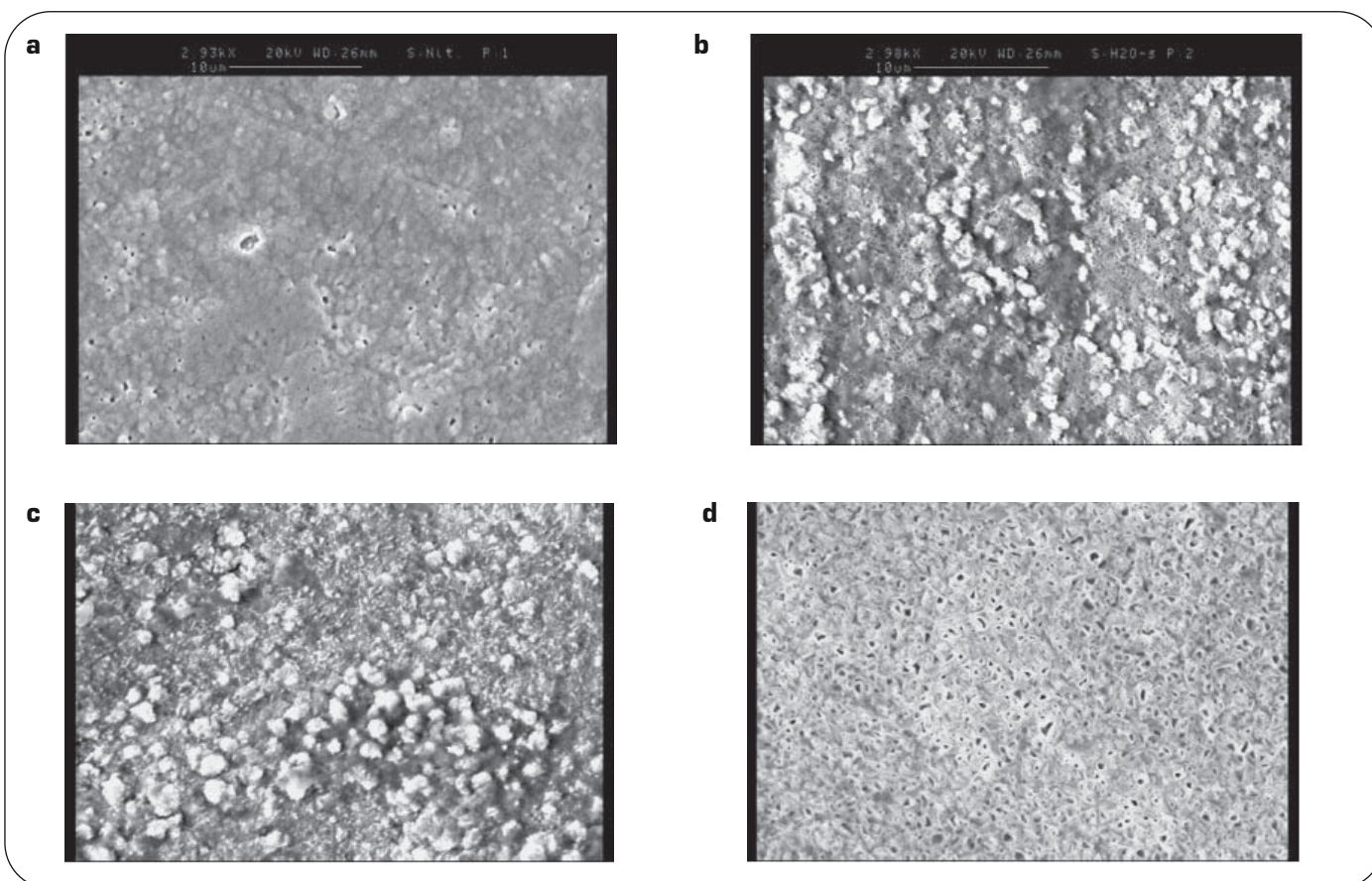


Fig. 1

Profili di microdurezza e aspetto microstrutturale dello strato dei composti per i quattro trattamenti studiati.

a) Provino nitrurato: profondità efficace: 240 μ m; strato dei composti (freccia): 16 μ m. b) Provino nitrurato e post-ossidato in H₂O: profondità efficace: 280 μ m; strato dei composti: 14 μ m. c) Provino nitrurato e post-ossidato in NO_x: profondità efficace: 280 μ m; strato dei composti: 14 μ m. d) Provino nitrurato e post-ossidato in CO₂: profondità efficace: 260 μ m; strato dei composti: 16 μ m.

