

Indagine elettrochimica su acciai nitrocarburati

A. Frignani, A. Colledan, N. Querciagrossa, R. Ricciardelli

Differenti tecniche elettrochimiche (registrazione del potenziale di corrosione e delle curve di polarizzazione, misure di spettroscopia d'impedenza elettrochimica) sono state utilizzate per seguire l'evoluzione dell'attacco corrosivo subito da dischetti di acciai, al carbonio o basso legati, sottoposti a trattamenti di nitrocarburazione, in una soluzione di cloruro di sodio al 5% in equilibrio di aerazione con l'ambiente. Il potenziale di corrosione dei campioni nitrocarburati ed ossidati risulta di circa 200 mV più positivo di quello dei campioni solamente nitrocarburati, il quale, a sua volta, è più positivo, di circa 300 mV, di quello del substrato di acciaio. Lo strato di carbonitruri di ferro, e quello di ossido di ferro in particolare, risultano più resistenti alla corrosione del substrato di acciaio, in quanto rallentano notevolmente la reazione anodica. L'attivazione del potenziale di corrosione da circa -200 mV a valori propri dell'acciaio non trattato è contemporanea o precede di poco la comparsa di punti di attacco corrosivo (macchie rossastre) alla superficie del campione.

Perciò dovrebbe essere possibile seguire l'evolversi del processo di corrosione di questi campioni termochimicamente trattati: lo spostamento del potenziale di corrosione dal valore proprio dello strato di ossido e/o di carbonitruri di ferro a quello dell'acciaio di base può dare un'indicazione della penetrazione della soluzione aggressiva attraverso questi strati e perciò, riferendoci all'aspetto della resistenza alla corrosione, della qualità del trattamento termochimico effettuato.

Parole chiave: acciaio, corrosione, trattamenti superficiali

INTRODUZIONE

I processi di nitrurazione o di nitrocarburazione creano uno strato duro di nitruri o di carbonitruri di ferro in grado di offrire notevoli miglioramenti alle proprietà tribologiche e di usura delle leghe ferrose (1-4). Il trattamento di nitrocarburazione, che può avvenire in fase gassosa o in bagno di sali (5,6), crea una zona (definita strato dei composti) di carbonitruri di ferro e/o γ' di spessore variabile (di solito da 3 a 20 μm), alla quale vengono attribuite le caratteristiche di resistenza all'attrito (e di resistenza alla corrosione), seguita da uno strato di diffusione (spesso da 100 a 500 μm) con quantità variabili di nitruri precipitati, al quale sono attribuite tutte le caratteristiche di resistenza alla fatica (5).

Il trattamento di nitrocarburazione ossidativa, che differisce dal semplice trattamento di nitrocarburazione per un ulteriore stadio finale in atmosfera ossidante, crea, alla superficie dello strato esterno dei composti, un sottile (pochi micron) strato di ossido di ferro (Fe_3O_4 , magnetite), che può fornire sia una finitura estetica nera che un'eccellente protezione alla corrosione (5,7). Dal momento che le aree più soggette a corrosione nello strato sono i bordi grano a causa della loro elevata energia superficiale, è stato suggerito che la formazione di uno strato di ossido su tutta la regione porosa dei bordi grano possa rallentare in maniera sensibile il processo di corrosione, ostacolando il passaggio degli ioni ferrosi attraverso tale strato (5). Inoltre il film di ossido diviene molto più stabile e con minor tendenza a scheggiarsi o a sfaldarsi se depositato su uno strato nitrocarburato, piuttosto che sul

metallo tal quale (5).

Tali trattamenti termochimici delle superfici metalliche sono a basso impatto ambientale e per il costo limitato e per le elevate prestazioni ottenibili si possono proporre quali possibili alternative al ben collaudato trattamento di cromatura dura a spessore. Parecchi settori industriali, in particolare quelli dell'industria veicolistica, sono interessati a questi trattamenti (7,8). Inoltre, dal punto di vista della corrosione, gli strati prodotti possono anche offrire una certa protezione all'acciaio sottostante (9-19).

Per esempio è stato trovato che il trattamento di nitrocarburazione su campioni di acciaio al carbonio determina, in soluzione neutra, un aumento del potenziale di libera corrosione da -0.65 V_{SCE} , relativo al materiale base, a -0.3 V_{SCE} per provini processati in fase gassosa (spessore limitato dei carbonitruri), a -0.2 V_{SCE} per provini processati in bagno di sali (spessore elevato dei carbonitruri) ed un notevole blocco della reazione anodica, che dipende sempre dallo spessore e dalle porosità dello strato (14). Nel caso di trattamenti di nitrocarburazione ossidativa la curva di polarizzazione anodica tende alla passivazione, con conseguenti perdite di peso dei campioni praticamente nulle (17).

Generalmente la protezione alla corrosione offerta dagli strati nitrocarburati al sottostante substrato metallico viene determinata mediante prove standardizzate in nebbia salina (20), nelle quali si valuta, mediante osservazioni visive, il tempo necessario alla comparsa di punti di corrosione sulla superficie del campione. Tale prova può richiedere tempi molto lunghi e può dare un'indicazione solo grossolana del processo di corrosione (21).

Col presente lavoro si è tentato di seguire l'attacco corrosivo subito da campioni nitrocarburati con alcune tecniche elettrochimiche, ritenendo che ogni strato del campione (magnetite, carbonitruri di ferro, acciaio) dovrebbe essere caratterizzato da un proprio specifico potenziale di corrosione, da un proprio caratteristico valore della resistenza di polarizzazione (R_p , inversamente proporzionale alla velocità del pro-

A. Frignani, A. Colledan

Centro Studi Corrosione "A. Daccò", Dipartimento di Chimica, Università di Ferrara

N. Querciagrossa, R. Ricciardelli

CERMET, Cadriano di Granarolo, Bologna.

