

# Modifica della resistenza a usura e a corrosione di acciai nitrurati e nitrocarburiati

R. Sola, G. Poli, R. Giovanardi, P. Veronesi, C. Calzolari, A. Zanotti

*Nitrurazione e nitrocarburazione, trattamenti termochimici che su leghe ferrose si eseguono allo scopo di migliorare le resistenze a usura e a fatica, non agiscono in modo rilevante e/o positivo sulla resistenza a corrosione. Ciò è attribuibile alla porosità e alla reattività chimica (specialmente in ambienti acidi e salini) degli strati superficiali interessati dai trattamenti. Il presente lavoro si pone l'obiettivo di individuare post-trattamenti da applicare su acciai nitrurati e nitrocarburiati che portino al miglioramento simultaneo del comportamento tribologico e della resistenza a corrosione. Nello specifico, sugli acciai X37CrMoV5-1 e 41CrAlMo7 vengono studiati gli effetti di trattamenti di ossidazione, con o senza successiva impregnazione in una emulsione acquosa di un olio commerciale. Per la caratterizzazione è stato impiegato un ampio spettro di tecniche sperimentali che vanno dall'analisi quantometrica, alla microscopia ottica ed elettronica, dalla microsclerometria alla diffrazione di RX, alle prove tribologiche e di corrosione.*

**PAROLE CHIAVE:** acciaio, corrosione, elettrochimica, ossidazione, tratt. termici, tratt. superficiali, caratterizzazione materiali, tribologia

## INTRODUZIONE

Le modificazioni superficiali di tipo chimico indotte dai trattamenti di nitrurazione e di nitrocarburazione sono state ampiamente studiate, anche in relazione all'influenza degli alliganti presenti negli acciai trattati, spesso destinati a svolgere funzioni specifiche quali quella di incrementare ulteriormente la durezza della superficie [1]. In estrema sintesi, si ricorda che per nitrurazione si ottiene la seguente successione di strati: (a) uno, più esterno, denominato coltre bianca, costituito dai nitruri  $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$  e  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  (Fe può essere vicariato da Cr, Al e V); (b) un sottostante strato di diffusione, in cui si può avere precipitazione di nitruri a bordo grano. La presenza contemporanea di carbonio e azoto come specie attive, fa sì che per nitrocarburazione si abbia la formazione di uno strato esterno composto dai carbonitruri  $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}(\text{N},\text{C})$  e  $\gamma\text{-Fe}_4(\text{N},\text{C})$ , il quale sovrasta lo strato di diffusione.

Notoriamente, componenti meccanici così trattati possiedono elevata resistenza ad usura, ma sono carenti nei riguardi della resistenza a corrosione [2-5]. Pertanto risulta tecnologicamente interessante lo sviluppo nuovi trattamenti post-nitrurazione e post-nitrocarburazione in grado di garantire in contemporanea buone proprietà estetiche, meccaniche, tribologiche e di resistenza a corrosione.

Gli effetti di un trattamento di post-ossidazione sono stati oggetto di molti studi [6-12]. Dai punti di vista chimico e fisico, l'ossidazione provoca [13]:

- (a) la parziale decomposizione dei nitruri e dei carbonitruri;
- (b) la formazione in superficie di uno strato di ossido tipo  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , essendo attribuito un effetto deleterio all'ossido  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;
- (c) la parziale occlusione della porosità.

Il conseguente incremento della resistenza a corrosione viene attribuito alla presenza superficiale di specie ossidate, chimicamente meno attive dei nitruri o carbonitruri.

Dal punto di vista meccanico si riporta che, in condizioni tribologiche severe, lo strato di prodotti formato dalla ossidazione presenta buone proprietà in termini di resistenza a usura, di adesione al sostrato e di auto-lubrificazione [13].

La porosità non occlusa dall'ossidazione, se utilizzata come sostrato attivo ad una impregnazione con sostanze adatte, potrebbe essere all'origine di un ulteriore incremento delle proprietà tribologiche e di resistenza a corrosione [13].

## MATERIALI, TRATTAMENTI E TECNICHE SPERIMENTALI

Per la contemporanea funzionalizzazione anti-usura e anti-corrosione, trattamenti e prove sono stati eseguiti su 41CrAlMo7 (acciaio da nitrurazione) e X37CrMoV5-1<sup>(1)</sup> (acciaio da utensili per lavorazione a caldo, corrispondente a AISI H11), la cui composizione chimica, rilevata con quantometro ARL 3580 e analizzatore a emissione ottica LECO GDS-750, è riportata nella Tab. I. I campioni sono in forma di dischi con  $\Phi = 40$  mm e  $s = 8$  mm, aventi un foro centrale di  $\Phi = 10$  mm. Di seguito, l'acronimo NT identifica i campioni non trattati. Sui provini sono stati eseguiti

<sup>(1)</sup> Materiali forniti dalla Proterm S.p.A. – trattamenti termici, Calderara di Reno (BO).

R. Sola, G. Poli,  
R. Giovanardi,  
P. Veronesi,  
C. Calzolari  
Università degli  
Studi di Modena  
e Reggio Emilia

A. Zanotti  
Proterm,  
trattamenti  
termici,  
Calderara di Reno  
(BO)

**TAB. I**  
**Composizione chimica (% peso) dei materiali analizzati.**

*chemical composition of steels.*

	C	Si	P	Mn	Cr	Mo	V	Al	Fe
X37CrMoV5-1	0.390	1.121	0.019	0.375	4.852	1.127	0.313	0.018	resto
41CrAlMo7	0.43	0.218	0.013	0.573	1.588	0.300	0.006	0.9515	resto

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

**TAB. II** *Descrizione dei trattamenti eseguiti sui provini (Trattamenti eseguiti dalla Proterm S.p.A. - trattamenti termici, Calderara di Reno, BO).*

*Treatments condition.*

i trattamenti di Tab. II. Per l'impregnazione è stato utilizzato un olio commerciale a base acquosa, denominato TB, emulsionato in acqua con due differenti concentrazioni: 10% e 30% vol.

Per la caratterizzazione sono state utilizzate le seguenti tecniche sperimentali:

1. la microscopia ottica ed elettronica a scansione prima e dopo l'attacco chimico dei provini con Nital 2, previa preparazione metallografica di sezioni normali alle superfici trattate;
2. microdurezza  $HV_1$  per la determinazione del profilo di durezza, della profondità di indurimento totale ed efficace (in accordo con UNI 5478: 1999 e UNI 10931: 2001);
3. rugosimetria superficiale con rugosimetro meccanico;
4. diffrazione a RX con radiazione  $CoK\alpha$ .