Microhardness profiles and microstructural features of the white layer for each treatments. a) Nitrided specimen: effective depth: 240 μ m; compound layer (arrow): 16 μ m. b) Nitrided and H₂O post-ox specimen: effective depth: 280 μ m; compound layer (arrow): 14 μ m. c) Nitrided and NO_x post-ox specimen: effective depth: 280 μ m; compound layer: 14 μ m (arrow). d) Nitrided and CO₂ post-ox specimen: effective depth: 260 μ m; compound layer: 16 μ m (arrow).



ossidi di ferro, permette di ottenere una progressiva costipazione delle microporosità dello strato dei composti [Hoppe, 1998] [Borgioli, 2002].

I differenti livelli di ossidazione ottenuti in questo studio possono perciò essere spiegati attraverso semplici considerazioni legate al potenziale di ossidazione dell'atmosfera nel forno.

Se si considera che tutti i trattamenti di post-ossidazione sono stati realizzati alla stessa temperatura e per la stessa durata, si arriva alla probabile conclusione che l'attività dell'ossigeno nelle atmosfere ossidanti è differente; in ordine crescente, dal meno ossidante al più ossidante: NO_x , H_2O e CO_2 [Mahboubi, 2005].

La morfologia superficiale dei nitruri e degli ossidi, ottenuta dopo i quattro trattamenti studiati, è riportata in Fig. 3.

Le immagini delle superfici trattate mettono in luce ulteriori differenze morfologiche tra i provini studiati. I provini solo nitrurati presentano limitate microporosità affioranti alla superficie; una situazione con più marcata microporosità può essere osservata invece nei provini post-ossidati in CO_2 . Al contrario, sia gli strati post-ossidati in H_2O che in NO_x mostrano uno strato di ossidi uniforme e continuo, senza microporosità.

Prove di Corrosione

In Fig. 4 sono riportate le curve potenziodinamiche (PD) per i quattro trattamenti studiati. Tutte le curve PD mostrano un comportamento attivo-passivo con un plateau di pseudo-passività di ampiezza ϕ_{VP} ed un potenziale di rottura del film passivo VBD; la densità di corrente di passivazione è indicata con ip.

I valori di questi tre parametri, strettamente correlati alla resistenza alla corrosione del materiale/trattamento esaminato, sono riportati nella Tab. 3. Le prove evidenziano chiaramente come la resistenza alla corrosione a temperatura ambiente in soluzione neutra contenente 35 g/l di NaCl sia strettamente dipendente dal trattamento eseguito.

Fig. 3 *Aspetto superficiale dei quattro trattamenti studiati. a) Provini nitrurati; b) Provini post-ossidati in H_2O ; c) Provini post-ossidati in NO_x ; d) Provini post-ossidati in CO_2 .*
SEM surface micrographs of tested samples. a) Nitrided specimen; b) Nitrided and H_2O post-ox specimen; c) Nitrided and NO_x post-ox specimen; d) Nitrided and CO_2 post-ox specimen.