Memoria presentata alla Conferenza EUROMAT 2001,
Rimini 10-14 giugno 2001

cesso corrosivo) e da uno specifico andamento delle curve di polarizzazione.

Su campioni di acciaio nitrocarburi, forniti al CERMET da diverse imprese per un'indagine di tipo metallurgico (7)[#], immersi in una soluzione salina neutra, sono stati registrati, nel tempo, i potenziali di libera corrosione (E_{corr}), gli spettri di impedenza elettrochimica (EIS) e le curve di polarizzazione. Mentre la registrazione del potenziale di corrosione è un metodo non perturbativo, la registrazione delle curve di polarizzazione è considerato un metodo molto perturbativo, a differenza della tecnica EIS, ritenuta poco perturbativa.

PARTE SPERIMENTALE

La Tabella 1 riporta le caratteristiche dei campioni oggetto della ricerca, siglati A-M; questi erano dischetti di 40 mm di diametro e di 10 mm di spessore. Il substrato dei campioni B ed H era un acciaio dolce (composizione nominale: C 0,38÷0,43%; Mn 0,40÷0,65%; Si ≤ 0,35%; P ≤ 0,020%; S ≤ 0,020%), mentre i campioni restanti provenivano da un acciaio del tipo 42CrMo4 (composizione: C 0,41%; Mn 0,89%; Si 0,38%; Cr 1,15%; Mo 0,21%; Al 0,041%; P 0,011%; S 0,024%).

Solamente i campioni siglati A, B, C e D mostravano un evidente strato di magnetite, discontinuo solo nel caso di C.

La cella per le prove elettrochimiche è stata ottenuta saldando, con resina epossidica bicomponente, un cilindro cavo di PMMA (diametro interno 30 mm) sulla superficie del campione, delimitando così la superficie (7 cm²) esposta al contatto con la soluzione aggressiva, che era una soluzione di NaCl al 5% (pH = 6,5). La temperatura di prova è stata 25 ± 1 °C.

L'elettrodo di riferimento è stato un elettrodo Ag/AgCl_{sat} (tutti i potenziali sono riferiti a questo elettrodo), ed il contro-elettrodo un filo di platino.

Per le prove elettrochimiche si è utilizzata una strumentazione Solartron (FRA 1250, EI 1286). Su una serie di campioni

[#] Le modalità dei vari trattamenti termochimici non sono state a noi specificate.

Campioni	Fe ₃ O ₄	SPESSORE DELLO STRATO °			Durezza Superficiale
		CARBONITRURI Totale	Poroso		
A	1-4	25-30	7 - 8		879-735
B	2-3	37-40	12-15		868-773
C	1**	9-10	9-10		817-760
D	2-4	18-22	4-6***		567-505
E	*	10-13	3 - 5		610-514
F	*	18-20	6 - 7		802-736
G	*	18-20	6-10		684-560
H	*	28-30	10-12		912-685
I	*	10-20	6 - 7		663-585
L	*	12-15	10-12		374-279
M	/	/	/		/

° in mm

*spessore non valutabile; **strato discontinuo; ***porosità alta e colonnare dello strato di ossido e dello strato nitrocarburi; / dati non forniti.

*thickness not evaluable; **discontinuous layer; ***high and columnar porosity of the iron oxide and iron nitrocarbide layers; / unknown data.

Tabella 1: Caratteristiche degli strati nitrocarburi.

Table 1 - Some characteristics of the various nitrocarbured layers.

si sono registrati i potenziali di corrosione in maniera continuativa nei primi 15 minuti di immersione e, successivamente, a tempi stabiliti (es.: 1/2h; 1h; 2h; 4h; 24h, e poi giornalmente). Sugli stessi campioni, a tempi variabili e prefissati, si sono fatte le misure di EIS; in queste misure la perturbazione applicata all'elettrodo di lavoro è stata un segnale sinusoidale di ± 5 mV rms, in un intervallo di frequenze compreso da 10⁴ a 10⁻² Hz, con un tempo di integrazione di 10 secondi, 5 frequenze per decade.

Su un'altra serie di campioni sono state registrate le curve di polarizzazione potenziodinamiche (1 mV/s), partendo dal potenziale di libera corrosione, imponendo all'elettrodo di lavoro prima una rampa catodica di 300 ÷ 400 mV e successivamente, dopo aver atteso il ritorno del sistema al potenziale di partenza, una rampa anodica di almeno 200 mV; generalmente su ogni campione si registravano solo una serie di curve.

Prima delle prove gli elettrodi venivano semplicemente lavati con acetone.

RISULTATI

Potenziali di corrosione

I valori dei potenziali di corrosione (E_{corr}) registrati al momento dell'immersione sono riportati in Tabella 2.

Per i campioni con uno strato di magnetite ben evidente (A, B, C, D), i potenziali di corrosione iniziali si situano nell'intorno +100 ÷ 0 mV, mentre per gli altri provini i valori risultano compresi nell'intorno -175 ÷ -285 mV.

La Figura 1 mostra alcuni esempi degli andamenti dei potenziali di corrosione registrati nei primi 15 minuti di prova. Per quanto riguarda l'acciaio 42CrMo4, il potenziale parte da -400 mV, ma velocemente (entro pochi minuti) passa a circa -500 mV. I dischetti caratterizzati dalla presenza del solo strato di carbonitruri (es. provino E) mostrano potenziali di corrosione abbastanza costanti nei primi 15 minuti di immersione.

(Tra questo tipo di campioni, solo nel caso di G si è registrata una continua discesa del potenziale di corrosione che, dopo 15', risulta essere molto vicino a quello proprio dell'acciaio 42CrMo4).

