

# Effetto di trattamenti termici e termochimici sulla resistenza all'usura di ghise sferoidali

G. Scavino, M. Rosso, F. Cocchis, E. Gianotti

*Una ghisa sferoidale del tipo GS600 è stata sottoposta a trattamenti termici massivi, quali la bonifica con rinvenimenti a 200 °C e a 600 °C, la tempra ad induzione, la borurazione, la nitrocarburazione in bagni di sale e la nitrurazione gassosa. Dopo caratterizzazione degli strati superficiali formati in seguito ai trattamenti, sono state eseguite prove di usura in assenza di lubrificazione.*

*I campioni bonificati con rinvenimento a 200 °C o borurati hanno presentato la migliore resistenza all'usura. Simile è risultato il comportamento dei campioni nitrocarburi in bagno di sali e nitrurati in atmosfera gassosa con una maggiore severità dell'usura per i campioni nitrocarburi in sali, nella parte finale della prova. Risultati inferiori sono stati ottenuti dai campioni bonificati con rinvenimento a 600 °C. I campioni temprati ad induzione, ad esclusione del periodo iniziale di rodaggio, hanno mostrato la minore resistenza. I meccanismi di usura sono prevalentemente consistiti in una progressiva laminazione delle superfici con deformazione delle medesime e creazione di solchi, accompagnate da formazione di ossidi e parziale incollaggio delle superfici di contatto.*

## INTRODUZIONE

Le ghise sono largamente impiegate per la realizzazione di componenti meccanici soggetti a sollecitazioni di usura. In particolare i materiali più utilizzati sono le usuali ghise grigie lamellari ed in presenza di usura di tipo abrasivo, le ghise bianche. Sono infatti reperibili in letteratura dati riguardanti l'effetto di differenti morfologie di grafite e di carburi nei confronti della resistenza all'usura /1, 2/. Anche la tipologia e le caratteristiche delle fasi costituenti la matrice sono state oggetto di studio /1, 3/. Tali studi però si riferivano al comportamento in opera di specifici componenti meccanici, oppure erano rivolti allo studio dell'usura di tipo abrasivo. Molto più limitate risultano essere le informazioni per quanto riguarda la resistenza all'usura di ghise sferoidali, in particolare sottoposte a trattamenti termici o termochimici di indurimento superficiale. Infatti, al pari degli acciai, le caratteristiche meccaniche delle ghise possono essere incrementate mediante trattamenti massivi e di indurimento superficiale, qualora non risulti indispensabile raggiungere i massimi livelli di tenacità e lavorabilità assicurati dal trattamento di ricottura di ferritizzazione.

La bonifica può essere vantaggiosamente praticata su getti in ghisa sferoidale: sebbene l'intervallo di temperature di austenitizzazione sia piuttosto ampio (850-930°C) in relazione alla composizione chimica del materiale, e temperature più alte favorendo la formazione di austenite più ricca in carbonio aumentano la temprabilità dei getti stessi, praticamente il massimo indurimento dopo tempra viene raggiunto adottando i valori di temperatura più bassi, i quali permettono di evitare, dopo trattamento, eccessivi quantitativi di austenite residua. Il raffreddamento è solitamente effettuato in olio, ma vengono anche utilizzati bagni salini, e per getti non complessi, addirittura acqua. La temprabilità, stretta-

mente connessa con la presenza di elementi leganti, è favorita in modo particolare da tenori crescenti di manganese, mentre il silicio agisce favorevolmente per quantitativi non superiori al 3%, /4, 5/. Dopo tempra deve essere effettuato il rinvenimento al fine di eliminare le tensioni indotte dal precedente trattamento. Accanto ai fenomeni usuali, anche presenti negli acciai, connessi con la precipitazione di carburi, controllata dalla composizione chimica del getto, e macroscopicamente evidenziata da una progressiva diminuzione di durezza, carico di rottura e di snervamento e da una crescita dei valori di allungamento, per le temperature più elevate si può anche presentare l'effetto di grafitizzazione secondaria, favorito dalla presenza del silicio /6/ con formazione di nuclei di grafite e loro crescita. Tale effetto è contraddistinto da una diminuzione dei valori di durezza e di resistenza a fatica e a rottura.

Notevoli indurimenti superficiali si possono ottenere con la tempra ad induzione, soprattutto se il getto è stato in precedenza bonificato. In questo caso, infatti, i noduli di grafite secondaria che si sono formati nel corso del rinvenimento, presentano dimensioni e distribuzione tali da permettere un arricchimento di carbonio della matrice austenitica durante il rapido riscaldamento. I valori di durezza ottenibili dipendono in larga misura dalla costituzione della matrice sottoposta a trattamento: all'aumentare della presenza di ferrite nella matrice, diminuiscono i valori finali di durezza e sono necessari tempi e temperature di trattamento più elevati, /7/. Anche i trattamenti di nitrurazione e nitrocarburazione, mediante l'apporto di azoto e di carbonio sulla superficie dei pezzi trattati, incrementano le caratteristiche meccaniche, ed in particolare la durezza, la resistenza a fatica ed a usura. Questi trattamenti, infatti, permettono la formazione di uno strato superficiale, denominato strato dei composti, costituito dal nitruro  $\gamma'$  - Fe<sub>4</sub>N e dalla soluzione solida  $\epsilon$ , fasi appartenenti al sistema metastabile Fe-C-N, /8, 9/ ed eventualmente dai nitruri o carbonitruri di elementi leganti quali il Cr, il V, il Mo o Al. La quantità relativa di queste fasi dipende dalla composizione chimica della matrice e dai parametri di processo, quali tipo e composizione dell'atmosfera gassosa o del bagno salino e temperatura del trattamento. Mentre il nitruro  $\gamma'$  presenta un campo di esistenza ristretto e

G. Scavino, M. Rosso,

Dip. Scienza dei Materiali ed Ingegneria Chimica, Politecnico di Torino

F. Cocchis, Procar, Torino

E. Gianotti, Ferioli & Gianotti, Cascine Vica (To)

Memoria presentata al 17° Convegno Nazionale "Trattamenti Termici", Salsomaggiore, 5-7 maggio 1999, organizzato da AIM

pertanto le caratteristiche di questa fase non subiscono variazioni in funzione dei parametri di processo, la soluzione solida e possiede invece proprietà strettamente dipendenti dalla composizione chimica della fase stessa ed in particolare dal tenore di carbonio disciolto in essa. Infatti all'aumentare del tenore di carbonio aumenta sia la durezza che la tenacità, /10/. Al di sotto dello strato dei composti si ha la formazione di una soluzione sovrassatura in azoto denominata strato di diffusione, la cui estensione dipende esclusivamente dalla temperatura e dalla durata del processo, /11/. In tale zona si origina uno stato tensionale di compressione, il quale agisce favorevolmente per quanto concerne la resistenza a fatica, /12/. I trattamenti di nitrurazione vengono solitamente effettuati in un intervallo di temperatura compreso tra i 490 ed i 560 °C utilizzando ammoniaca parzialmente dissociata o miscele ammoniaci idrogeno, con eventuali aggiunte di gas (ossi)carburanti. E' anche possibile effettuare i trattamenti in bagni salini a base di cianati e carbonati con presenza di piccoli quantitativi di cianuri e di specie solforate, ed in plasma. Sebbene quest'ultimo processo permetta di ottenere ottimi risultati, l'elevato costo ne impedisce una diffusa pratica industriale soprattutto per materiali di basso valore come le ghise.