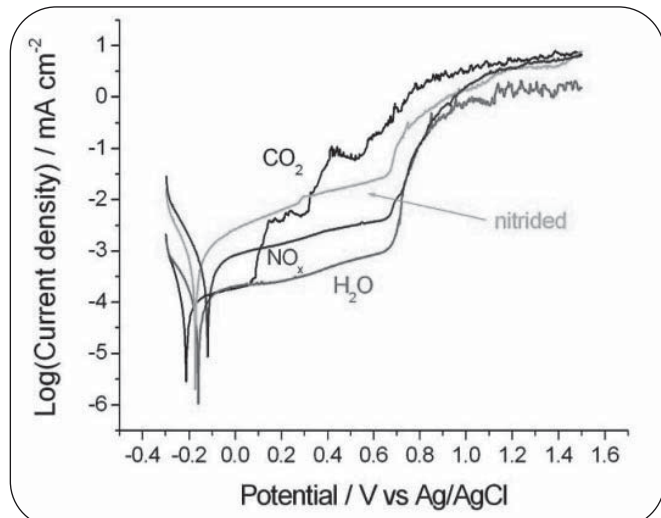


Fig. 4 *Curve potenziodinamiche per i quattro trattamenti studiati.*
PD curves of tested specimens.

PROVINO	ΔV_p (mV) vs. Ag/AgCl	V_{BD} (mV) vs. Ag/AgCl	Log i_p (mA/cm ²)
Nitrurati	843	666	~ -2.9
Post-ox H ₂ O	869	706	~ -3.8
Post-ox NO _x	790	679	~ -3.2
Post-ox CO ₂	293	85	~ -3.8

▲
Tab. 3

Valori di ΔV_p e V_{BD} per i diversi trattamenti.

ΔV_p e V_{BD} for tested specimens.

▼
Tab. 4

Tasso d'usura (mm³/mN) dei quattro trattamenti studiati.

Wear rate (mm³/mN) for the tested treatments (applied load: 100N).

PROVINI NITRURATI	PROVINI POST-OX IN H ₂ O	PROVINI POST-OX IN NO _x	PROVINI POST-OX IN CO ₂
4,56 · 10 ⁻⁶	3,61 · 10 ⁻⁶	2,81 · 10 ⁻⁶	4,62 · 10 ⁻⁶

I provini nitrurati e nitrurati + post-ossidati in H₂O e NO_x mostrano tutti un campo di passivazione molto esteso dell'ordine di 800-850mV con valori di tensione di rottura quasi equivalenti e prossimi a 700mV. Una certa differenza è invece osservabile in termini di densità di corrente, ossia in termini di velocità di corrosione degli strati, dove il migliore comportamento è mostrato dai provini post-ossidati in H₂O seguiti dai provini post-ossidati in NO_x e da quelli semplicemente nitrurati.

Un discorso a parte meritano i provini post-ossidati in CO₂. Inizialmente la densità di corrente misurata è del tutto confrontabile con quella dei provini post-ossidati in H₂O ma, dopo un limitato aumento di tensione (circa 300 mV) si assiste alla rottura prematura del film passivo con conseguente comportamento attivo e peggioramento della resistenza alla corrosione dello strato post-ossidato.

Prove di usura

In Fig. 5 è riportato il grafico rappresentativo delle prove di usura ove si può osservare l'andamento della perdita di volume dei provini in relazione alla distanza di strisciamento percorsa.

Poiché il comportamento mostrato in Fig. 5 rappresenta la condizione di usura quando il contatto tra le due superficie è a regime, si osserva un andamento pressoché lineare della perdita di volume. A

regime, infatti, i tassi d'usura per tutti i trattamenti studiati sono tra loro confrontabili (medesimo ordine di grandezza) come mostrato in Tab. 4. [Alsaran, 2004].

Analizzando in dettaglio i dati si osserva, però, che gli strati superficiali sottoposti a prova mostrano due comportamenti distinti.

I provini solo nitrurati e quelli post-ossidati in CO₂ si comportano in modo simile evidenziando valori di usura lineare ben superiori a quelli dei provini trattati con H₂O e NO_x.

Questo differente comportamento trova spiegazione considerando la morfologia dello strato ossidato. Se l'ossido si presenta compatto e uniforme, come nel caso della post-ossidazione con H₂O o con NO_x, si manifesta un'azione lubrificante con riduzione del danneggiamento per usura; se, al contrario, l'ossido è fragile e viene scalfito durante le prime fasi del contatto, il comportamento ad usura dello strato post-ossidato è molto simile a quello dello strato solo nitrurato [Alsaran, 2004].

Le prove eseguite hanno permesso di determinare anche il coefficiente d'usura; in condizioni di regime il coefficiente d'usura μ è pressoché costante per tutti i trattamenti studiati e si attesta attorno ad un valore pari a 0,51.