In presenza di uno strato di magnetite più o meno spesso ed uniforme (come per esempio accade con A e B) i potenziali di corrosione rimangono positivi (+50 ÷ +100 mV). Se lo

Campioni	Tempo/minuti					
	0	30	1440			
	E_{corr}	E_{corr}	R_p	f_{max}/mHz	E_{corr}	R_p
42CrMo4	-400	-600	1.5	200	-600	3
A	+80	+118	6600	37	-149	>200
B	+75	+95	2250	3	-193	68
C	+75	-112	1900	3	-105	53
D	-15	-119	440	6	-523	38
E	-230	-235	150	10	-254	190
F	-215	-218	20	60	-223	18
G	-285	-583	7	20	-536	15
H	-180	-246	>22	30	-	-
I	-285	-312	12	164	-174	71
L	-175	-197	114	2.2	-443	19
M	-280	-283	38	60-10	-287	43

Tabella 2: Valori di E_{corr} (mV) ed R_p (kΩ.cm²) nelle prime 24 ore di immersione.

Table 2 : Corrosion Potential (mV) and Polarization Resistance (kΩ.cm²) values in the first 24h immersion.

strato di ossido non ricopre completamente la superficie (campione C) o risulta poroso (campione D) E_{corr} , partendo sempre da valori positivi, si sposta rapidamente di circa 150 mV verso valori più negativi.

In un intervallo di tempo limitatamente breve (poche ore, di solito) il potenziale di corrosione dei campioni A, B, C, si sposta in direzione negativa, verso il valore di $-100 \div -200$ mV, proprio dello strato di carbonitruri, mentre quello dei campioni nitrocarburiati rimane generalmente stabile (Fig. 2). Il potenziale di corrosione del campione D, con uno strato di carbonitruri ad alta porosità e di tipo colonnare, si sposta rapidamente (un giorno) verso il valore di E_{corr} dell'acciaio tal quale (circa -600 mV).

Successivamente i potenziali di tutti i provini tendono a giungere al potenziale assunto dall'acciaio di base (circa $-600 \div -700$ mV), e ciò può richiedere qualche giorno o parecchi giorni (Figura 3); molto interessante risulta il comportamento del campione M, il cui potenziale rimane costante ed elevato per tempi particolarmente lunghi (circa un mese). In alcuni casi, non riportati in figura, si è registrata una notevole e brusca variazione del potenziale di corrosione in senso positivo (per esempio, sui campioni G e D, i cui potenziali di corrosione passano da circa -500 mV, dopo 24h, a, rispettivamente, circa -80 e -180 mV, dopo 48h), probabile effetto della temporanea chiusura delle porosità da parte dei prodotti di corrosione formati (ossidi idrati di ferro, non conduttori).

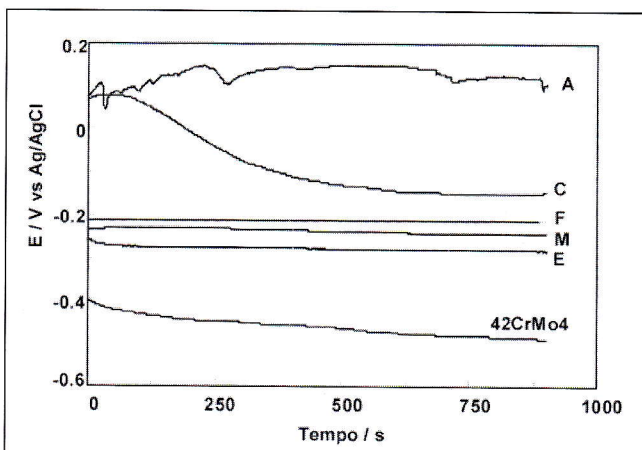


Figura 1: Andamento dei potenziali di corrosione di alcuni campioni nei primi 15 minuti di prova.

Fig. 1: Some examples of the trends of the corrosion potential in the first 15 minutes of immersion.

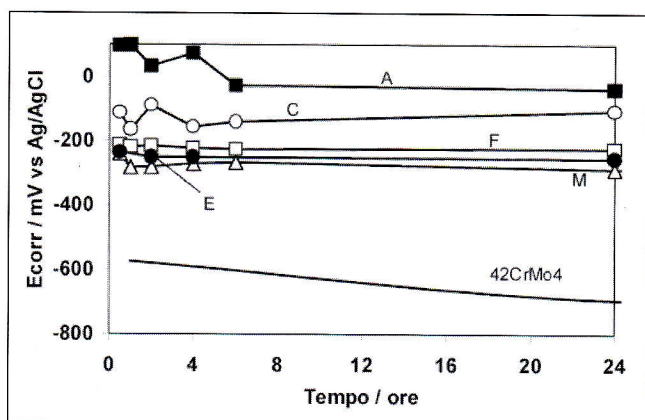


Figura 2: Esempi degli andamenti dei potenziali di corrosione nelle prime 24 ore di immersione.

Fig. 2: Some examples of the trends of the corrosion potential in the first 24 hours of immersion.

Misure di impedenza elettrochimica (EIS)

Gli spettri d'impedenza elettrochimica (EIS) registrati sull'acciaio 42CrMo4 in questo ambiente assumono la forma di semicerchi capacitivi, più o meno schiacciati (Fig. 4), come già trovato da altri ricercatori nel caso di leghe simili (22,23).

Il valore di R_p risulta essere di pochi $k\Omega \cdot cm^2$ e varia poco nel tempo (R_p è eguale al limite, per frequenza che tende a zero, della parte reale dell'impedenza ed è inversamente proporzionale alla velocità di corrosione: $i_{corr} = B/R_p$).

Per i campioni variamente nitrocarburiati gli spettri EIS si presentano inizialmente come o archi o semicerchi capacitivi di diametro ben più elevato e con un caratteristico valore della frequenza del massimo (f_{max}), da porre in relazione alla costante di tempo del processo elettrochimico. In figura 5 sono riportati, per praticità, gli spettri d'impedenza nella rappresentazione di Bode (logaritmo del modulo dell'impedenza, Z , in funzione del logaritmo della frequenza, f) mentre in Tabella 2 sono riportati i valori di R_p , ottenuti dopo 30 minuti e dopo 24 ore di immersione, assieme ai corrispondenti valori di E_{corr} , ed il valore di f_{max} a 30 minuti.