La maggiore durezza superficiale viene però raggiunta utilizzando i trattamenti di borurazione mediante i quali si ha la formazione sulla superficie dei pezzi di uno strato costituito dai boruri FeB ed Fe<sub>2</sub>B, (il primo presente nella parte più esterna dello strato), contraddistinti da elevatissima durezza ed un basso coefficiente d'attrito, /13, 14/. Tali strati risultano pertanto essere particolarmente idonei a resistere a sollecitazioni di usura, /13, 14/. Il comportamento migliore è stato notato in presenza di strati monofasici formati dal boruro Fe<sub>2</sub>B in quanto il boruro più ricco in boro risulta essere più fragile ed inoltre induce un campo tensionale positivo contrariamente a quanto si riscontra per il boruro Fe<sub>2</sub>B, con relativa possibilità di rottura o sfogliamento dello strato stesso, /15, 16/. I processi usuali, effettuati in un intervallo di temperatura di 700-1000°C, prevedono il trattamento in cassetta, sebbene siano utilizzabili bagni salini, atmosfere gassose o trattamenti in plasma. Queste ultime due modalità di processo sono scarsamente utilizzate a causa della elevata tossicità e dalla natura esplosiva dei gas boruranti, e dall'elevato costo dei trattamenti in plasma, /17, 18/. A parità di potenziale borurante del mezzo di trattamento, la morfologia e le caratteristiche degli strati superficiali dipendono dalla composizione chimica della matrice. La maggiore parte degli elementi, inclusi il carbonio ed il silicio, tendono a rallentare la crescita dello strato superficiale ed ad appiattire l'interfaccia con la matrice limitando le zone colonnari di penetrazione preferenziale. In particolare il carbonio ed il silicio non avendo la possibilità di essere disciolti nello strato borurato si accumulano all'interfaccia strato-matrice formando borocarburi e silicoboruri. Mentre i primi attenuano la caduta di durezza tra strato superficiale e matrice, i secondi dotati di scarsa durezza costituiscono un mediocre supporto per lo strato superficiale sovrastante, peggiorandone la resistenza complessiva all'usura, /19, 20, 21/.

Nel presente lavoro, al fine di valutare comparativamente la resistenza all'usura a secco presentata da ghise sferoidali sottoposte ai trattamenti sopra descritti, da un getto di questo materiale sono stati ricavati dei provini e, dopo i trattamenti e la caratterizzazione delle zone superficiali, si è proceduto alle prove di tale resistenza mediante un tribometro Amsler.

#### PARTE SPERIMENTALE

Il materiale studiato è una ghisa sferoidale del tipo GS600, avente composizione chimica: 3,4% C, 2,5% Si, 0,5% Mn,

0,05% P, 0,01% S, 0,3% Cu, 0,01% Sn, 0,03% Mg a matrice ferritico-perlitica. I campioni sono stati ricavati sotto forma di dischi aventi diametro di 40 mm e spessore di 10 mm. I trattamenti termici e termochimici effettuati sui campioni sono stati:

- tempra con austenitizzazione in bagno salino alla temperatura di 860 °C, con permanenza di 1 ora, e spegnimento in bagno termale alla temperatura di 180 °C, con permanenza di 20 minuti seguito da raffreddamento in aria
- rinvenimento in bagno termale alla temperatura di 200 °C per la durata di 2 ore
- oppure rinvenimento in forno con atmosfera protettiva alla temperatura di 600 °C per la durata di 2 ore
- tempra ad induzione dopo bonifica con rinvenimento a 600 °C
- borurazione con sali commerciali in cassetta per 5 ore alla temperatura di 900 °C
- dopo bonifica con rinvenimento a 600 °C nitrurazione gassosa alla temperatura di 560 °C per 17,5 ore con una percentuale di ammoniaca dissociata del 40 %
- dopo bonifica con rinvenimento a 600 °C, nitrocarburazione salina in bagni tipo Tenifer alla temperatura di 570 °C per 4 ore.

I campioni sono stati sottoposti ad analisi macrodurometriche sulla superficie e microdurometriche sulla sezione trasversale, unitamente ad osservazioni metallografiche. Mediante analisi roentgenografiche si sono determinate le fasi formatesi sulla superficie dei campioni.

I provini dopo i trattamenti descritti sono stati sottoposti a prove di usura per rotolamento e strisciamento in assenza di lubrificazione, utilizzando un tribometro Amsler modello A135, sul quale il campione inferiore era stato posto in rotazione a 400 giri/min e quello superiore ad una velocità ridotta del 10% in modo da realizzare una componente di strisciamento di 0,0762 m/s.

Le prove sono state condotte applicando sui campioni un carico di 100 kg. Periodicamente i campioni sono stati pesati al fine di valutare la perdita in peso per usura. In tali occasioni sono stati anche rilevati i valori quadratico medi di rugosità, mediante rugosimetro Talysurf.

Nel corso delle prove è stato inoltre registrato l'andamento del momento delle forze di attrito, il quale ha permesso la determinazione del coefficiente di attrito.

#### RISULTATI

I valori delle prove di macrodurezza HRA sono riportati in tabella I. L'indurimento maggiore è stato osservato per i campioni sottoposti a bonifica, il minore sui provini borurati. Sostanzialmente equivalente è stato l'effetto dei trattamenti di nitrurazione gassosa e salina.

I risultati delle prove di microdurezza HV0,1 effettuate sulla sezione trasversale dei campioni, sono presentati sotto forma di curve in fig. 1. A differenza di quanto è stato notato con le prove di macrodurezza, l'indurimento maggiore in superficie è stato osservato nei campioni sottoposti a trattamento di borurazione. Tale indurimento si limita però alla zona superficiale per un'estensione di circa 100 µm, mentre le zone sottostanti sono risultate le meno dure. I campioni bonificati con rinvenimento a 200 °C presentano un'elevata durezza in superficie e anche nelle zone più interne, contrariamente a quanto è stato rilevato sui campioni bonificati con rinvenimento a 600 °C per i quali le zone superficiali sono risultate addirittura meno indurite delle parti più interne. La tempra ad induzione ha invece provocato un modesto indurimento sui campioni. I trattamenti di nitrurazione e nitrocarburazione, analogamente a quanto riscontrato con le prove di macrodurezza, hanno permesso la formazione di strati superficiali induriti simili per una profondità di circa 200 µm.

Trattamento	HRA
Bonifica con rinvenimento a 600°C	76
Bonifica con rinvenimento a 200°C	86
Tempra ad induzione	53
Borurazione	43
Nitrurazione gassosa	59
Nitrocarburazione salina	61

Tab. I - Valori di durezza HRA determinati sulla superficie dei campioni.

Table I - HRA values determined on the surface of the samples.

Le osservazioni metallografiche, le cui micrografie sono in fig. 2, evidenziano sulla superficie dei campioni bonificati con rinvenimento a 600 °C la presenza di una zona non riflettente, verosimilmente costituita da ossidi, seguita da uno strato di decarburazione formato da ferrite ed infine la struttura di bonifica. Per i campioni bonificati con rinvenimento a 200 °C, soprattutto nelle zone più esterne, è stata notata l'esistenza di placchette di carburi precipitati sulla matrice non risolta di bonifica. In seguito al trattamento di tempra ad induzione la matrice presenta una struttura ferritico-perlitica con estese zone costituite da cristalli di ferrite. La perlite è più fine nelle zone superficiali. Nei campioni borurati, lo strato superficiale, avente spessore di 80-100 µm, presenta la classica struttura a denti di sega ed all'interfaccia con la matrice si ha una zona di precipitazione di borocarburi. Nei campioni nitrurati la profondità dello strato di diffusione è di circa 200 µm. In superficie lo strato dei composti presenta una zona più esterna porosa seguita da una parte più compatta frammentata dalla presenza degli sferoidi di grafite.

Tab. II - Fasi determinate sulla superficie e nelle zone più interne dei campioni trattati.

Table II - Phases detected in the surface layers by X-ray diffraction analyses.