La morfologia superficiale, dopo le prove di usura, è riportata in Fig. 6. Le micrografie di Fig. 6 mostrano sistematicamente un meccanismo di usura di tipo tribo-ossidativo, come del resto prevedibile sulla base delle condizioni di prova e del materiale esaminato [Straffelini, 2001][So, 2002]. In tutti i casi la superficie dei provini non appare deformata plasticamente; solo per il provino nitrurato si possono identificare alcune piccole zone caratterizzate da meccanismi di usura adesiva.

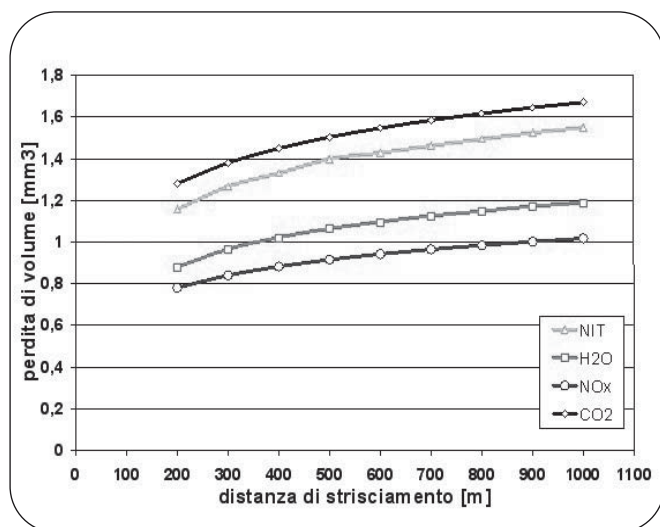
Prove di fatica

I risultati delle prove di fatica sono stati analizzati secondo il metodo di Dixon (o metodo staircase breve); i valori così calcolati sono riportati in Fig. 7. Poiché il limite di fatica del materiale base non nitrurato è dell'ordine di 450-500 MPa [Çelik, 1995], tutti i trattamenti studiati hanno mostrato un significativo innalzamento del limite di fatica con incrementi che si attestano tra +61% e +76%, in funzione del tipo di trattamento.

I risultati sperimentali mostrano piccole variazioni dei limiti di fatica tra i diversi trattamenti: questo conferma che la post-ossidazione, eseguita dopo nitrurazione, non produce effetti dannosi sulle proprietà dinamiche dei provini nitrurati.

La nucleazione e la propagazione delle cricche a fatica sono ben evidenziate mediante le analisi al SEM delle superfici di frattura. Tutti i provini rotti hanno la stessa morfologia frattografica come esemplificato in Fig. 8.