## RISULTATI SPERIMENTALI E DISCUSSIONE

### Studi su materiali e sugli effetti dei trattamenti

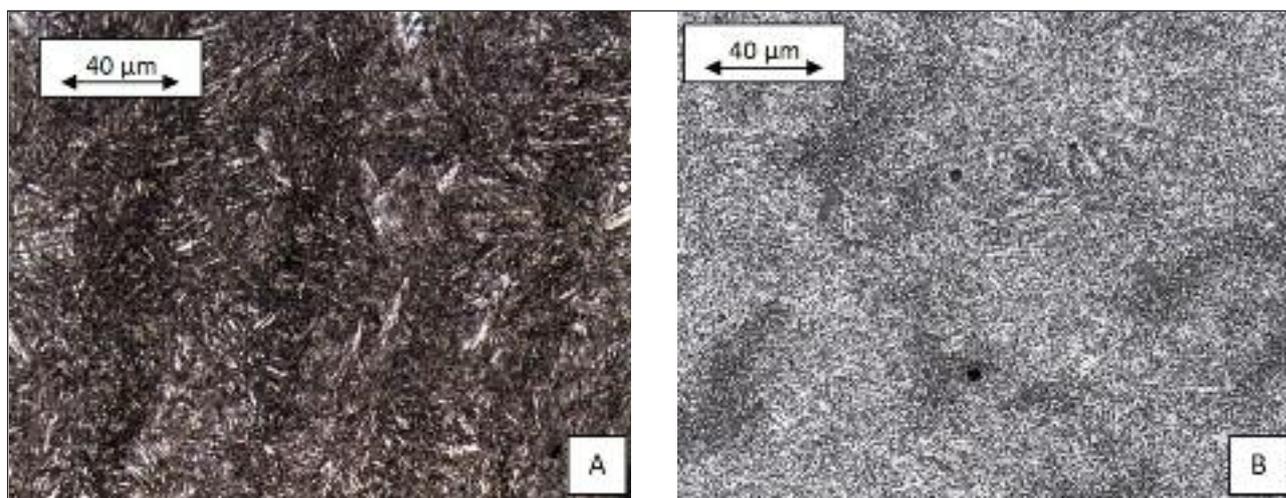
#### Stato di riferimento

I risultati delle prove eseguite sui provini NT (acciai nello stato di fornitura) sono riportati in Tab. III: tali valori costituiscono il riferimento per la valutazione delle variazioni indotte dai trattamenti successivi. Le microstrutture degli acciai NT sono riportate in Fig. 1.

#### Microstruttura da trattamento termochimico

In Fig. 2 è riportata una rassegna degli aspetti microstrutturali rilevati nei campioni NC di Tab. II.

Su entrambi gli acciai lo strato dei composti, che appare ben aderente al sostrato, ha spessore pressoché costante mediamente



**FIG. 1** *Microstrutture dei provini NT: A. 41CrAlMo7, B. X37CrMoV5-1.*

*NT samples microstructure: A. 41CrAlMo7, B. X37CrMoV5-1.*

	41CrAlMo7	X37CrMoV5-1
Trattamento termico preliminare	Tempra da 930°C in olio e rinvenimento a 500°C	Ricottura di lavorabilità
Microstruttura	Martensite rinvenuta	carburi globulari fini in matrice ferritica
HV <sub>1</sub>	400	254
Rugosità R <sub>a</sub> [μm]	0.4	0.37

TAB. III *Caratteristiche dei provini NT.*  
NT samples properties.

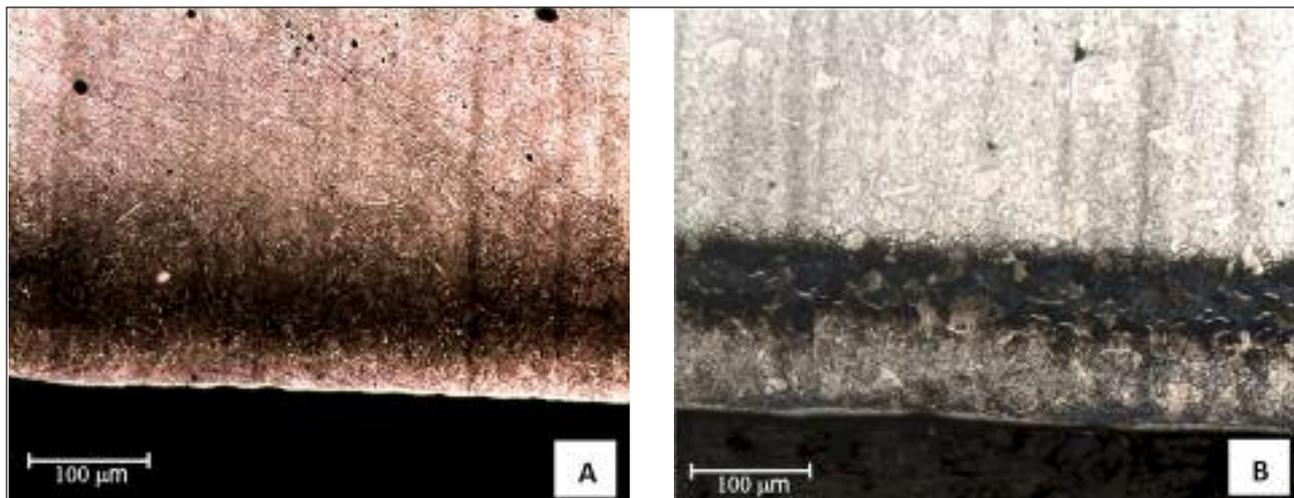


FIG. 2 *Microstruttura degli strati superficiali dopo trattamento NC su 41CrAlMo7 (A) e X37CrMoV5-1 (B).*  
Nitrocarburized 41CrAlMo7 (A) and X37CrMoV5-1 (B) optical micrographs.

pari a 11 μm su 41CrAlMo7 e a 16 μm su X37CrMoV5-1. Mentre su X37CrMoV5-1 è praticamente compatto, nel 41CrAlMo7 lo strato dei composti mostra porosità nella parte più superficiale e per circa metà del suo spessore. Lo strato di diffusione sottostante si estende per circa 210 μm nel 41CrAlMo7 e per circa 100 μm nel X37CrMoV5-1. Come mostrato in Fig. 3, lo strato di diffusione presenta due zone con caratteristiche morfologiche differenti: all'indagine SEM-EDS la zona I, adiacente allo strato dei composti, risulta essere ricca più in carbonio e meno in azoto della sottostante zona II. La precipitazione di nitrocarburi a bordo grano risulta particolarmente evidente su X37CrMoV5-1. In Fig. 4 sono riportati alcuni aspetti microstrutturali dei campioni N di Tab. II.

A seguito del trattamento di nitrurazione si forma su entrambi gli acciai una coltre bianca non porosa e di spessore quasi costante, mediamente pari a 9.2 μm nel 41CrAlMo7 e circa 10 μm nell'acciaio X37CrMoV5-1. Sottostante alla coltre bianca è presente lo strato di diffusione il cui spessore è pari mediamente a 319 μm nel 41CrAlMo7 e a 140 μm nel X37CrMoV5-1. In tale strato si rileva la precipitazione dei nitruri a bordo grano.

#### Aspetti morfologici da trattamento termochimico e da post-ossidazione

In Fig. 5 è presentata una rassegna degli aspetti morfologici delle superfici dei provini in X37CrMoV5-1 dopo ogni trattamento termochimico e dopo il trattamento di ossidazione: caratteristiche simili sono riscontrabili nel 41CrAlMo7. Dopo NC sulla superficie dell'acciaio si forma uno strato di carbonitridi di forma globulare [14-17], le cui cavità verranno parzialmente riempite durante l'ossidazione [1,18,19]. Pertanto la superficie dopo NC+O si presenta più liscia e regolare.