Trattamento	Fasi
Bonifica con rinvenimento a 600°C	sup.: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ferrite, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> a 30 µm: Ferrite, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> a 60 µm: Ferrite (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )
Bonifica con rinvenimento a 200°C	sup.: Ferrite, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> a 30 µm: Ferrite, (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ), Fe <sub>3</sub> C, (austenite) a 80 µm: Ferrite, Fe <sub>3</sub> C, (austenite)
Tempra ad induzione	Ferrite, (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )
Borurazione	sup.: Fe <sub>2</sub> B, FeB a 30 µm: Fe <sub>2</sub> B a 80 µm: Ferrite, Fe <sub>3</sub> (C,B)
Nitrurazione gassosa	γ', Ferrite, (ε)
Nitrocarburazione salina	γ', ε, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Ferrite

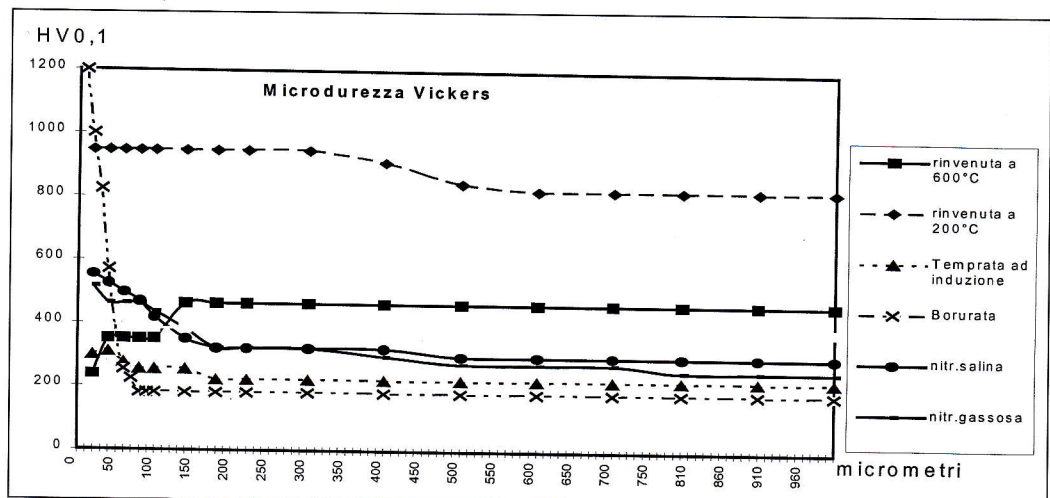
I risultati delle analisi roentgenografiche effettuate sulla superficie dei campioni e nelle zone più interne sono riportati in tabella II.

Si può notare che i trattamenti di bonifica e di tempra ad induzione hanno provocato anche un'ossidazione superficiale con relativa formazione di ossidi di ferro e decarburazione. Gli ossidi riportati in tabella non erano in realtà stechiometrici, in quanto l'analisi dei picchi di diffrazione riportati nei relativi spettrogrammi, più correttamente porterebbe a considerare una famiglia di ossidi di ferro con rapporto relativo ferro-ossigeno variabile. Nel caso dei campioni bonificati con rinvenimento a 200 °C, in accordo con l'analisi metallografica è stata determinata anche la presenza di carburi e di piccole quantità di austenite residua. I trattamenti di borurazione hanno permesso la formazione sulla superficie dei pezzi di uno strato bifasico formato dai due boruri, il quale diventava monofasico nelle zone più interne. All'interfaccia strato-matrice è stata anche roentgenograficamente osservata la presenza di borocementite. La nitrurazione gassosa ha favorito la formazione in superficie del nitruro γ', e di limitate quantità di soluzione solida ε, mentre la nitrocarburazione salina ha permesso un maggiore arricchimento in superficie di azoto e carbonio, evidenziato dalla maggiore quantità relativa della fase ε. Si è però anche avuto un parziale effetto ossidativo con formazione di magnetite.

I risultati delle prove di usura, proposti come perdita di peso complessiva dei due campioni in funzione della distanza di strisciamento, sono riportati in fig. 3. I campioni bonificati con rinvenimento a 200 °C hanno evidenziato il migliore comportamento. Infatti le perdite di peso sono diventate apprezzabili solamente dopo 1800 m di strisciamento. Una buona resistenza all'usura è stata dimostrata anche dai campioni borurati, sebbene la loro durata sia risultata inferiore a quella

Fig. 1 - Valori di microdurezza determinati sulla sezione trasversale dei campioni a distanze crescenti dalla superficie.

Fig. 1 - Microhardness profiles determined on the transverse section of the treated samples.



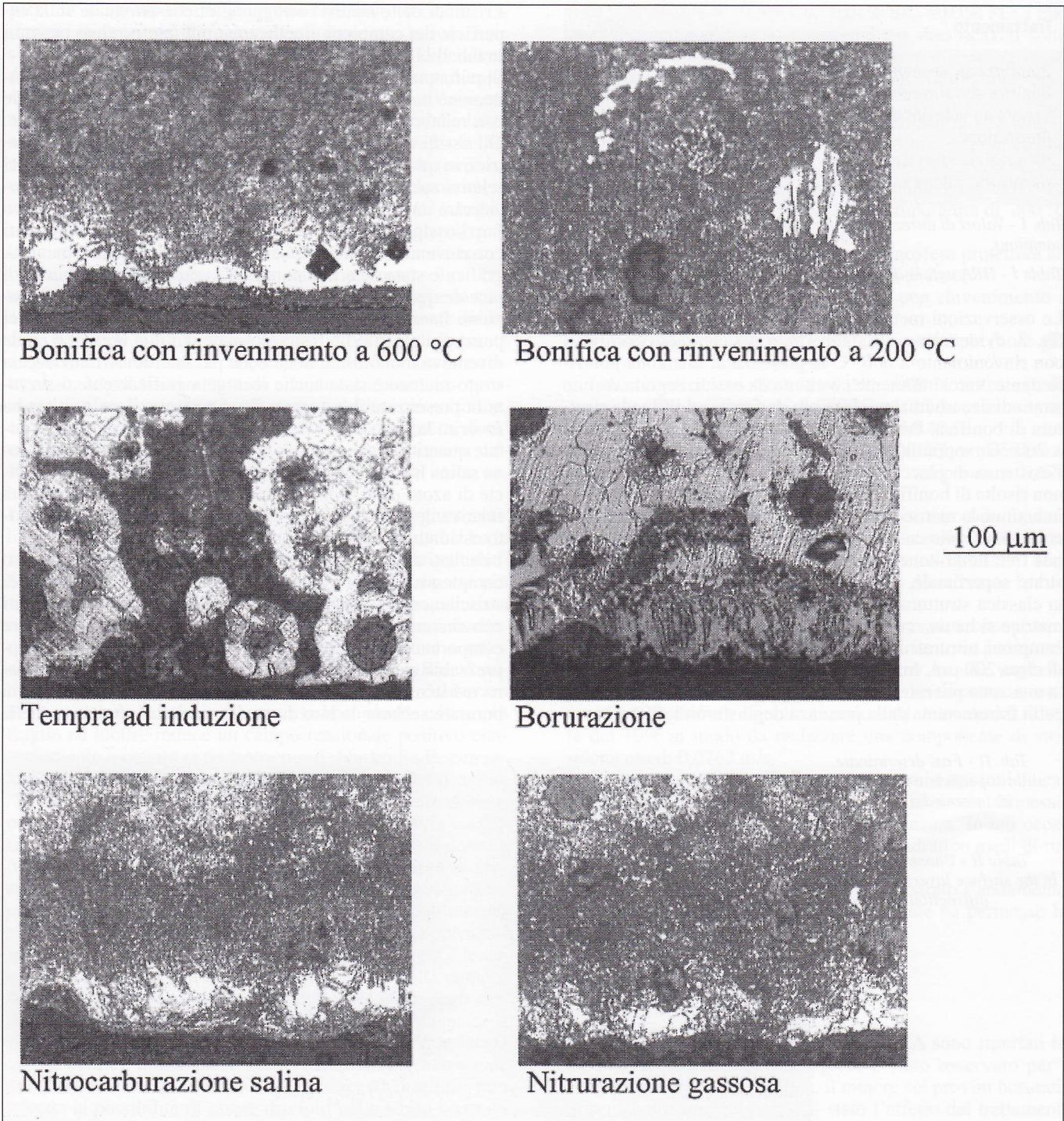


Fig. 2 - Micrografie delle sezioni trasversali dei campioni.

Fig. 2 - Micrographs of the transverse section of the samples.