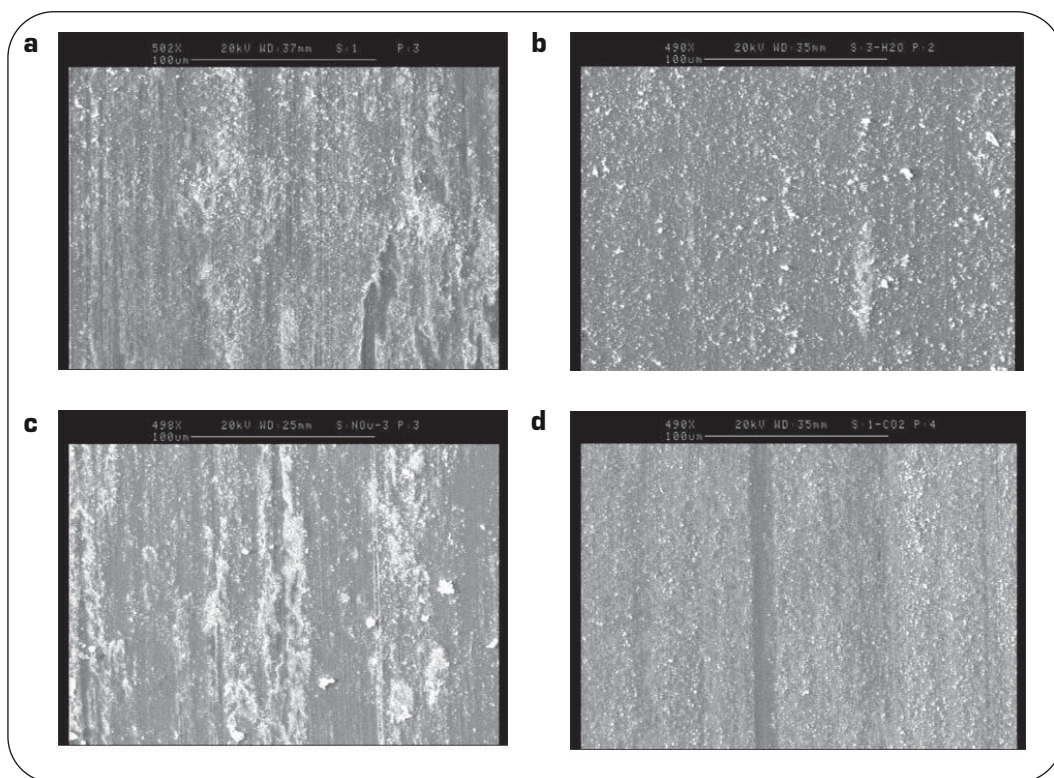
La zona di nucleazione della cricca di fatica si rileva sistematicamente in corrispondenza di un'inclusione non metallica e mostra la



▲
Fig. 5

Perdita di volume in funzione della distanza di strisciamento.

Volume loss as a function of sliding distance.



▲
Fig. 6

Aspetto della superficie d'usura. a) Provino nitruato; b) Provino post-ox. in H₂O; c) Provino post-ox. in NO_x; d) Provino post-ox. in CO₂.

SEM micrographs of tested specimens after wear tests. a) Nitrided specimen; b) Nitrided and H₂O post-ox specimen; c) Nitrided and NO_x post-ox specimen; d) Nitrided and CO₂ post-ox specimen.

tipica configurazione fish-eye [De La Cruz, 1998]. Come già per il dato numerico precedentemente segnalato, anche dal punto di vista morfologico non si notano significative differenze tra le superfici di frattura dei provini nitruati e di quelli nitruati e post-ossidati.

CONCLUSIONI

Il presente lavoro ha dimostrato come i trattamenti di nitrurazione e post-ossidazione in atmosfere di H₂O, NO_x e CO₂ possano essere eseguiti con successo su acciai speciali da costruzione; è possibile in tal modo ottenere uno strato indurito e ossidato che, pur conservando le tipiche caratteristiche degli strati nitruati manifesta anche una buona resistenza alla corrosione.

In particolare le prove di corrosione eseguite sui provini nitruati e post-ossidati hanno mostrato una migliore resistenza alla corrosione rispetto ai provini solamente nitruati; in particolare il miglior comportamento nei confronti dell'aggressione corrosiva è stato evi-

denziato dai campioni nitruati e post-ossidati in H₂O e NO_x.

Anche le prove di usura per strisciamento a secco hanno evidenziato un migliore comportamento dei provini nitruati e post-ossidati in H₂O e NO_x. Tale benefico effetto è dovuto alla compattezza e all'adesione dello strato di ossido al substrato nitruato; in tal modo, durante la prova, lo strato di ossido si comporta da lubrificante ed impedisce il danneggiamento per usura adesiva dello strato indurito.

I valori del limite di fatica dei provini nitruati e post-ossidati, determinati durante le prove eseguite in flessione rotante, è confrontabile con quello dei provini solo nitruati e mostra incrementi significativi dell'ordine del 60%-75% in più rispetto al materiale non indurito superficialmente: questo conferma che il trattamento di post-ossidazione non produce effetti dannosi sulla resistenza dinamica dei componenti così trattati.

RINGRAZIAMENTI

Un particolare debito di gratitudine va al Sig. Mario Caprioglio e all'Ing. Antonio Mancuso della Colmegna S.p.A. di Siziano (PV) per l'attenta esecuzione dei trattamenti termochimici descritti in questo lavoro e per il costante supporto dato durante lo svolgimento di tutta l'attività sperimentale.