I valori di R_p ottenuti dopo un sola mezz'ora di immersione sui campioni che presentano uno strato ben definito di magnetite risultano essere dell'ordine di qualche $M\Omega \cdot cm^2$ (variano da circa 2 a circa $10 M\Omega \cdot cm^2$), indice di una ben elevata resistenza alla corrosione, mentre dopo un giorno sono discesi a $50 \div 200 k\Omega \cdot cm^2$. Sui provini nitrocarburiati il valo-

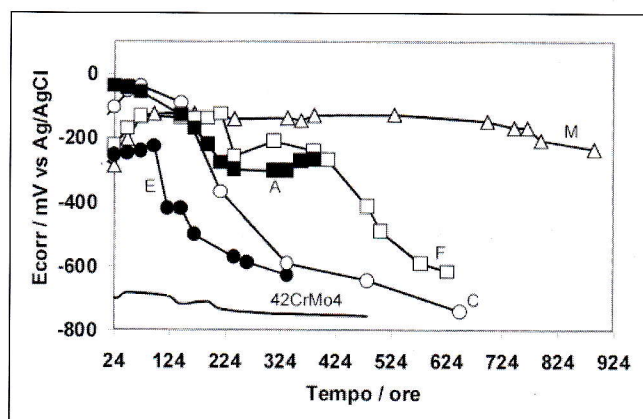


Figura 3: Esempi degli andamenti dei potenziali di corrosione a tempi lunghi.

Fig. 3: Some examples of the trends of the corrosion potential at long immersion times.

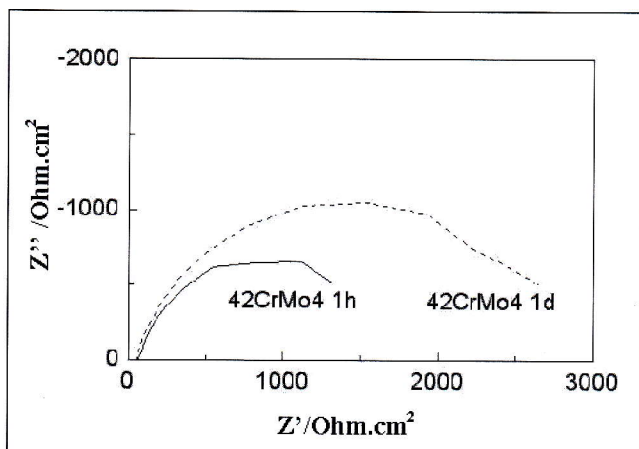


Figura 4: Spettri di impedenza elettrochimica dell'acciaio 42CrMo4 ad 1 ora ed 1 giorno di immersione.

Fig. 4: Impedance spectra of 42CrMo4 steel after 1h or 1d of immersion.

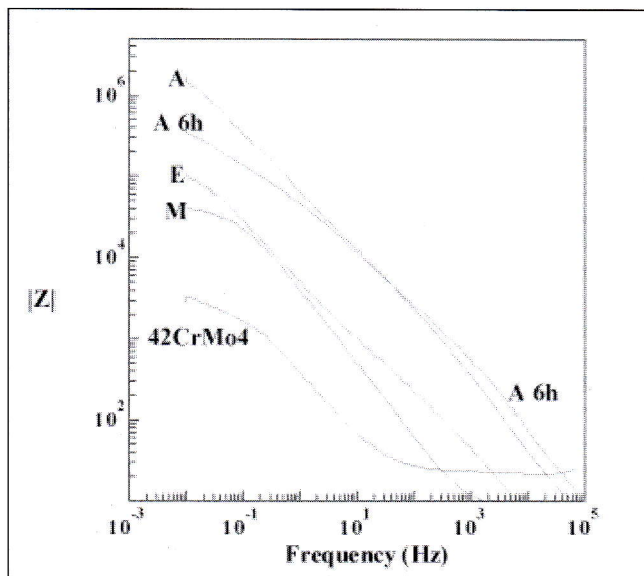


Figura 5: Spettri di impedenza elettrochimica (rappresentazioni di Bode) di alcuni campioni nitrocarburiati dopo 30 minuti di immersione. (Per il campione A si riporta anche il dato a 6 ore).

Fig. 5: Impedance spectra (Bode format) for some nitrocarburized specimens after 30 minutes of immersion. (For specimen A it is reported also the spectrum after 6h of immersion).

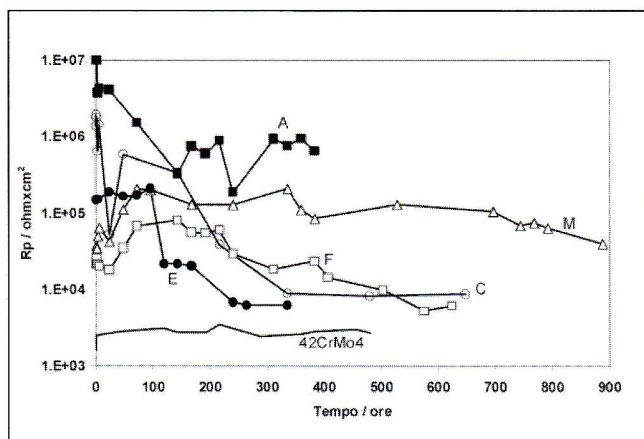


Figura 6: Valori di Rp di alcuni campioni in funzione del tempo.

Fig.6: Rp values of some specimens as a function of time.