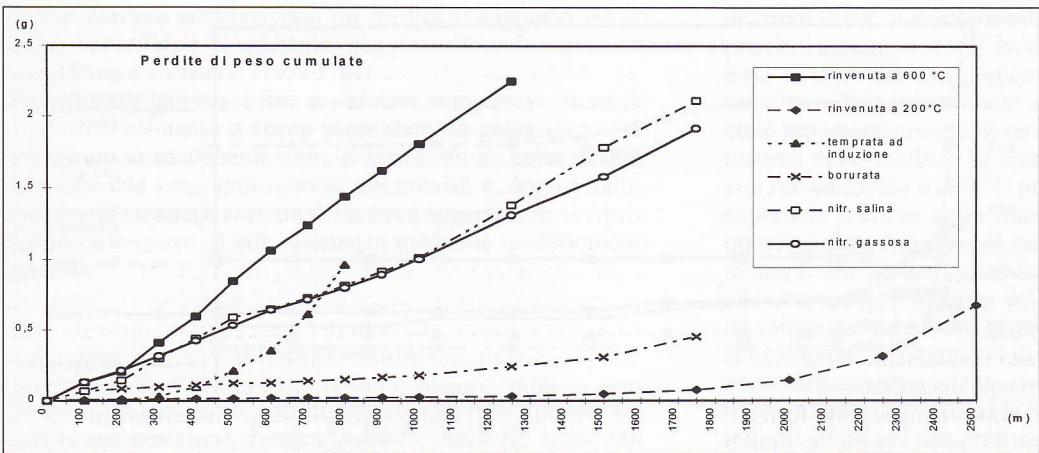


Fig. 3 - Perdite in peso cumulate in funzione della distanza di strisciamento.

Fig. 3 - Cumulative weight losses as a function of the sliding distance.

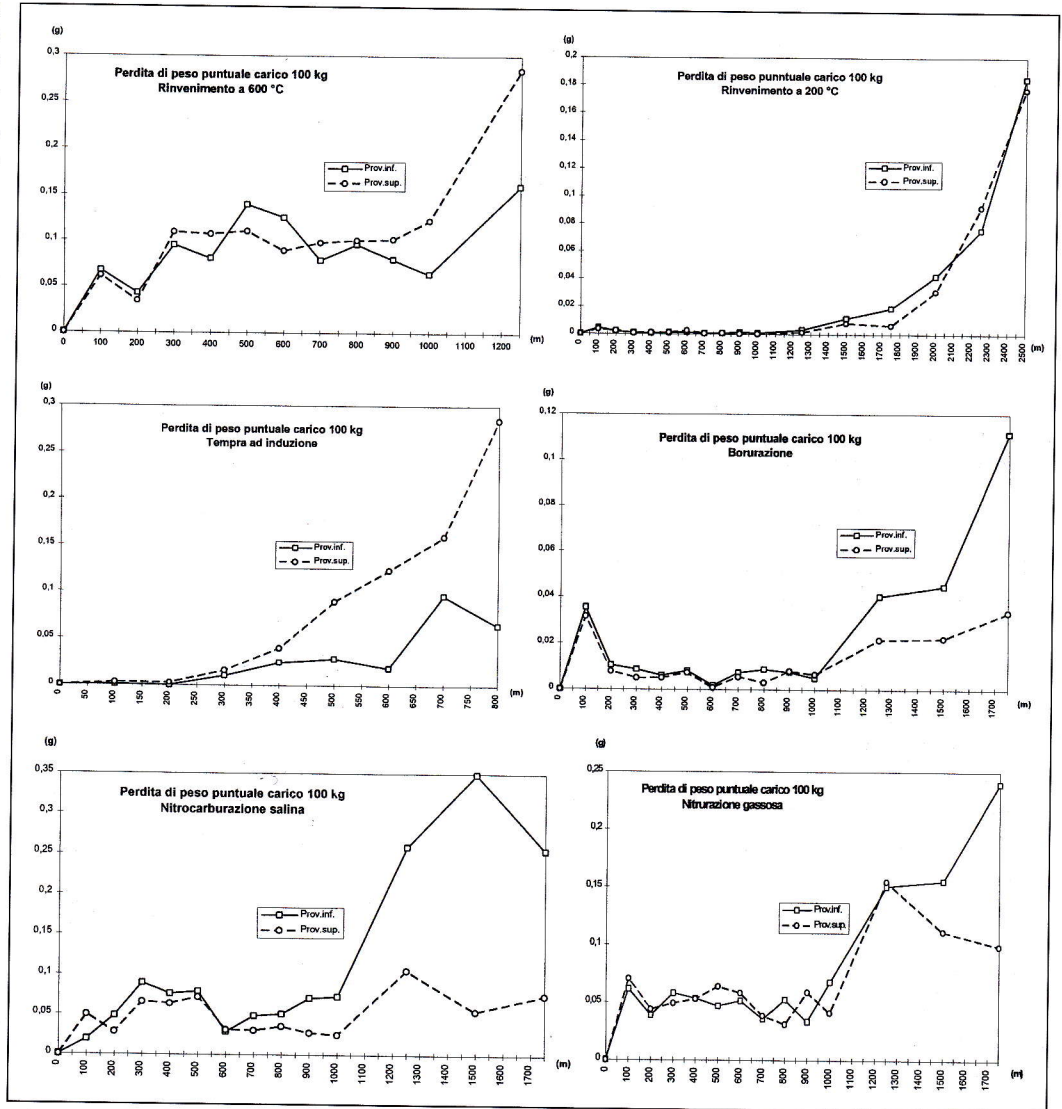
Tab. III - Coefficienti di usura K (mm<sup>3</sup>/mN).

Table III - Wear coefficients K (mm<sup>3</sup>/mN).

Trattamento	Coefficiente di usura K	
	Usura moderata	Usura severa
Bonifica con rinvenimento a 600°C		2,82*10 <sup>-4</sup>
Bonifica con rinvenimento a 200°C	6,81*10 <sup>-6</sup>	9,01*10 <sup>-5</sup>
Tempra ad induzione	1,26*10 <sup>-4</sup>	3,58*10 <sup>-4</sup>
Borurazione	2,59*10 <sup>-5</sup>	4,38*10 <sup>-5</sup>
Nitrurazione gassosa		1,51*10 <sup>-4</sup>
Nitrocarburazione salina		1,63*10 <sup>-4</sup>

Fig. 4 - Perdite di peso puntuali in funzione della distanza di strisciamento.

Fig. 4 - Punctual weight losses as a function of the sliding distance.



dei campioni rinvenuti a 200 °C e le perdite di peso siano state più sensibili. I campioni temprati ad induzione, ad esclusione del periodo iniziale di rodaggio durante il quale praticamente non si sono avute perdite di peso evidenti, hanno mostrato la minore resistenza, evidenziando fenomeni di usura severa dopo 300 m di strisciamento. Sostanzialmente simile è risultato il comportamento dei campioni nitrocarburi in bagno di sali e nitrurati in atmosfera gassosa: le perdite di peso mostrano un andamento lineare, con una maggiore severità dell'usura per i campioni nitrocarburi in sali, dopo i 1000 m di distanza di strisciamento. Minore resistenza all'usura è stata offerta dai campioni bonificati con rinvenimento a 600 °C. Dopo una breve fase di rodaggio, durante la quale le perdite di peso sono state simili a quelle dei campioni nitrurati e nitrocarburi, anche in questo caso l'andamento è risultato lineare con una pendenza decisamente maggiore. Questi risultati possono essere proposti anche sotto forma di coefficiente di usura K (mm<sup>3</sup>/mN), inteso come volume di

materiale asportato riferito alla distanza di strisciamento complessiva ed al carico applicato. I valori sono stati ricavati escludendo dai calcoli i primi 300 m di strisciamento e considerando i tratti in cui le perdite di peso presentavano un andamento approssimativamente lineare ed attribuendo ai tratti con rispettivamente minore e maggiore pendenza la denominazione di usura moderata e severa, tab. III. L'andamento delle perdite di peso puntuali è riportato in fig. 4. Negli stadi iniziali della prova, solitamente non si notano differenze di comportamento tra il provino superiore e quello inferiore, mentre nel periodo finale, ad eccezione dei campioni bonificati con rinvenimento a 200 °C il cui comportamento è stato sostanzialmente identico, le differenze sono più marcate: uno solo dei due campioni presenta notevoli perdite di peso, mentre l'altro ha perdite più contenute e paragonabili a quelle delle fasi iniziali. La profondità di strato superficiale progressivamente abraso nel corso delle prove è presentato in figura 5. I valori sono

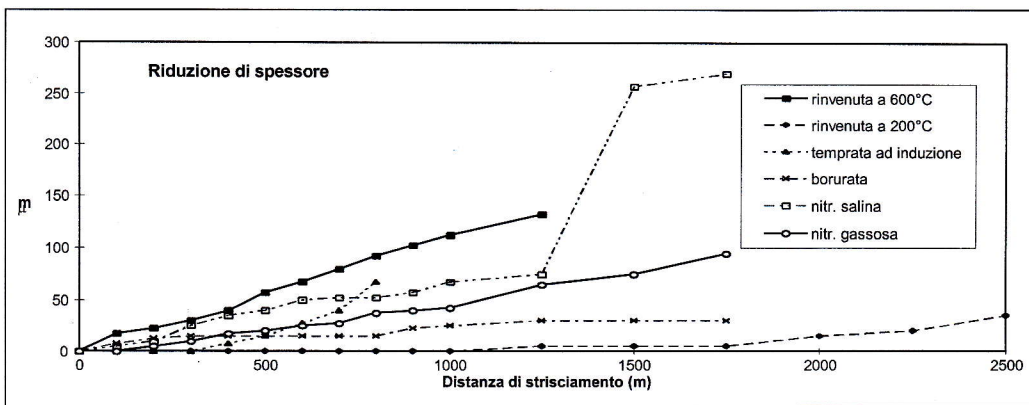


Fig. 5 - Spessore di strato superficiale abraso in funzione della distanza di strisciamento.