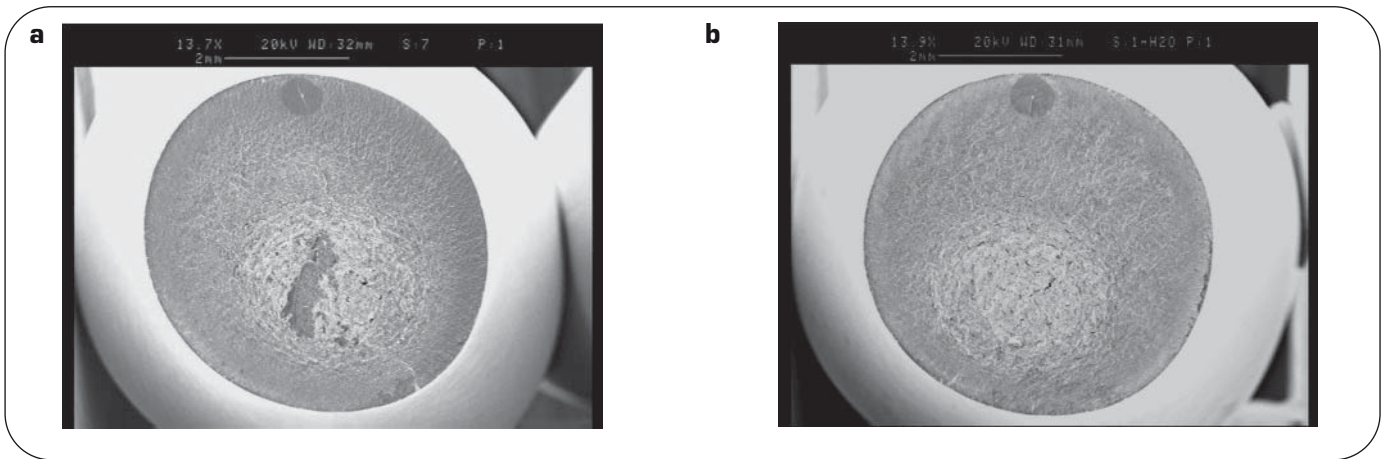
BIBLIOGRAFIA

- Alsaran, Altun, Karakan, Çelik (2004): Effect of post-oxidizing on tribological and corrosion behaviour of plasma nitrided AISI 5140 steel, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 176, pp. 344-348.
- Ashrafizadeh (2003): Influence of plasma and gas nitriding on fatigue resistance of plain carbon (Ck45) steel *Surface & Coatings Technology*, Vol. 173-174, pp. 1196-1200.
- Borgioli, Galvanetto, Fossati, Bacci (2002): Glow discharge nitriding and post-oxidizing treatments of AISI H11 steel, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 162, pp. 61-66.
- Dawes, Tranter (1983): Process modifications widen range of nitro-

	Nitrurazione	Nitrurazione + post-ox. in H ₂ O	Nitrurazione + post-ox. in NO _x	Nitrurazione + post-ox. in CO ₂
Limite di fatica (MPa)	796	727	782	753

▲
Fig. 7

Limiti di fatica (R=-1; aria) nelle quattro condizioni studiate.
Fatigue limits (R=-1; aria) of the surface treated samples.



▲
Fig. 8

Aspetto della superficie di frattura (a) di un provino nitruato e (b) di un provino nitruato e post-ossidato in H₂O.

Fracture appearance of (a) nitrided and (b) nitrided+H₂O post oxidized fatigue sample.

carburizing, Metal Progress, Vol.12, pp. 17-22.

Dixon, Massey (1969): Introduction to Statistical Analysis, Mc Graw Hill, New York, pp. 386-393.

Doche, Meynie, Mazille, Deramaix, Jacquot (2002): Improvement of the corrosion resistance of low-pressure nitrided and post-oxidized steels by a polymer impregnation final treatment, Surface & Coatings Technology, Vol.154, pp.113-123.