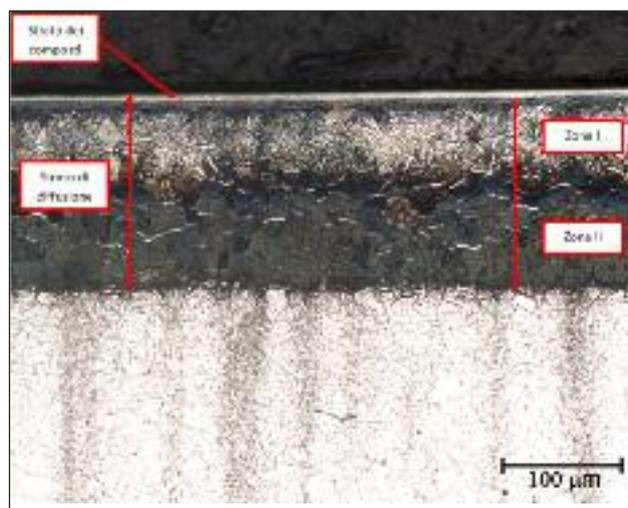


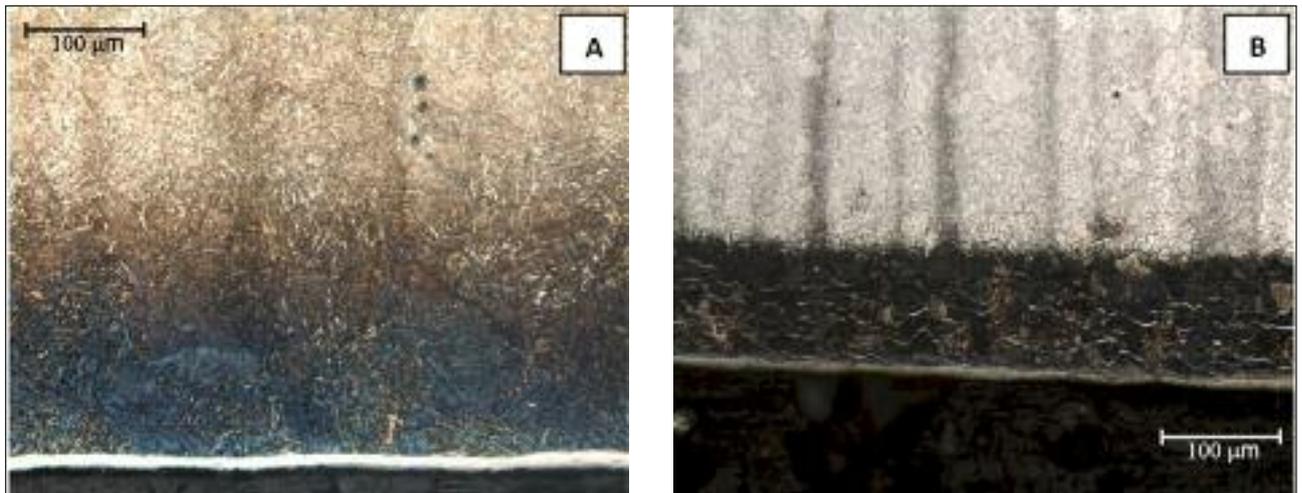
FIG. 3 *Strato di diffusione su X37CrMoV5-1 nitrocarburato.*

Nitrocarburized X37CrMoV5-1 steel diffusion layer.

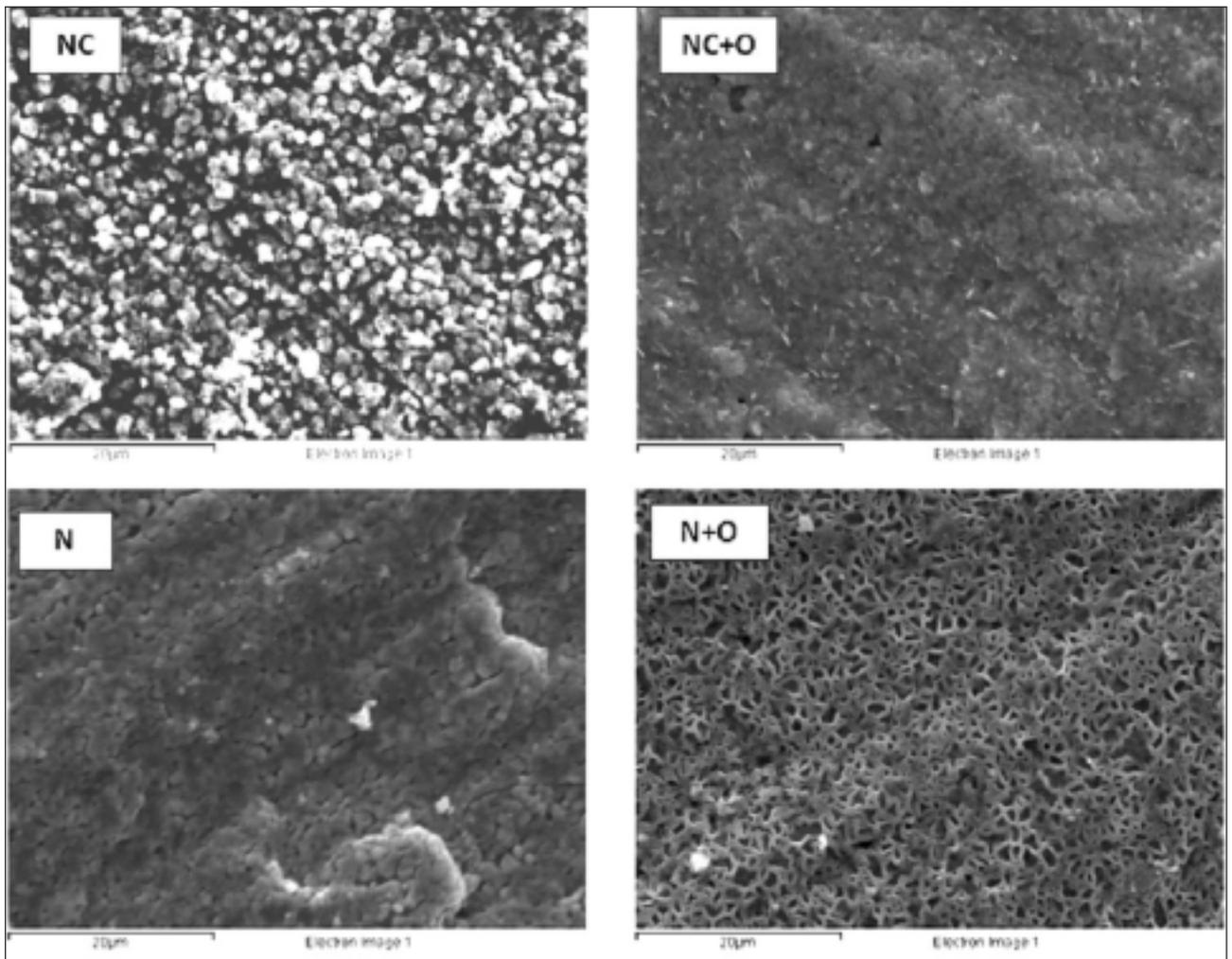
La superficie del provino N appare morfologicamente più liscia e regolare rispetto alla superficie NC. L'ossidazione, su sostrato N, genera una superficie irregolare e con un elevato contenuto di microporosità, diversamente da quanto accade su sostrato NC.

#### Microstruttura da trattamento termochimico e post-ossidazione

Di seguito sono riportate le microstrutture indotte da ossidazione, rispettivamente dopo NC (Fig. 6) e dopo N. (Fig. 7). Per ossidazione dopo nitrocarburazione, sopra lo strato dei com-



**FIG. 4** A. *microscopia ottica del provino 41CrAlMo7 N.* B. *microscopia ottica del provino X37CrMoV5-1 N.*  
Nitrided 41CrAlMo7 (A) and X37CrMoV5-1 (B) optical micrographs.