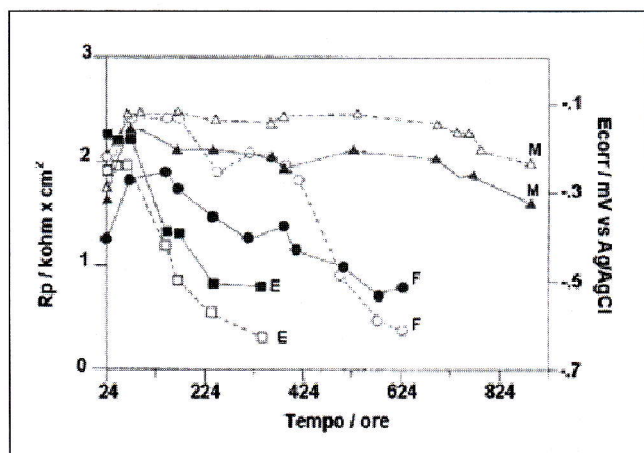


Figura 7: Confronto tra gli andamenti dei valori di Rp (linea continua) e di Ecorr (linea tratteggiata) dei campioni E, F, M in funzione del tempo (da 24 a 924 ore).

Fig. 7: Comparison between the trends of Rp (full line) and Ecorr (dotted line) for the specimens E, F, M from 24 to 924 hours.

re di Rp a 30' oscilla da circa 150 a 20 $k\Omega \cdot cm^2$ e dopo 24h questo generalmente risulta poco diminuito. Ciò indica che nella prima giornata di prova gli strati nitrocarburiati si corrodono con velocità costante e di poco superiore a quella degli strati ossidati, ma ben inferiore a quella del substrato di acciaio.

I corrispondenti valori di f_{max} risultano essere di qualche centinaio di mHz per la matrice di acciaio, di qualche decina di mHz per lo strato di carbonitruri, di qualche mHz per lo strato di ossido.

Nel tempo gli spettri EIS tendono a divenire semicerchi più schiacciati (o loop capacitivi) di diametro inferiore, e, se trascorrono tempi sufficientemente lunghi, può anche comparire, alle alte frequenze, un ulteriore loop capacitivo. Su questo tipo di campioni, per la complessità del sistema (soluzione aggressiva a contatto con fasi diverse su superfici diverse) non risulta semplice discriminare il numero delle costanti di tempo, né il loro esatto valore.

Nella presente ricerca è stato ritenuto sufficiente ottenere, per estrapolazione, il valore di Rp ai diversi tempi, che dà una indicazione della resistenza alla corrosione offerta dai vari substrati.

In Figura 6 sono riportati gli andamenti di Rp dopo le prime 24 ore di prova per alcuni caratteristici campioni.

Mentre per l'acciaio 42CrMo4 (come per l'acciaio al carbonio) Rp oscilla attorno a valori di qualche $k\Omega \cdot cm^2$, nel caso di dischetti nitrocarburiati (per esempio, il campione E) Rp rimane per un certo intervallo di tempo in un intorno del centinaio di $k\Omega \cdot cm^2$ per poi tendere in maniera molto rapida a valori comparabili con quello dell'acciaio tal quale. Anche i campioni sottoposti al trattamento di nitrocarburazione ossidativa, pur partendo da valori di Rp, a 24h, molto più elevati (qualche $M\Omega \cdot cm^2$), presentano una analoga diminuzione di Rp.

Come esempio, la Figura 7 confronta gli andamenti di Rp e di Ecorr, desunti dalle figure 3 e 6, al variare del tempo di immersione per alcuni campioni. Si vede chiaramente che la brusca diminuzione di Rp è accompagnata dalla attivazione del potenziale di corrosione, da circa -200 mV verso -600 mV.

Osservazioni visive

La misura del potenziale di corrosione dei vari campioni è stata accompagnata da osservazioni visive (ad occhio nudo) della superficie esposta all'attacco salino. Ciò ha permesso di stabilire i tempi necessari alla comparsa, sulla superficie del campione in esame, di evidenti macchie rossastre, indicative dell'attacco corrosivo della soluzione salina al substrato di acciaio (Tabella 3). Nella stessa tabella sono riportati anche i tempi caratteristici della sopra descritta attivazione di potenziale.

Nella maggior parte dei casi questa attivazione di potenziale era contemporanea o precedeva di poco l'apparizione delle macchie rossastre (Tabella 3).

Nel caso anomalo del campione G le macchie rosse comparivano dopo 144 ore, mentre l'attivazione del potenziale avveniva in tempi brevissimi, inferiori alle 24 ore. Però questa prima attivazione di potenziale era immediatamente seguita da una notevole sua nobilitazione, seguita dopo circa 216 ore dall'immersione, da un ulteriore spostamento di Ecorr verso valori molto negativi (Figura 8).

Questo comportamento anomalo potrebbe essere dovuto alla presenza di microporosità, attraverso le quali la soluzione aggressiva poteva penetrare facilmente, ma la loro successiva chiusura da parte di prodotti di corrosione non conduttori (ossidi idrati di ferro) riusciva a bloccare l'attacco corrosivo e portare il potenziale del campione verso valori più nobili.

In seguito, il processo corrosivo continuava come nei casi precedenti.

Campioni	Tempo/ore	
	Attivazione del Potenziale	Apparizione delle macchie rossastre
H	< 24	Non determinato
D	< 24	48
L	72	72
I	72	144
E	96	360
A	144	144
B	144	144
C	144	168
F	216	168
G	< 24; (216)	144
M	≥700	Non osservato dopo 900 ore

Tabella 3: Confronto fra i tempi di attivazione del potenziale di corrosione e di apparizione delle macchie rossastre.

Table 3: Times (in hours) of potential activation and appearance of rusted spots.