Çelik, Karadeniz (1995): Improvement of the fatigue strength of AISI 4140 steel by an ion nitriding process, Surface & Coatings Technology, Vol.72, pp.169-173.

Çelik, Karadeniz (1996): Investigation of compound layer formed during ion nitriding of AISI 4140 steel, Surface & Coatings Technology, Vol.80, p.283-286.

De la Cruz, Odén, Ericsson (1998): Influence of plasma nitriding on fatigue strength and fracture of a B-Mn steel Materials Science & Engineering, Vol. A242, pp.181-194.

Hoppe (1998): Fundamentals and applications of the combining of

plasma nitrocarburizing and oxidizing, Surface & Coatings Technology, Vol. 98, pp. 1199-1204.

Mahboubi, Fattah (2005): Duplex treatment of plasma nitriding and plasma oxidation of plain carbon steel, Vacuum, Vol. 79, pp. 1-6.

Mittermeijer, Colijn (1985): Oberflächenoxidation von nitridschichten: , Härtereitechnische Mitteilungen, Vol.40, pp. 77-79.

So, Yu, Chuang (2002): Formation and wear mechanism of tribooxides and the regime of oxidational wear of steel, Wear, Vol.293, pp.1004-1015.

Straffelini, Trabucco, Molinari (2001): Oxidative wear of heat-treated steels, Wear, Vol.250, pp.485-491.

Zlatanovic, Popovic, Bogdanov (2004): Formation of magnetite overlayer on nitrocarburized low-alloy steel by plasma postoxidation, Surface & Coatings Technology, Vol.188-189, pp.307-313.

Zlatanovic, Popovic, Bogdanov, Zlatanovic (2003): Pulsed plasma oxidation of nitrided steel samples, Surface & Coatings Technology, Vol.174-175, pp.1220-1224.

ABSTRACT

CORROSION RESISTANCE, WEAR AND FATIGUE OF NITRIDED AND POST-OXIDISED AISI4140 STEEL

Keywords: steel, heat treatments, corrosion, fatigue, tribology

This paper presents the results of corrosion, fatigue and wear tests on AISI 4140 gas nitrided steel followed by different oxidizing treatments. The tested specimens had undergone four different experimental conditions:

1. controlled gas nitriding (550° for 6.5 hours);
2. same as 1 followed by an oxidizing treatment in H₂O (525°C for 3 hours);
3. same as 1 followed by an oxidizing treatment in CO₂ (525°C for 3 hours);
4. same as 1 followed by an oxidizing treatment in NO_x (525°C for 3 hours).

These four experimental conditions were analyzed according to the standard method, i.e. metallographic tests, x-rays diffraction and microhardness tests. Corrosion tests were performed The corrosion behaviour of the samples was assessed by the potentiodynamic (PD) and electrochemical impedance (EI) methods, in a neutral solution containing 35 g L⁻¹ NaCl, dissolved in ultrapure water with resistivity of 18 MΩcm from a Millipore Milli-Q system. The electrochemical experiments were performed in a conventional three-

electrode cell, using an Ag/AgCl reference electrode (all potentials are reported on the Ag/AgCl scale) and a Pt-mesh counter-electrode. PD curves were recorded in the range -300÷+1500 mV at a scan rate of 1 mV s⁻¹. EI spectra were measured by adding a sinusoidal voltage of amplitude 10 mV and frequencies in the range 65 kHz±0.2 Hz to bias voltages of: open circuit, 500 and 1000 mV.

The fatigue tests were performed according to ISO 1143 standard in rotating bending configuration measuring fatigue limits with the stair case method.

The wear tests were performed according to ASTM G99-03 standard in a pin-on-ring configuration (against WC-9% Co ring) measuring weight loss and friction coefficient. Tests were performed in air, with a distance sliding of 1000 m, a sliding speed of 0,2 m/s, a load of 100 N and dry sliding.

Due to the presence of iron nitride (Fe₃N and FeN) and magnetite on the upper part of the layers the post-oxidized specimens shown a better corrosion and wear behaviour than the not-oxidized ones.

The fatigue resistance was the same for all the experimental conditions, thus confirming that oxidizing treatments don't reduce the mechanical behaviour of components.