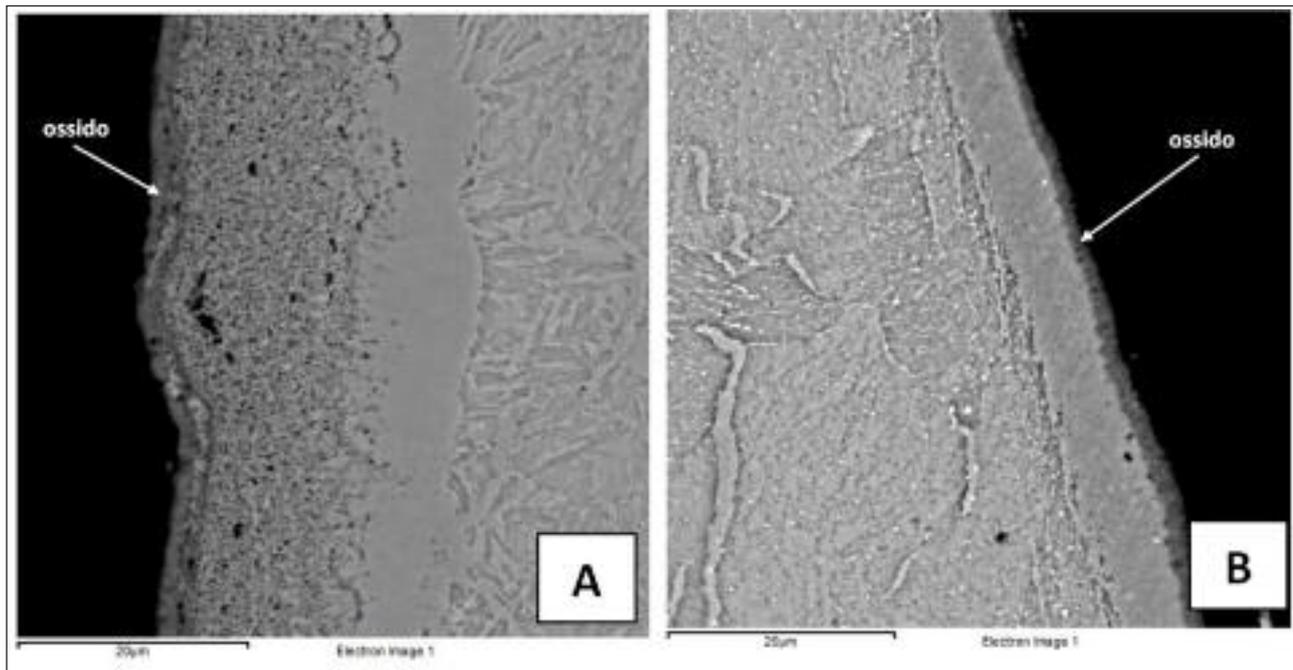
**FIG. 5** *Micrografie SEM-SE delle superfici dell'acciaio X37CrMoV5-1 NC, NC+O, N e N+O.*  
NC, NC+O, N and N+O surfaces SEM-SE micrographs.

posti si forma un film di ossido di circa 2 µm, di poco superiore a quello formatosi sui nitruati che è pari a circa 1.8 µm. Diversamente da quanto rilevato negli acciai nitrocarburiati, sui nitruati l'ossido appare poco adeso al sostrato e facilmente sfaldabile, infatti lo strato di ossido dei provini N+O, di cui in

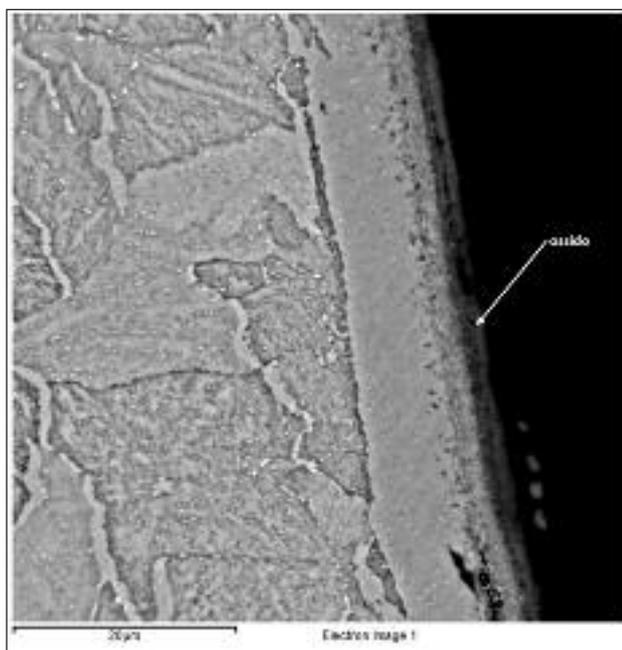
Fig. 7 ne è riportato un esempio, presenta numerose cricche a dimostrazione di una scarsa adesione.

#### *Stato chimico delle superfici*

Nelle Figg.8-11 sono riportati i diffrattogrammi RX, rilevati sulle



**FIG. 6** Micrografie SEM-BSE in cui è evidenziato lo strato di ossido su 41CrAlMo7 NC+O (A) e su X37CrMoV5-1 NC+O (B).  
A. 41CrAlMo7 NC+O SEM-BSE micrograph, B. X37CrMoV5-1 NC+O SEM-BSE optical micrograph.



**FIG. 7** Micrografia SEM-BSE dell'acciaio X37CrMoV5-1 N+O in cui è evidenziato il film di ossido in superficie.

X37CrMoV5-1 N+O SEM-BSE micrograph.

superfici dei campioni di 41CrAlMo7 e X37CrMoV5-1 dopo i trattamenti di Tab. II.

Si osserva che a seguito del trattamento NC si forma in superficie uno strato dei composti bifasico, costituito in prevalenza dal carbonitruro  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>(N,C) ed in piccola parte anche dal carbonitruro  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>(N,C). Per ossidazione sullo strato dei composti si forma Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. A seguito del trattamento di nitrurazione sulla superficie dell'acciaio 41CrAlMo7 si forma una coltre bianca bifasica costituita dal nitruro  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e in piccola quantità dal nitruro

$\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N. Per ossidazione anche su sostrato N si forma Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Si può osservare che mentre la nitrocarburazione favorisce la formazione del nitruro Fe<sub>2,3</sub>(N,C) la nitrurazione promuove quella del nitruro Fe<sub>4</sub>N [20-22]. Per ossidazione in tutti i casi si forma Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

#### Microgeometria delle superfici

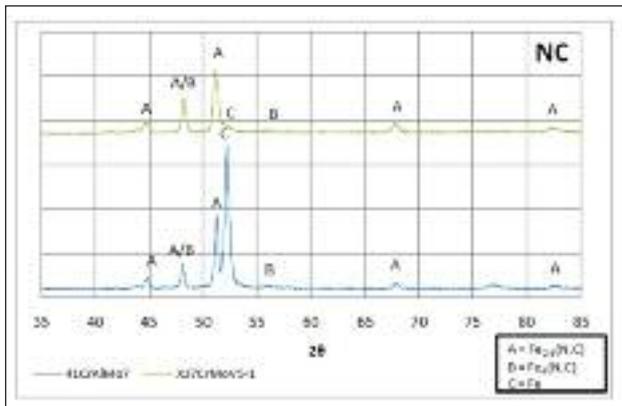
In Fig. 12 sono riportati i valori di Ra rilevati sui campioni dopo ogni trattamento di Tab II.