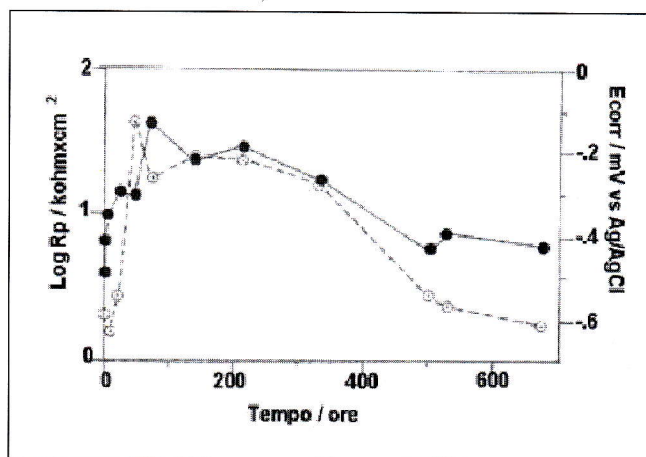


Figura 8: Confronto tra i valori di R_p (linea continua) e di E_{corr} (linea tratteggiata) relativi al campione G in funzione del tempo.

Fig. 8: Comparison between the trends of R_p (full line) and E_{corr} (dotted line) for the specimen G as a function of time.

Curve di polarizzazione

La Figura 9 confronta le curve di polarizzazione registrate, dopo 1h di immersione, su alcuni campioni termochimicamente trattati con quelle dell'acciaio 42CrMo4.

La reazione di riduzione dell'ossigeno sull'acciaio 42CrMo4 presenta una corrente limite (i_L) di circa $30 \mu A \cdot cm^{-2}$, mentre correnti ben inferiori vengono registrate su tutti i campioni nitrocarburati, in particolare su quello sottoposto anche allo stadio ossidante.

Notevole è l'impedimento alla reazione anodica di ossidazione del ferro prodotto dallo strato di carbonitruri di ferro (provini E ed M) o alla presenza dello strato superficiale di ossido di ferro (campione B). Infatti, mentre nel caso dell'acciaio 42CrMo4 la reazione anodica ha comportamento tafeliano con una pendenza prossima a 120 mV/decade, nel caso dei materiali processati le curve di polarizzazione anodiche mostrano un comportamento simile a quello di un materiale passivo (11,14,15,17), con correnti passive prossime o inferiori al $\mu A \cdot cm^{-2}$.

Se le curve di polarizzazione vengono registrate a tempi più lunghi (p.e. 10 giorni, Figura 10), cioè quando il potenziale di corrosione si è portato verso valori più negativi, le curve anodiche dei campioni sottoposti ai vari processi termochimici mostrano una diminuzione delle loro proprietà di bar-

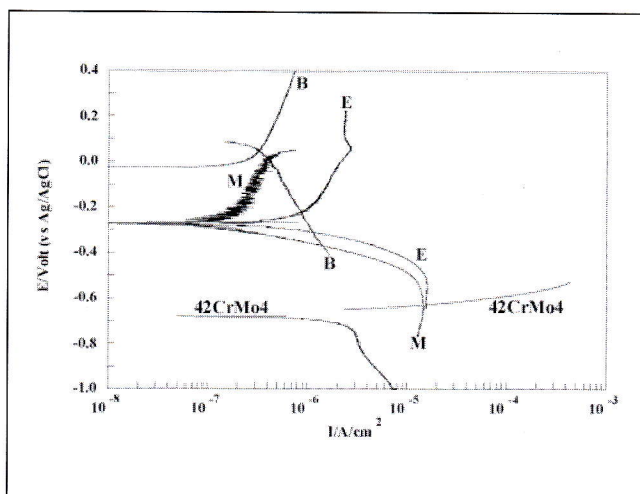


Figura 9: Curve di polarizzazione dell'acciaio 42CrMo4 e dei campioni B, E ed M registrate dopo 1 ora di immersione.

Fig. 9: Polarization curves of 42CrMo4 steel and of specimens B, E and M after 1 hour of immersion.

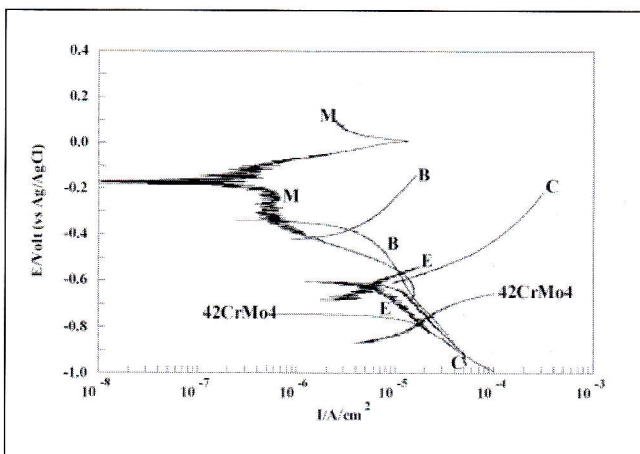


Figura 10: Curve di polarizzazione dell'acciaio 42CrMo4 e dei campioni B, C, E ed M registrate dopo 10 giorni di immersione

Fig. 10: Polarization curves of 42CrMo4 steel and of specimens B, C, E and M after 10 days of immersion.

riera: cioè maggiori correnti di polarizzazione e minor pendenza della retta anodica, mentre le curve di polarizzazione della reazione catodica divengono praticamente coincidenti con quelle dell'acciaio tal quale.

Risulta molto durevole la resistenza alla corrosione prodotta dal trattamento di nitrocarburazione sul campione M.

DISCUSSIONE E CONCLUSIONI

Si può ritenere che lo spostamento del potenziale di corrosione da circa +100 mV a circa -200 mV, proprio dei campioni A, B, C e D, sia collegato al passaggio della soluzione di prova attraverso lo strato di magnetite fino a raggiungere quello dei carbonitruri, mentre quello successivo, dall'intorno di -200 mV verso valori molto più negativi, propri dell'acciaio tal quale (circa -600 mV), sia rappresentativo della penetrazione della soluzione aggressiva entro lo strato di carbonitruri fino al raggiungimento del substrato metallico, con conseguente attacco corrosivo. Al contrario, la completa sigillatura dei micropori o di microfessure ad opera dei prodotti di corrosione non conduttori dovrebbe portare ad una rapida variazione di E_{corr} in direzione positiva (come avvenuto per i campioni G e D).