Fig. 5 - Thickness of the surface layers worn during the tests as a function of the sliding distance.

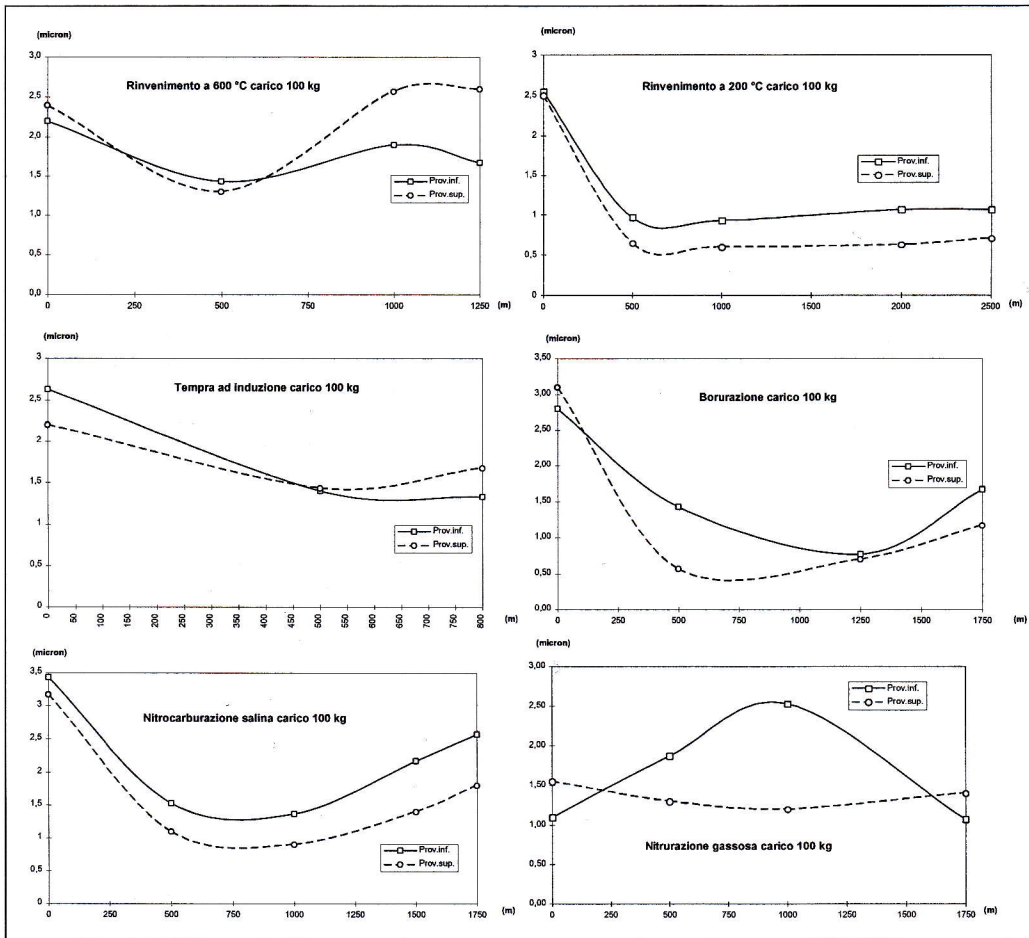


Fig. 6 - Valori quadratico medi di rugosità della superficie dei campioni in funzione della distanza di strisciamento.

Fig. 6 - Rq roughness as a function of the sliding distance.

stati ricavati mediante misure sperimentali effettuate con un micrometro e risultano essere in buon accordo con quanto evidenziato dalle prove di usura, ad eccezione dei campioni sottoposti a nitrocarburazione salina per i quali nella parte finale delle prove si è avuta una brusca riduzione di spessore. In effetti come già evidenziato dall'andamento delle perdite di peso puntuali per i campioni superiore ed inferiore, nel caso della nitrocarburazione salina, nella parte finale della prova di usura si è avuto un vistoso cedimento del campione inferiore, il quale ha subito l'asportazione dell'intero strato di diffusione, mentre il campione superiore ha in realtà presentato un assottigliamento di un centinaio di micrometri.

L'evoluzione dei valori quadratico medi di rugosità misurati a varie distanze di strisciamento è visibile in fig. 6. Tali valori diminuiscono nelle parti iniziali delle prove, per poi manifestare una risalita diversamente accentuata verso la fine della sperimentazione. E' da notare che i campioni bonificati con rinvenimento a 200 °C, dopo la fase di rodaggio non presentano variazioni di rugosità. I valori iniziali più elevati

di rugosità sono stati osservati per i campioni borurati e nitrocarburi in bagno salino, mentre quelli minori per i campioni nitrurati in atmosfera gassosa.

Dalla misura sperimentale dei valori del momento delle forze di attrito, si sono ricavati i valori del coefficiente di attrito, riportati in tabella IV, espressi come media riferentesi alle misure del periodo di rodaggio (i primi 500 m) e della fase successiva fino a termine prova.

I campioni sottoposti a bonifica con rinvenimento a 600 °C o a nitrurazione gassosa o salina hanno presentato i coefficienti d'attrito più elevati, mentre i campioni bonificati con rinvenimento a 200 °C o temprati ad induzione, i valori minori.

**DISCUSSIONE**

Dall'esame delle prove di micro e macrodurezza si può osservare che l'indurimento maggiore è stato indotto dal trattamento di bonifica con rinvenimento a 200 °C: la matrice di

Tabella IV - Valori del coefficiente d'attrito durante il rodaggio e nella restante parte della prova.

Trattamento	Coefficiente di attrito	
	Rodaggio	Restante parte
Bonifica con rinvenimento a 600 °C	0,30	0,36
Bonifica con rinvenimento a 200 °C	0,04	0,13
Tempra ad induzione	0,15	0,28
Borurazione	0,27	0,32
Nitrurazione gassosa	0,30	0,35
Nitrocarburazione salina	0,28	0,35

Table IV Friction coefficients measured during the running-in stage and throughout the test.

tali campioni era infatti costituita da una struttura di tempra sulla quale erano presenti carburi di elevata durezza. Sebbene all'analisi metallografica non fosse significativamente risultata visibile dell'austenite residua, questa fase è stata rilevata per via roentgenografica. Evidentemente il quantitativo era così basso da non compromettere la durezza dei campioni, ma sufficiente a contribuire in modo positivo alla resistenza all'usura, /22/.

Il trattamento di borurazione ha permesso la formazione di uno strato superficiale di elevatissima durezza, supportato, tuttavia, da una matrice prevalentemente ferritica e pertanto poco dura. Infatti la resistenza all'usura è risultata molto buona solamente nella parte iniziale della prova. In seguito si è avuto un cedimento plastico della matrice di uno dei campioni con interruzione prematura della prova stessa. Lo strato superficiale, inoltre, nella parte più esterna è risultato essere bifasico. Sebbene non sia stato chiaramente dimostrato, /16/, che la presenza di entrambi i boruri possa avere un effetto negativo nei confronti della resistenza all'usura, tuttavia lo stato tensionale indotto certamente non ha favorito la resistenza dei materiali.