Non quantificabile una influenza del tipo di acciaio sulla microgeometria superficiale. La nitrurazione genera superfici meno rugose rispetto alla nitrocarburazione. L'ossidazione eseguita dopo nitrocarburazione induce una sensibile diminuzione della rugosità superficiale in quanto l'ossido riempie parzialmente le microcavità superficiali [8-10]. Infine, mentre dopo NC+O si rileva un valore di Ra inferiore rispetto al provino NC, il trattamento N+O genera una superficie con maggiore rugosità se confrontato con il provino N. Poiché le differenze microgeometriche tra i campioni sono limitate, per una migliore correlazione fra trattamento e microgeometria superficiale sviluppi futuri di questa ricerca prevedono l'impiego di profilometria ottica e microscopia a forza atomica, tecniche più sensibili rispetto alla profilometria meccanica qui utilizzata.

#### Valutazioni microsclerometriche

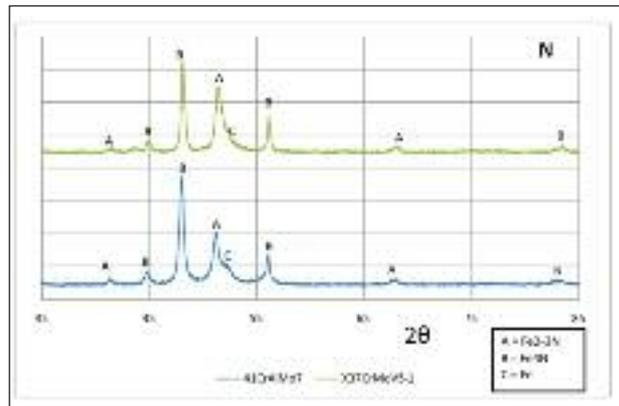
In Tab. IV sono riportati i dati di microdurezza valutati sulla superficie di entrambi gli acciai negli stati NC, NC+O, N e N+O, assieme ai rispettivi valori della profondità di indurimento totale ed efficace, misurati dai profili di microdurezza di Figg. 13 e 14 in accordo con UNI478:1999 e UNI 10931:2001. Si rileva che:

- in entrambi gli acciai la maggiore durezza superficiale è esibita dopo nitrurazione;
- X37CrMoV5-1 presenta dei valori di microdurezza superficiale superiori a quelli del 41CrAlMo7 in tutti gli stati esaminati;
- l'ossidazione induce sempre una sensibile diminuzione della durezza superficiale;



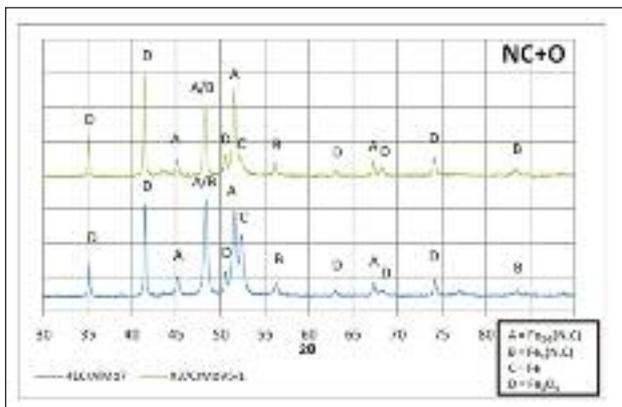
**FIG. 8** *Diffratogrammi RX degli acciai X37CrMoV5-1 e 41CrAlMo7 NC.*

*X-ray diffractograms for the NC 41CrAlMo7 and NC X37CrMoV5-1 steels.*



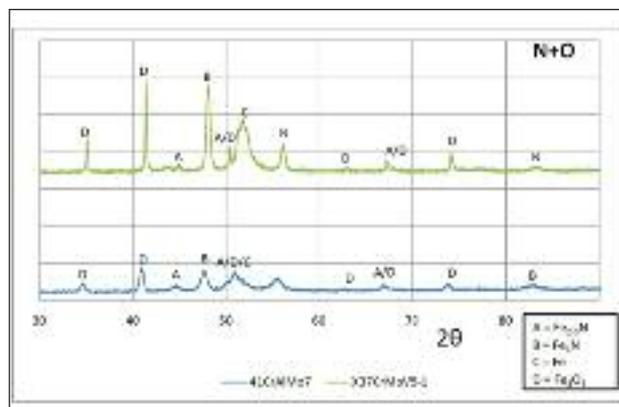
**FIG. 10** *Diffratogrammi a raggi X dei provini N degli acciai X37CrMoV5-1 e 41CrAlMo7.*

*X-ray diffractograms for the N 41CrAlMo7 and N X37CrMoV5-1 steels.*



**FIG. 9** *Diffratogrammi raggi X degli acciai X37CrMoV5-1 e 41CrAlMo7 NC+O.*

*X-ray diffractograms for the NC+O 41CrAlMo7 and NC+O X37CrMoV5-1 steels.*



**FIG. 11** *Diffratogrammi a raggi X dei provini N+O degli acciai X37CrMoV5-1 e 41CrAlMo7.*

*X-ray diffractograms for the N+O 41CrAlMo7 and N+O X37CrMoV5-1 steels.*

- in generale dopo N ed N+O si ha maggiore durezza superficiale e maggiore profondità di indurimento totale ed efficace rispetto a NC ed NC+O, essendo le differenze più marcate su 41CrAlMo7 piuttosto che su X37CrMoV5-1;
- in entrambi gli acciai l'ossidazione, sia quando eseguita dopo nitrurazione che dopo nitrocarburazione, contribuisce ad incrementare la profondità di indurimento totale ed efficace.

### Studio del comportamento ad usura

Sono state eseguite prove di strisciamento a secco con un tribo-

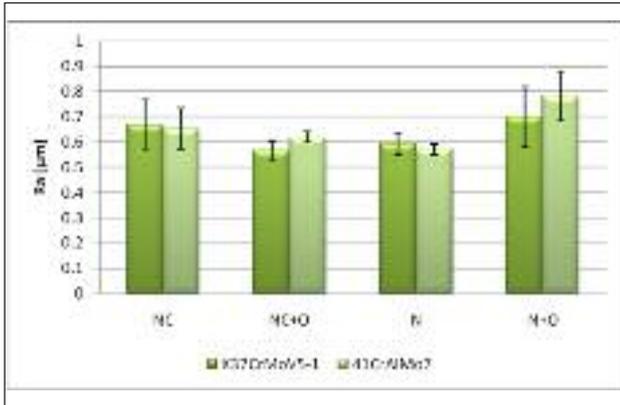
metro in configurazione ball-on-disk, nelle condizioni riassunte in Tab. V.

Oltre agli stati di trattamento termochimico, senza e con successiva ossidazione, per le prove tribologiche si è provveduto all'impregnazione di provini ossidati in olio TB secondo le modalità riportate in Tab. II. La scansione della traccia di usura con un profilometro ottico permette il calcolo del volume di materiale V, normalizzato per N (newton), asportato durante lo strisciamento. I dati ottenuti sono riportati in Figg. 15 e 16. Si precisa che tali valori sono tutti di almeno un ordine di grandezza minori rispetto

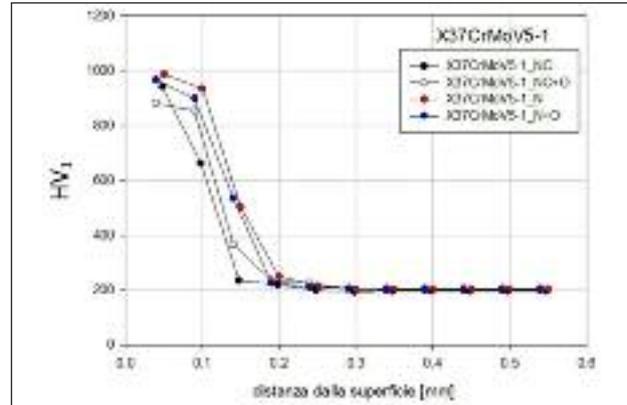
		HV1 superficiale	Profondità di indurimento efficace [mm]	Profondità di indurimento totale [mm]
41CrAlMo7	NC	969	0.15	0.17
	NC+O	867	0.22	0.24
	N	1118	0.28	0.33
	N+O	1017	0.32	0.34
X37CrMoV5-1	NC	1028	0.14	0.16
	NC+O	998	0.15	0.18
	N	1176	0.17	0.19
	N+O	1044	0.18	0.20