Se si assume che i diagrammi di impedenza e le curve di polarizzazione registrati nei primi minuti di immersione sui campioni A, B, C, D, rappresentino, con sufficiente precisione, quelli tipici dello strato di ossido di ferro, mentre quelli registrati sul secondo gruppo di campioni siano tipici dello strato dei carbonitruri di ferro, lo strato di magnetite dovrebbe essere caratterizzato da un valore di R_p prossimo a $10 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$, mentre lo strato nitrocarburato da un valore inferiore, vicino a $0.1 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$.

Poiché la velocità di corrosione è inversamente proporzionale ad R_p , lo strato di magnetite dovrebbe mostrare una maggiore resistenza alla corrosione di quella dello strato di carbonitruri, e questo, a sua volta, dovrebbe avere una molto maggiore resistenza alla corrosione di quella del substrato di acciaio.

Tale comportamento, come risulta dalle curve di polarizzazione, può essere attribuito ad un impedimento al processo anodico prodotto da questi strati, maggiore nel caso dello strato di ossido. Perciò lo spostamento del potenziale di libera corrosione verso valori più negativi può essere collegato ad un processo anodico sempre meno rallentato.

Dal confronto fra gli andamenti di E_{corr} ed R_p nel tempo si nota che con lo spostarsi di E_{corr} in senso negativo (cioè dal passare dallo strato di ossido a quello di carbonitruri ed infine all'acciaio), diminuisce anche il valore di R_p , ed una brusca variazione del primo è accompagnata in genere da una brusca variazione del secondo. Di conseguenza il processo di corrosione subito da un acciaio nitrocarburato potrebbe essere seguito con la registrazione del potenziale di corrosione del provino nel tempo.

Questo poco costoso e semplice metodo elettrochimico potrebbe avere interessanti applicazioni in campo industriale in quanto potrebbe dare, in maniera semplice e rapida, indicazioni sulla resistenza alla corrosione prodotta dal trattamento termochimico utilizzato e perciò sull'efficacia dello stesso.

I tempi caratteristici per le transizioni tra i diversi valori di potenziale dovrebbero essere collegati allo spessore, uniformità, composizione, porosità e presenza di difetti degli strati di ossido e di carbonitruri: tanto maggiore lo spessore, e tanto minore la difettività e porosità, tanto più lunghi dovrebbero essere i tempi. Per trovare una correlazione tra le caratteristiche di questi strati e l'apparizione dei primi punti di corrosione sarebbe necessario avere informazioni più dettagliate sulle loro caratteristiche fisiche (porosità, tipo di porosità, etc.) e chimiche (es. composizione). In questo primo lavoro si è visto che uno strato continuo di magnetite, spesso pochi micron, può resistere all'attacco di soluzioni neutre clorurate per parecchie ore e più a lungo un più spesso strato di carbonitruri di ferro.

RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano le aziende che hanno effettuato i trattamenti termici sui campioni.

BIBLIOGRAFIA

- 1) F.M. Montevicchi, "Evoluzione dei criteri di regolazione e controllo dei processi di nitrurazione degli acciai", *La Metallurgia Italiana*, 82, 1990, p.605-615.
- 2) F. Cavalleri, P. Cavallotti, G. Tosi, E. Lanzoni, "Utilizzazione del letto fluidizzato per la nitrocarburazione degli acciai", *La Metallurgia Italiana*, 82, 1990, p.599-604.
- 3) M. Boniardi, M. Balbi, "Resistenza a fatica e tenacità a frattura di strati nitrurati", *La Metallurgia Italiana*, 88, 1996, p.41-48.
- 4) A. Bavaro, G. Pizzi, A. Visconti, "Carbon influence in

the nitrocarbured layers", *La Metallurgia Italiana*, 92, 2000, p.19-23.