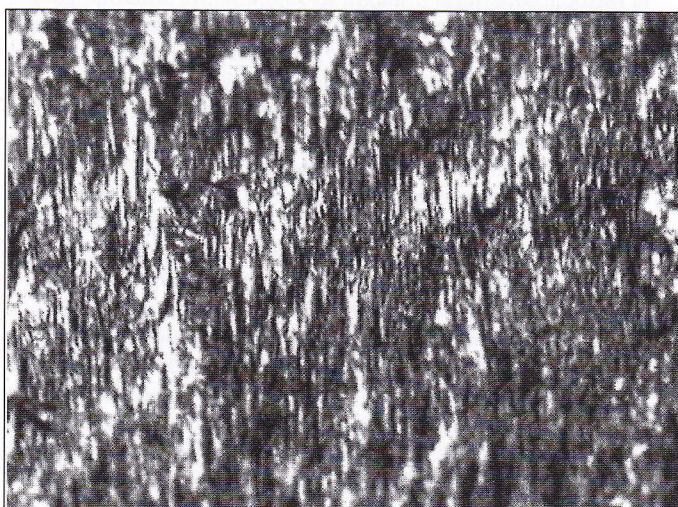
I campioni temprati e rinvenuti a 600 °C hanno subito un'ossidazione superficiale accompagnata da decarburazione: infatti la durezza nelle zone superficiali è risultata inferiore rispetto a quella delle zone più interne. Tuttavia, dall'esame delle fasi iniziali delle prove di usura, la parte esterna, con minore durezza, ha mostrato un comportamento migliore di quella interna più indurita. Risultati simili sono stati ottenuti dalle prove eseguite sui campioni temprati ad induzione. Anche in questo caso non si è avuto un apprezzabile indurimento superficiale; comunque la resistenza all'usura, limitatamente alle prime centinaia di metri di strisciamento, è risultata elevatissima, in quanto praticamente non si sono avute perdite di materiale.

Lo strato superficiale dei campioni nitrocarburi o nitrurati

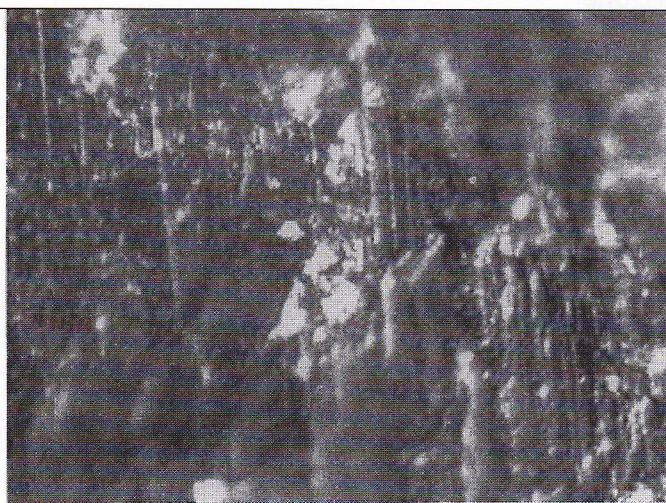
ha presentato un indurimento maggiore rispetto a quello dei campioni bonificati con rinvenimento a 600 °C ma con una matrice meno dura in quanto i trattamenti di nitrurazione hanno agito al pari di un rinvenimento prolungato. Infatti la caduta di durezza è risultata maggiore per i campioni nitrurati in gas sottoposti ad un trattamento in temperatura più lungo. Sebbene lo strato dei composti, in particolare se contenente la soluzione solida ε, presenti un'elevata resistenza all'usura, /23/, in questo caso tale strato è stato abraso durante i primi 1000 m di strisciamento (come risulta dall'esame delle curve di riduzione progressiva di spessore). L'effettiva resistenza, in seguito, è pertanto stata opposta dal sottostante strato di diffusione. Essendo l'effetto dell'indurimento superficiale simile sia come durezza raggiunta sia come estensione della zona indurita per i due trattamenti, la resistenza all'usura è risultata sostanzialmente simile.

Nonostante la maggiore durezza superficiale, anche durante la prima parte delle prove, i campioni borurati hanno mostrato una resistenza all'usura inferiore a quella dei campioni bonificati con rinvenimento alla temperatura più bassa. Infatti i boruri costituenti lo strato superficiale, essendo contraddistinti da un'elevatissima durezza, presentano una scarsa tenacità e quindi una scarsa possibilità di deformazione. In questo caso il meccanismo di usura è verosimilmente consistito in un progressivo distacco di particelle, dovuto all'effetto laminativo, fig. 7a, le quali hanno potuto svolgere un'ulteriore azione abrasiva nel proseguo della prova, fig. 7b. Come in precedenza ricordato, la presenza di uno strato bifasico con relative tensioni, può avere agevolato il cedimento dello strato stesso.

Nel caso dei campioni rinvenuti a 200 °C, la presenza di austenite residua, seppure in piccole quantità, ha permesso di incrementare la tenacità dello strato, il quale poteva contrastare l'usura mediante un'insita durezza, ma aveva anche la possibilità di instaurare fenomeni laminativi e di ossidazio-



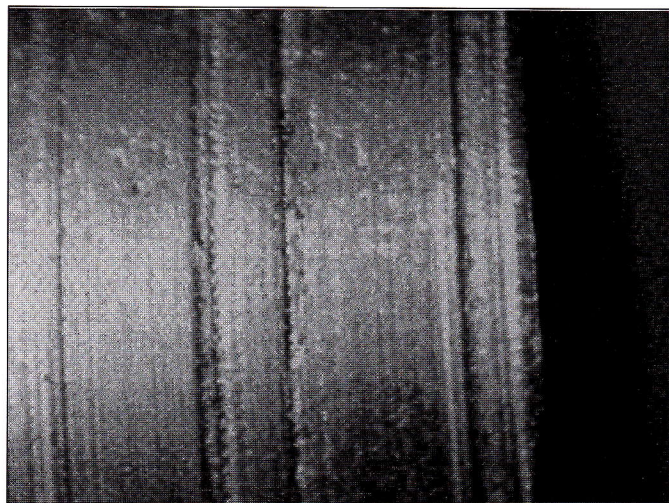
a: 100 μm



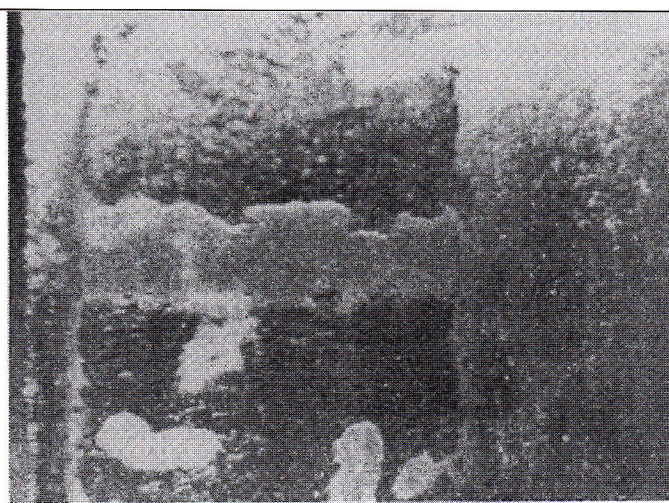
b: 200 μm

Fig. 7 - Superfici usurate di campioni borurati dopo 500 (a) e 1500 (b) m di strisciamento.

Fig. 7 - Worn surface layers of borided samples after 500 (a) and 1500 (b) m sliding.



a: 50  $\mu$ m



b: 100  $\mu$ m

Fig. 8 - Superfici usurate di campioni temprati ad induzione dopo 300 (a) e 700 (b) m di strisciamento.

Fig. 8 - Worn surface layers of induction hardened samples after 300 (a) and 700 (b) m sliding

ne superficiale senza l'immediato distacco di particelle, avvenuto in seguito anche per mezzo dell'azione abrasiva svolta dai carburi precipitati. La matrice sottostante la superficie, inoltre, presentava un'elevata resistenza e pertanto non si sono avute deformazioni plastiche tali da impedire lo svolgimento delle prove.