**TAB. IV**  
*Profondità di indurimento totale ed efficace degli acciai X37CrMoV5-1 e 41CrAlMo7 negli stati NC, NC+O, N e N+O (UNI478:1999 e UNI 10931:2001).*

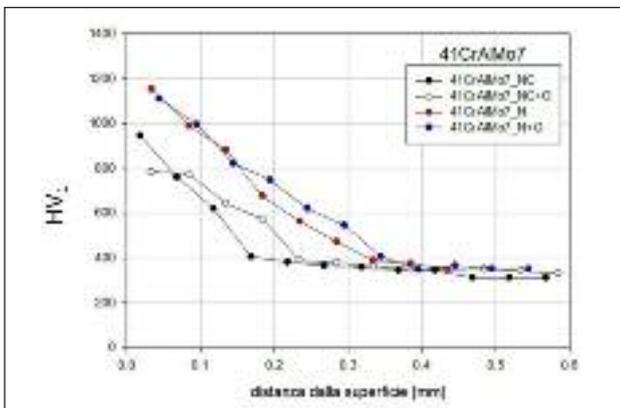
*Total and effective hardening depth (according to UNI478:1999 e UNI 10931:2001) for the NC, NC+O, N and N+O 41CrAlMo7 and X37CrMoV5-1 samples.*



**FIG. 12** Rugosità superficiale dei provini NC, NC+O, N e N+O degli acciai X37CrMoV5-1 e 41CrAlMo7.  
Superficial roughness (Ra) for treated 41CrAlMo7 and X37CrMoV5-1 samples.



**FIG. 14** Profilo di durezza HV1 dell'acciaio X37CrMoV5-1 NC, NC+O, N, N+O.  
HV1 microhardness profile of 41CrAlMo7 steel NC, NC+O, N and N+O.



**FIG. 13** Profilo di durezza HV1 del 41CrAlMo7 NC, NC+O, N e N+O.  
HV1 microhardness profile of 41CrAlMo7 steel NC, NC+O, N and N+O.

a quelli rilevati preliminarmente sugli NT, pari a  $V = 0.104 \text{ mm}^3/\text{N}$  per 41CrAlMo7 e  $V = 0.227 \text{ mm}^3/\text{N}$  per X37CrMoV5-1. Nel X37CrMoV5-1 si nota che sul nitrocarburato l'ossidazione induce un leggero incremento di V, cioè una diminuzione contenuta della resistenza a usura, seppure abbinata ad una sensibile diminuzione di microdurezza superficiale (vedi Tab. VI). Positivo è l'effetto delle impregnazioni che contribuiscono a migliorare la resistenza a usura. L'effetto maggiore si ha con l'emulsione al 30% di olio TB. Diverso è l'effetto dei trattamenti sul nitruato, il quale esibisce la migliore resistenza a usura, ri-

Condizioni di prova	
Lubrificazione	assente
Velocità di strisciamento	0.2 m/s
Antagonista	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\Phi = 6 \text{ mm}$
Carico normale	5 N
Distanza di strisciamento (condizione di terminazione)	1000 m

**TAB. V** Condizioni delle prove tribologiche.  
Wear test conditions.

spetto a qualsiasi trattamento successivo. Il maggior effetto negativo si rileva dopo ossidazione, mentre con le successive impregnazioni, già a partire dall'emulsione al 10%, si ha una diminuzione sensibile di V rispetto al provino N+O.

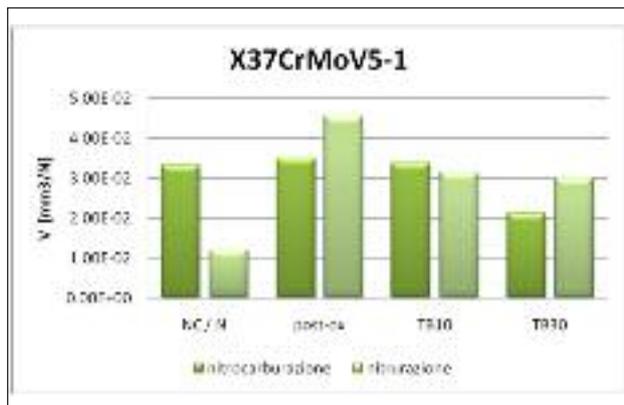
Nel 41CrAlMo7 si rileva una marcata diminuzione di V, quindi un deciso incremento della resistenza a usura, nello stato NC+O rispetto al provino NC. Limitato è l'effetto delle impregnazioni successive a NC+O, anche se si notano comunque benefici alla resistenza a usura rispetto al provino NC. Diverso è l'effetto dei trattamenti quando eseguiti dopo nitrurazione: la ossidazione decrementa la resistenza a usura rispetto al provino N, effetto che risulta addirittura aumentato dopo impregnazione, specie con emulsioni a bassa concentrazione.

Nelle Figg.17 - 19 è riportata una sintesi degli aspetti morfologici rilevati sulle tracce di usura, la cui analisi permette di individuare i meccanismi di usura attivati.

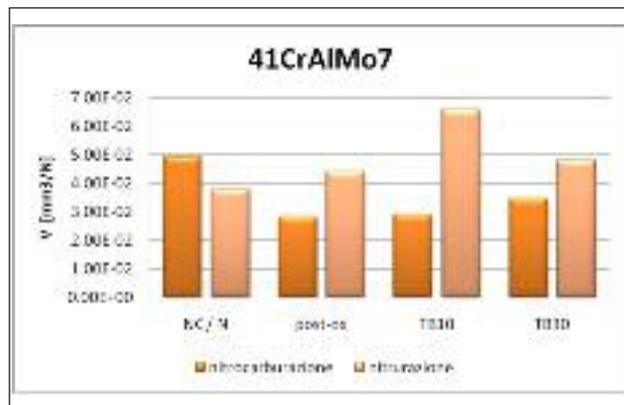
Dall'analisi emerge che, dopo 1000 m di strisciamento contro la sfera di  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , solo parte dello strato superficiale indurito è asportato. In tutte le tracce di usura è stata riscontrata la presenza di ossido non preesistente, a dimostrazione dell'attivazione di un meccanismo di usura di tipo tribossidativo.