- 5) S.E. Vanes, "The Nitrotec surface treatment process", *Metals and Materials*, 1, 1985, p.238-243.
- 6) G. Vermesan, H.P. Lieurade, D. Duchateau, D. Ghiglione, J-P. Peyre, "Resistance à la corrosion des chouches oxynitrurées et oxynitrocarbures", *Trait. Thermique*, 307, 1988, p.29-34.
- 7) E. Costa, G. Donzelli, V. Miozza, R. Ricciardelli, N. Querciagrossa, "Caratterizzazione metallurgica di strati nitrocarburi ed ossidati per applicazioni oleodinamiche", 2000 AIMETA, Int. Tribology Conference, L'Aquila (Italy), 20-22 sept. 2000, p.669-676.
- 8) R.L. Colombo, S. Bertoglio, G. Scavino, "Cementazione e nitrurazione nella produzione di ingranaggi per l'industria veicolistica", *La Metallurgia Italiana*, 82, 1990, p.711-716.
- 9) V.N. Bukarev, Yu.M. Lakhtin, Ya.D. Kogan, V.V. Ponukalin, "Effect of high temperature nitriding on the corrosion resistance of ferrite-based steels", *Prot. Metals*, 9, 1973, p.508-509.
- 10) P. Süry, "Corrosion behaviour of borided and nitrided steels in aqueous media", *Br. Corros. J.*, 13, 1978, p.31-38.
- 11) A.E. Varhoshkov, I.A. Sedloev, "The effect of phase composition on corrosion behaviour of ion-nitriding layers", 8th ICMC, Mainz (Germany), sept.1981, (Dchema), p.1086-1092.
- 12) D.J. Coates, B. Mortimer, A. Hendry, "The oxidation and corrosion resistance of nitrided iron alloys", *Corros. Science*, 22, 1982, p.951-972.
- 13) W.J. Tomlinson, M. Newnham, "Corrosion pitting of nitrided surface coatings", *Surf. Technol.*, 23, 1984, p.387-390.
- 14) E. Angelini, B. De Benedetti, F. Zucchi, "Corrosione ad umido di acciai con strati superficiali prevalentemente costituiti da fase ϵ ", *La Metallurgia Italiana*, 76, 1984, p.499-504.
- 15) J.P. Millet, S. Chechirlian, X.Z. Chen, H. Mazille, "Corrosion behaviour of nitrided steels in sodium chloride solutions", 10th ICMC, Madras (India), 1987, p.1299-1305.
- 16) S. Detourbe, C. Leroy, A. Viola, H. Michel, M. Gantois, Y. Pourprix, H. Mazille, J-P. Millet, "Plasma nitriding and oxidizing to improve corrosion resistance of mechanical components", *Proc. ATTT87* (1987), p.1-15.
- 17) B. De Benedetti, E. Angelini, "Trattamento di passivazione su particolari nitrocarburi", *La Metallurgia Italiana*, 80, 1988, p.595-600.
- 18) M. Biestek, J. Iwanow, J. Tacikowski, M. Korvin, "Increasing the corrosion resistance of gas phase nitrided low carbon steel with inhibitors", *Progress in the Understanding and Prevention of Corrosion*, Book 556, *The Inst. Materials*, 1993, Vol. 2, p.874-880.
- 19) Ph. Steyer, J-P. Millet, H. Mazille, G. Vasseur, J-P. Peyre, "Caractérisation de la tenue à la corrosion des chouches nitrocarbures", *Proc. Journées Franco-Allemande ATTT/AWT*, Belfort (France), 2001, p.151-160.
- 20) ASTM Standard B117-85, Salt spray (fog) test.
- 21) J. Mongis, J-P. Peyre, D. Duchateau, H. Michel, C. Leroy, T. Konkoly, "Tenue à la corrosion des chouches nitrurées parachevées par oxydation", *Proc. ATTT93*, 1993, p.231-237.
- 22) M. Bonnel, M. Duprat, F. Dabosi, C. Deslouis, M. Keddam, B. Tribollet, "Corrosion study of a carbon steel in neutral chloride solutions by impedance techniques", *J. Electrochem. Soc.*, 130, 1983, p.753-766.
- 23) K. Jüttner, M.W. Kendig, W.J. Lorenz, "Corrosion inhibition in neutral chloride media", *Electrochem. Soc.*, 132, 1985, p.290-296.

ELECTROCHEMICAL INVESTIGATION OF NITROCARBURIZED STEELS

High hardness layers, with good properties of wear and friction resistance, can be built on a common steel substrate by nitrocarburizing and oxy-nitrocarburizing treatments. Several industrial sectors, especially in the automotive field, are interested in such thermo-chemical treatments.

Besides the evaluation of the wear and friction resistance properties of such layers, the determination of their anti-corrosion performances may be useful. Nitrocarburizing, and chiefly oxy-nitrocarburizing, increases the corrosion resistance of the steel to the anodic oxidation reaction. This resistance depends on the type and on the operative parameters of the thermo-chemical treatment, i.e. on the chemical composition and on the physical state (porosity, defectiveness, thickness, etc.) of the layers.

The measurement of the anti-corrosion properties of these layers is usually performed by standard salt-spray tests, which need long testing times and often give a rough indication of the evolution of the corrosion process. Therefore the application of more sensitive techniques could be very useful. To this purpose, the present research reports the results obtained in the characterization of variously nitrocarburized steel discs (Table 1) in neutral aerated 5% sodium chloride solutions by means of the recording of the corrosion potential (E_{corr}) as a function of time, the recording of the polarization curves (PC) and the measurements of impedance (EIS) spectra.

For the specimens with a detectable magnetite layer the initial E_{corr} values were situated in the interval $+100 \div 0$ mV (vs. $Ag/AgCl_{sat}$ reference electrode), while for the discs with an iron carbonitrided layer these were situated in the interval $-175 \div -285$ mV (Table 2). E_{corr} of the former specimens shifted, after few hours, to the values typical of the nitrocar-

burized layer (Figure 1), but successively the corrosion potentials of all the specimens tended to reach, more or less rapidly, the corrosion potential of the untreated steel (Figure 3).

The impedance spectra of oxidized ($R_p = 2 \div 10 M\Omega.cm^2$) and nitrocarburized ($R_p = 150 \div 20 k\Omega.cm^2$) steel discs (Fig. 5) showed much higher R_p values than the steel substrate ($R_p \approx 3k\Omega.cm^2$), Table 2. After some time, the R_p values of oxy-nitrocarburized and nitrocarburized specimens shifted towards the values proper of the base steel. The comparison between figures 3 and 6 shows that the decrease in R_p accompanies the shift of the corrosion potential from -200 mV to much more negative values (-600 mV) and for most specimens this potential activation shortly preceded the appearance of the corrosion spots on the electrode surface (Table 3).

Polarization curves (Figures 9 and 10) showed that the iron carbonitride layer, and chiefly the iron oxide one, caused a noticeable hindrance to the anodic iron oxidation reaction; in fact, the anodic curves of the processed specimens showed a behaviour similar to that of a passive electrode, with passive currents around $1 \mu A.cm^2$. The shift of the free corrosion potential towards more negative values could be linked to a less and less hindered anodic process.

Therefore it is suggested that the corrosive attack suffered by the treated steels could be monitored by simply recording the trend of E_{corr} as a function of time. The time intervals for the transition between the different potential plateau values should be linked to the thickness, composition, defectiveness of the various zones: the lower the defectiveness and the greater the thickness the longer the time intervals should be.

To fully verify this point it would be necessary to have more detailed information about the chemical and the physical characteristics of these layers.