Per quanto concerne i campioni temprati e rinvenuti alla temperatura di 600 °C, e quelli temprati ad induzione, la presenza di uno strato ossidato sulla superficie non ha significativamente incrementato la resistenza all'usura in quanto è stato evidenziato, /24/, che l'ossido svolge una funzione positiva se la formazione è contestuale all'azione usurante. Il meccanismo predominante è consistito in una laminazione progressiva del materiale la quale ha condotto alla formazione di solchi mediante deformazione plastica della superficie con ridotta (campioni bonificati) o pressoché nulla (campioni temprati ad induzione) perdita di materiale all'inizio della prova, favorita dalla presenza predominante di una fase facilmente deformabile quale la ferrite, fig. 8a. In seguito si sono anche instaurati fenomeni di usura parzialmente adesiva, fig. 8b, evidenziati dal differente comportamento delle perdite in peso puntuali tra il campione superiore e quello inferiore, fig. 4, i quali hanno impedito la continuazione della prova.

Nonostante la nitrocarburazione abbia permesso la formazione di maggiori quantitativi di soluzione solida  $\epsilon$ , rispetto a quanto è stato osservato per la nitrurazione, la fase predominante dello strato dei composti è sempre risultata  $\gamma'$  la quale presenta caratteristiche tribologiche inferiori a quelle della soluzione solida  $\epsilon$ , /12/. Inoltre nello strato superficiale era ancora presente della ferrite. Anche in questo caso si è avuta una progressiva azione laminativa degli strati superficiali, i quali però essendo più duri di quelli dei campioni rinvenuti ad alta temperatura o temprati ad induzione, hanno opposto una resistenza maggiore di circa il doppio, come risulta dai valori dei coefficienti d'usura. Un simile comportamento è stato offerto anche dal sottostante strato di diffusione, con la comparsa di fenomeni di usura parzialmente adesiva, particolarmente visibili nel caso della nitrocarburazione salina, a causa delle notevoli differenze di perdite in peso attribuibili ai campioni superiore ed inferiore, dopo i 1000 m di distanza di strisciamento. E' noto infatti che i trattamenti di sola nitrurazione formano strati di diffusione più fragili, /25/. Pertanto nel caso di quest'ultimo trattamento i meccanismi laminativi che hanno portato a fenomeni di deformazione accompagnata da parziale usura adesiva sono

risultati ridotti, come è evidenziato dal sostanziale analogo comportamento dei campioni superiore ed inferiore.

I valori dei coefficienti d'attrito sono evidentemente correlati con i fenomeni sopra descritti e con la morfologia delle superfici in contatto. Infatti nel caso dei campioni rinvenuti a 200 °C, dopo la fase iniziale di spianamento dei picchi superficiali preesistenti, l'assenza di vistosi fenomeni di incollaggio e la formazione di ossidi a causa dell'elevata temperatura raggiunta nel corso delle prove, hanno consentito di avere superfici con bassa rugosità e coefficiente d'attrito ridotto. I campioni temprati ad induzione, i quali nel periodo iniziale delle prove non avevano subito perdite di materiale, e pertanto l'azione usurante si era limitata ad uno spianamento dei picchi ed a una deformazione del materiale con creazione di solchi, hanno anch'essi presentato un coefficiente d'attrito basso.

## CONCLUSIONI

Una ghisa sferoidale del tipo GS600 è stata sottoposta a trattamenti termici massivi, quali la bonifica con rinvenimenti a 200 °C e ad 600 °C, la tempra ad induzione, la borurazione, la nitrocarburazione in bagni di sale e la nitrurazione gassosa. Dopo caratterizzazione degli strati superficiali formati in seguito ai trattamenti, sono state eseguite prove di usura in assenza di lubrificazione.

L'indurimento maggiore in superficie è stato osservato nei campioni sottoposti a trattamento di borurazione, mentre le zone sottostanti sono risultate le meno dure. I campioni bonificati con rinvenimento a 200 °C presentano un'elevata durezza in superficie e nelle zone più interne, mentre per i campioni bonificati con rinvenimento a 600 °C si osservano zone superficiali meno indurite delle parti più interne, a causa di una decarburazione. La tempra ad induzione ha invece provocato un modesto indurimento sui campioni. I trattamenti di nitrurazione e nitrocarburazione hanno permesso la formazione di strati superficiali induriti simili, per una profondità di circa 200  $\mu$ m.

I campioni bonificati con rinvenimento a 200 °C o borurati hanno presentato il migliore comportamento nei confronti della resistenza all'usura, sebbene per i secondi la durata sia risultata inferiore e le perdite di peso più sensibili. Inoltre la matrice di uno dei campioni borurati, per via della scarsa durezza, ha subito notevoli deformazioni plastiche, le quali hanno impedito il proseguimento della prova. Evidentemen-

te uno strato borurato supportato da una matrice più resistente avrebbe evidenziato una maggiore resa nei confronti della resistenza all'usura. Simile è risultato il comportamento dei campioni nitrocarburi in bagno di sali e nitrurati in atmosfera gassosa con una maggiore severità dell'usura per i campioni nitrocarburi in sali, nella parte finale della prova. Una resistenza all'usura inferiore è stata offerta dai campioni bonificati con rinvenimento a 600 °C. I campioni temprati ad induzione, ad esclusione del periodo iniziale di rodaggio, hanno mostrato la minore resistenza.

La maggiore resistenza all'usura dei campioni bonificati con rinvenimento a 200 °C è stata attribuita alla presenza di una struttura di tempra sufficientemente dura, ma con ancora una certa tenacità dovuta alla presenza di austenite residua, a differenza dei campioni borurati per i quali lo strato superficiale durissimo risultava poco tenace. La maggiore resistenza della matrice dei campioni bonificati con rinvenimento a 200 °C ha inoltre impedito eventuali cedimenti plastici che avrebbero condotto ad una fine prematura della prova.

I meccanismi di usura sono prevalentemente costituiti in una progressiva laminazione delle superfici con deformazione delle medesime e creazione di solchi, accompagnate da formazione di ossidi e parziale incollaggio delle superfici di contatto.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) C. V. White, *Met. Hand.*, vol.1, ed 10, ASM int., Mat. Park, OH, 24-26
- 2) A.B. Shuck, *Trans AFS*, 56, 1948, 166-192
- 3) G. P. Phillips, *Foundry*, 80, 1952, 88-95, 222-228.
- 4) D. J. Moore, B. S. Shugart, K. L. Hayrynen, K. B. Rundman, *Trans. AFS*, 1990 e *Met. Hand.*, vol.4, ed 10, ASM int., Mat. Park, OH, 688-691.
- 5) Y. H. Lee, R. C. Voight, *Trans. AFS*, 97, 1989, 915-938
- 6) K. B. Rundman, T. N. Rouns, *Trans. AFS*, 90, 1982, 487-497
- 7) T. L. Burkland, A. H. Rauch, *Trans AFS*, 70, 1962, 896-908
- 8) F.K. Naumann, G. Langenscheid, *Archiv. Eisenhüttenwes*, 36, 1965, 677-682.
- 9) V. Raghavan, *Phase diagrams of ternary iron alloys*, ed ASM, Metals Park, Ohio, 1987, part I, 154-166.
- 10) D. Firrao, M. Rosso, G. Principi, R. Frattini, *J. Mater. Sci.*, 17, 1982, 1773-1788.
- 11) T. Bell, *Heat Treat. Met.*, 2, 1975, 39-49.
- 12) D. Firrao, G. Scavino, G. Antelmi, *Trait. Therm.*, 297, 1997, 32-40.
- 13) W: J. G. Fichtl, *Heat Treat. Met.*, 1983, 79-80
- 14) K. H. Habig, R. Chatterjee, *Tribol. Int.*, 14, 1981, 209-215
- 15) A. Galibois, O. Boutenko, B. Voyzelle, *Acta Metall.*, 28, 1980, 1753-1771
- 16) W. Liluental, J. Tacikowsky, J. Senatorski, *Proc. of Heat Treat. 1981*, The Metals Society, 1983, 193-197
- 17) P. Dearnley, T. Bell, *Surf. Eng.*, 1, 1985, 203-217
- 18) P. Casadeus, C. Frantz, M. Gantois, *Met. Trans.*, 10A, 1979, 1739-1743
- 19) C. M. Brackman, A. W. J. Gommers, E. J. Mittemeijer, *Proc. of Heat Treat. 1988*, The Metals Society, 1988, 211-217
- 20) H. C. Fiedler, W. J. Hayes, *Met. Trans. A*, 1A, 1970, 1070-1073
- 21) M. Rosso, C. Badini, G. Scavino, *Metall. Ital.*, 79 (1987), 133-140.
- 22) G. Scavino, M. Rosso, *Atti XIV° Conv. Naz. Tratt. Term.*, 1997, ed. AIM, Milano, 201-215.
- 23) G. Scavino, M. Rosso, *Surf. Eng.*, 1998, vol 14 n. 3, 217-222.
- 24) F. J. Qeen, D. M. Rowson, J. L. Sullivan, *Wear*, 65, 1980, pagg. 114-120.
- 25) D. Firrao, M. Rosso, G. Scavino, G. Ubertaini, *Proc. 11th Congr. of Int. Fed for Heat Treat. and Surf. Eng.*, vol.1, 1998, ed AIM, 523-536.