L'esame dei risultati sperimentali permette di trarre le seguenti indicazioni:

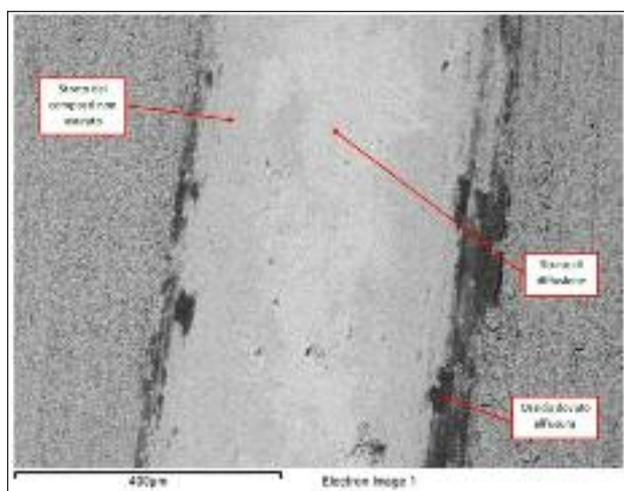
- la nitrurazione è sempre il trattamento che garantisce la migliore resistenza a usura. Si può notare che, nel complesso, i trattamenti sono più efficaci sull'acciaio X37CrMoV5-1 che sul 41CrAlMo7: ciò è da mettere in relazione con la più elevata durezza superficiale, raggiunta anche grazie alla maggiore disponibilità di elementi alliganti atti alla formazione di nitrucci.
- L'ossidazione ha effetto negativo quando eseguita su un sostrato nitruato, positivo su un sostrato nitrocarburato. Una probabile giustificazione di questo comportamento sta nel fatto che l'ossido, crescendo su una superficie da nitrurazione avente bassa rugosità, è meno agganciato al sostrato e quindi più facilmente asportabile durante lo strisciamento. Diversamente, nella ossidazione dopo nitrocarburazione, l'ossido cresce all'interno delle microcavità della superficie ed è maggiormente agganciato al sostrato.
- Non sempre l'effetto della impregnazione è quantitativamente importante, specialmente quando eseguita su provini N+O. Si sottolinea che comunque l'impregnazione contribuisce a mantenere relativamente basso il valore di V e quindi elevata la resistenza a usura.



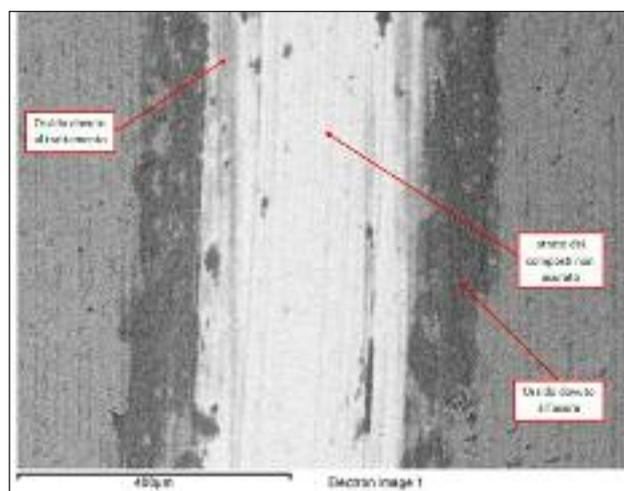
**FIG. 15** Parametro V dopo 1000 m di strisciamento dall'acciaio X37CrMoV5-1 nei vari stati di trattamento. Samples worn volume (V) after 1000m sliding for treated X37CrMoV5-1.



**FIG. 16** Parametro V dopo 1000 m di strisciamento dall'acciaio 41CrAlMo7 nei vari stati di trattamento. Samples worn volume (V) after 1000m sliding for treated 41CrAlMo7.



**FIG. 17** Micrografia SEM-BSE di una traccia di usura dell'acciaio X37CrMoV5-1 NC. SEM-BSE micrograph of X37CrMoV5-1 NC wear track.



**FIG. 18** Micrografia SEM-BSE di una traccia di usura dell'acciaio X37CrMoV5-1 NC+O. SEM-BSE micrograph of X37CrMoV5-1 NC+O wear track.

### Analisi del comportamento a corrosione:

#### prove potenziodinamiche

Le prove di corrosione potenziodinamiche sono state eseguite mediante cella elettrochimica FLAT CELL K0235 (PAR), nelle

Prove di corrosione in cella elettrochimica	
Elettrodo di lavoro	acciaio X37CrMoV5-1
Elettrodo di riferimento	elettrodo Ag/AgCl
Controelettrodo	Pt (griglia)
Area esposta	1 cm <sup>2</sup>
Temperatura	ambiente
Soluzione elettrolitica	NaCl 3.5%
Potenziale applicato	polarizzazione catodica di 400mV seguita da polarizzazione anodica di 800mV
Velocità di scansione	0.0002 V/s

**TAB. VI** Parametri sperimentali per le prove di corrosione potenziodinamica.

Polarization corrosion test condition.

condizioni sperimentali di Tab. VI. In particolare il potenziale del campione è stato variato mediante il seguente ciclo di polarizzazione:

- polarizzazione catodica dal potenziale a circuito aperto del campione ( $E_r$ ) fino al valore ( $E_r - 400$  mV);
- polarizzazione anodica dal potenziale ( $E_r - 400$  mV) fino a ( $E_r + 400$  mV);
- ritorno al potenziale  $E_r$ .

Le curve di polarizzazione così acquisite sono state analizzate col metodo di Tafel per ottenere i valori del potenziale di corrosione ( $E_{corr}$ ) e della corrente di corrosione ( $i_{corr}$ ); questi dati forniscono, rispettivamente, indicazioni sulla termodinamica e sulla cinetica del processo corrosivo. Tutti i potenziali riportati seguono la convenzione europea, pertanto valori elevati di  $E_{corr}$  determinano una migliore resistenza (in termini puramente termodinamici) ai processi di corrosione (nobiltà). I valori sperimentali sono riportati in Tab. VII.

Analizzando i potenziali di corrosione emerge che, a parità di trattamento, i due acciai oggetto di studio presentano valori simili; in particolare il provino NT di entrambi gli acciai, presentando un valore di  $E_{corr}$  molto negativo, risulta particolarmente attivo alla corrosione. Dalla diminuzione del valore assoluto di  $E_{corr}$  si evince che i trattamenti NC e N apportano un deciso mi-

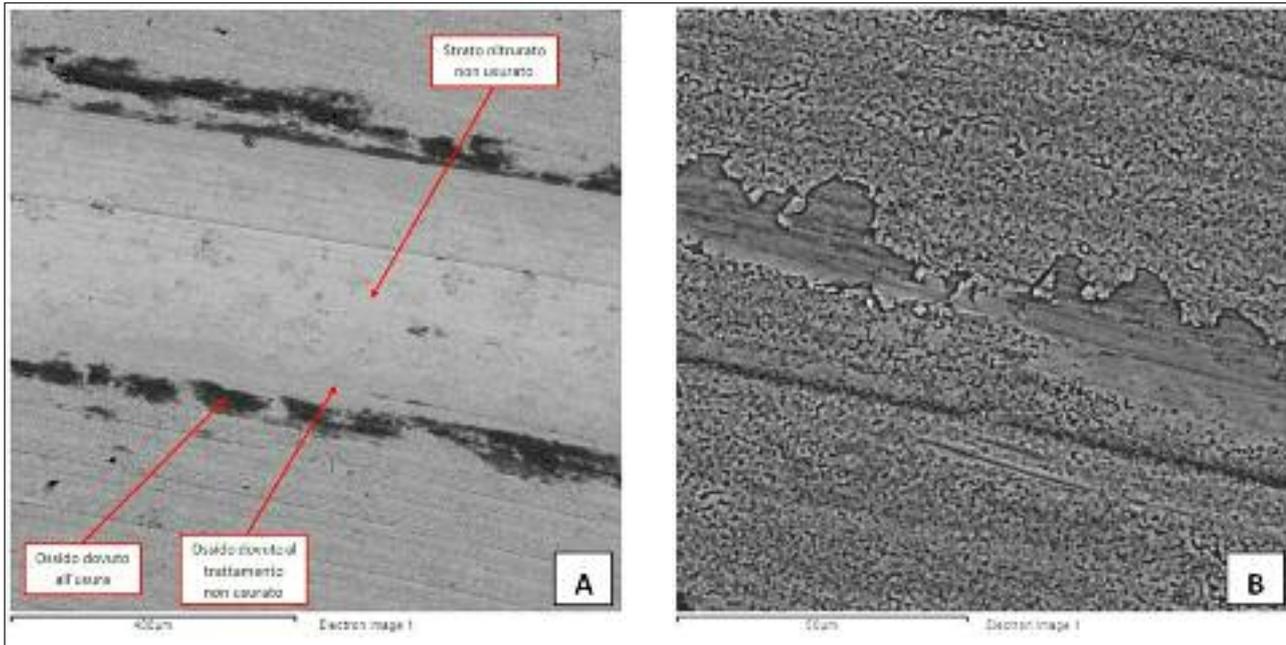


FIG. 19 A. micrografia SEM-BSE della traccia di usura del 41CrAlMo7 N+O. B. micrografia SEM-SE della traccia di usura del 41CrAlMo7.