#### A B S T R A C T

##### EFFECT OF THERMAL OR THERMOCHEMICAL TREATMENTS ON THE WEAR RESISTANCE OF MALLEABLE CAST IRONS

*The good wear resistance due to the presence of graphite and the low manufacturing cost, in comparison with other materials, favour the wide use of the cast irons for the fabrication of mechanical components subjected to wear. In fact a large application of these materials is in internal combustion engine parts, piston rings and cylinder blocks, valve train assembly and valve seats and guards, brake drums and disk brake rotors, etc. Consequently, several investigations have been carried out in order to determine the effect of the type, size and shape of graphite, the chemical composition and the matrix structure on the wear resistance. These investigations were usually effected on the mechanical components as the brake drums or the piston rings in order to achieve an evaluation of the real wear resistance of the components at work. The final results are a combination of several wear mechanisms ( as the adhesive, abrasive, cutting or corrosive wear). Instead poor informations are in literature about the wear resistance tested with the use of the traditional wear test instruments, like the disk on disk or pin on disk machines. These informations are further reduced in the case of the malleable irons, surface hardened by means of thermal or thermochemical treatments. Therefore the purpose of this research is to evaluate the effect of the quen-*

*ching and tempering, the induction hardening, the boriding, the gas nitriding and the salt bath nitrocarburi toward the wear resistance of the same malleable cast iron. The wear tests were conducted by means of an Amsler disk on disk tribometer: consequently the wear mechanism analysed is the scuffing due to the adhesive wear.*

*The wear test samples, with a drilled disk shape, 40 mm diameter and 10 mm height, were fabricated with a GS600 malleable iron having chemical composition: 3.4% C, 2.5% Si, 0.5% Mn, 0.05% P, 0.01% S, 0.3% Cu, 0.01% Sn, 0.03% Mg.*

*The treatments effected on the malleable iron samples were:*

- austenitizing in salt bath at 860 °C for 1 h, cooling in salt bath at 180 °C for 20 minutes, then air cooling.
- tempering in salt bath at 200 °C for 2 h
- or tempering in furnace at 600 °C for 2 h
- quenching and tempering at 600 °C and induction hardening
- pack boriding at 900 °C for 5 h
- quenching and tempering at 600 °C and gas nitriding at 560 °C for 17.5 h with 40% dissociated ammonia
- quenching and tempering at 600 °C and Tenifer salt bath nitrocarburi at 570 °C for 4 h.

*After the treatments, the samples were sectioned in order to determine Vickers microhardness (HV 0.1) values, and in order to carry out the metallographic examination after et-*

ching (Nital 5%). Rockwell indentation tests were also accomplished. To evaluate the phases that constitute the surface layer, X-ray diffraction analyses were effected.

The wear tests, without lubricant, were executed with an A135 Amsler machine, where the lower sample had a 400 rpm rate and the upper sample a 10% reduced rate so that a 0.0762 m/s sliding was established. The load on the specimens was 100 kg. Periodically the samples were weighted to evaluate the weight loss due to the wear.

The HRA macrohardness values are reported in table I. The highest hardness values were observed for the quenched and tempered at 200 °C samples, whereas the lowest ones for the borided samples. Similar hardnesses were detected for the nitrided or nitrocarburized samples. The Vickers microhardness, 1N load, measured on the transverse section at increasing distance from the surface are presented in fig. 1. In this case, the highest surface hardness was observed for the borided samples, although in the inner zones these samples show the lowest hardening. On the quenched and tempered at 200 °C samples a drop of hardness on the transverse section is not evident and the hardening is greater than that of the other samples, whereas for the quenched and tempered at 600 °C samples a drop of hardness in the surface zones was observed. The lowest hardness values were measured on the induction hardened samples. Similar hardness was observed for the nitrided or nitrocarburized samples. The metallographic analyses, which micrographs effected on the transverse section of the treated samples are reproduced in fig. 2, evidence the presence of an oxidated surface layer on the quenched and tempered at 600 °C samples, whereas for the tempered at 200 °C samples the presence of carbide plates on the tempered martensite structure is evident.

The induction hardened samples present a pearlitic structure with a large amount of ferrite in the matrix. The boriding produced a surface layer, about 100 μm thick, with a saw-tooth morphology and at the interface with the matrix the presence of borocarbides may be observed. The nitriding and nitrocarburizing treatments allowed for the formation of 200 μm thick diffusion layers, with a porous surface compound layer. The results of X-ray diffraction analyses effected on the surface and in the inner zones of the samples after removal of materials by means of emery papers are reported in table II. The presence of iron oxides was detected on the quenched and tempered at 600 °C, at 200 °C and induction hardened specimens. Little amount of carbides and retained austenite were observed in the quenched and tempered at 200 °C samples, whereas borides on the surface and borocarbides at the interface with the matrix were detected on the borided samples. On the surface of nitrocarburized or nitrided samples the presence of the  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N compound and the  $\epsilon$  solid solution was observed.

The wear resistance of the treated samples, expressed as the cumulative weight losses towards the sliding distance, is re-

ported in figs. 3. The tempered at 200 °C samples show the best behaviour; (in fact a damage on the surface occurs after 1800 m sliding only), followed by the borided samples. Similar behaviour was observed for the nitrided or nitrocarburized samples that present a wear resistance higher than that of the only tempered at 600 °C samples. A limited wear resistance was observed for the induction hardened specimens, except for the initial part of the tests where no damage occurs.

A different manner of representation of the wear resistance is the wear coefficient K (mm<sup>3</sup>/mN) expressed as the ratio of the average weight loss (measured after 300 m sliding distance in order to reduce the effect of the initial running-in), and the sliding distance, the density and the load. The values are reported in table III, distinguishing between the mild and the accelerate wear for the samples that clearly present two different wear behaviours.

The trends of the punctual weight losses as a function of the sliding distance are reported in fig. 4 and the thickness of the material worn during the tests in fig. 5. Obviously the same considerations expressed for the cumulative wear curves hold for the wear coefficients, the punctual weight losses and the thickness of the material worn during the tests. The roughness of the samples measured during the wear test is reported in figures 6. The roughness values decrease after the initial stage and increase in the final part of the test where a large damage of the surfaces of the samples occurs. The values of the friction coefficient, determined from the measure of the friction force moments, during the test, are reported in table IV, distinguishing between the running-in stage and the real test. The lowest values were observed for the 200 °C tempered samples.

The results of the tests clearly confirm that the wear mechanism is mainly constituted by scuffing: an increasing laminative action with deformation of the surface, fig. 8a, followed by the adhesion of restricted zones due to a local welding and the final detaching of material, fig. 8b. The best wear behaviour is presented by the quenched and tempered at 200 °C samples: these samples are with a high hardness both in the surface and in the inner zones, so that the danger of plastic collapses under high loads is avoided. The presence of tempered martensite coupled with a little amount of retained austenite greatly increases, moreover, the wear resistance, providing the necessary high hardness together with the toughness. Although the borided specimens present the highest hardness on the surface, the matrix offers a poor resistance, so that plastic collapses occur with a premature conclusion of the trials. The surface layers, moreover, are brittle and may easily exfoliate with a loss of debris that may establish an erosive wear mechanism, detrimental for the wear resistance, fig. 7a and 7b. The surface hardness of the nitrided or nitrocarburized samples, higher than that of the quenched and tempered at 600 °C or of the induction hardened samples, justifies the better wear behaviour.