A. SEM-BSE micrograph of 41CrAlMo7 N+O wear track; B. SEM-SE micrograph of 41CrAlMo7 N+O wear track.

glioramento alla resistenza a corrosione (nobilitazione del potenziale di corrosione). Su sostrato NC l'ossidazione nobilita il potenziale  $E_{corr}$ , mentre su sostrato N si ha l'effetto opposto, con scadimento della resistenza a corrosione. Poiché si ha sempre la formazione superficiale di ossido tipo  $Fe_3O_4$ , la ragione di questo diverso effetto è da ricondurre alla morfologia dello strato ossidato: la microporosità e la rugosità presenti sulla superficie del campione N+O induce fenomeni di corrosione localizzata che causano la rottura prematura del film passivo con conseguente attivazione del fenomeno corrosivo [1]. L'effetto delle impregnazioni post-ossidazione è invece sempre positivo sul valore di  $E_{corr}$  (nobilitazione), anche se apparentemente la diversa concentrazione di olio TB influisce in modo trascurabile su questo parametro.

I valori della corrente di corrosione  $i_{corr}$  di Tab. VII forniscono indicazioni sulla cinetica del processo corrosivo. Il provino NT presenta valori di  $i_{corr}$  molto elevati ad indicare che l'acciaio non trattato, oltre ad essere immediatamente attivo alla corrosione, è caratterizzato da un processo corrosivo veloce. I trattamenti NC ed N inducono un notevole rallentamento del fenomeno: rispetto al provino NT  $i_{corr}$  diminuisce di quattro ordini di grandezza con NC e di tre con N. L'effetto dell'ossidazione è positivo su sostrato NC, negativo su sostrato N: per giustificare questo

comportamento è nuovamente necessario fare riferimento alla diversa morfologia dello strato di ossido che si forma sui campioni NC+O e N+O.

L'effetto su  $i_{corr}$  del trattamento di impregnazione post-ossidazione nell'emulsione dell'olio TB è positivo e, così come visto per  $E_{corr}$ , la variazione di concentrazione dal 10% al 30% porta a variazioni trascurabili in termini di resistenza a corrosione: va infatti notato che tutti i trattamenti con olio TB portano a valori di  $i_{corr}$  estremamente bassi, per i quali è più importante valutare l'ordine di grandezza,  $10^{-8} Acm^{-2}$ , rispetto al valore numerico in sé.

Anche in relazione all'effetto su  $E_{corr}$  precedentemente evidenziato, l'olio TB sembra quindi agire da inibitore al processo di corrosione, rimanendo adsorbito all'interfase ossido superficiale/soluzione, ostacolando così il processo di trasferimento elettronico [13].

In termini di  $i_{corr}$  i provini con sostrato NC anche dopo il trattamento di impregnazione esibiscono una maggiore resistenza a corrosione rispetto ai provini con sostrato N. Una possibile spiegazione a nuovamente da rintracciare nella morfologia superficiale dopo ossidazione: i provi N+O presentano una porosità più grossolana e aperta rispetto ai provini NC+O tale da consentire una maggiore e più rapida rimozione dell'olio dalla superficie.

Trattamento		$i_{corr}$ [A/cm <sup>2</sup> ]	$E_{corr}$ [V]	Trattamento		$i_{corr}$ [A/cm <sup>2</sup> ]	$E_0$ [V]
41CrAlMo7	NT	$1.36 \cdot 10^{-4}$	- 0.434	X37CrMoV5-1	NT	$2.3 \cdot 10^{-3}$	- 0.413
	NC	$2.96 \cdot 10^{-6}$	- 0.308		NC	$3.5 \cdot 10^{-6}$	- 0.123
	NC+O	$1.18 \cdot 10^{-6}$	- 0.259		NC+O	$1.3 \cdot 10^{-6}$	- 0.259
	NC+O+TB 10%	$1.03 \cdot 10^{-8}$	- 0.138		NC+O+TB 10%	$3.2 \cdot 10^{-8}$	- 0.140
	NC+O+TB 30%	$1.61 \cdot 10^{-8}$	- 0.174		NC+O+TB 30%	$2.5 \cdot 10^{-8}$	- 0.169
	N	$1.20 \cdot 10^{-7}$	- 0.074		N	$1.9 \cdot 10^{-6}$	- 0.263
	N+O	$1.21 \cdot 10^{-6}$	- 0.259		N+O	$8.4 \cdot 10^{-6}$	- 0.560
	N+O+TB 10%	$1.17 \cdot 10^{-7}$	- 0.297		N+O+TB 10%	$1.5 \cdot 10^{-7}$	- 0.228
N+O+TB 30%	$5.46 \cdot 10^{-8}$	- 0.196	N+O+TB 30%	$7.2 \cdot 10^{-8}$	- 0.257		

TAB. VII  
Potenziale di corrosione e corrente di corrosione.

Corrosion current and corrosion potential.

## CONCLUSIONI

Sugli acciai 41CrAlMo7 e X37CrMoV5-1 è stata valutata l'efficacia di nuovi trattamenti eseguiti dopo nitrurazione e nitrocarburação nel miglioramento contemporaneo delle resistenze a usura e a corrosione.

Relativamente ai trattamenti termochimici si è evidenziato che:

- in entrambi gli acciai la nitrocarburação genera uno strato dei composti di 11-16  $\mu\text{m}$  di spessore, pressoché costante in tutto il materiale. Nel 41CrAlMo7 lo strato dei composti si presenta poroso nella parte più superficiale, fenomeno pressoché assente nell'acciaio X37CrMoV5-1;
- per nitrurazione su entrambi gli acciai si forma una coltre bianca non porosa di spessore 9-10  $\mu\text{m}$  costante in tutto il materiale;
- in entrambi gli acciai, la nitrurazione genera uno strato di diffusione più spesso e permette di ottenere una maggiore profondità di indurimento rispetto alla nitrocarburação;
- dopo trattamento termochimico lo strato di diffusione è più spesso e la profondità di indurimento più estesa su 41CrAlMo7, ma i più elevati valori di durezza superficiale si hanno nell'acciaio X37CrMoV5-1.

La post-ossidazione su nitrocarburato genera in entrambi gli acciai una superficie liscia e poco porosa, in quanto  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cresce prevalentemente nelle microcavità superficiali eventualmente presenti. Al contrario, poiché l'ossido cresce sopra una superficie già piuttosto liscia e compatta, l'ossidazione eseguita su un sostrato nitrurato porta ad una superficie finale porosa e ad alta rugosità.

Relativamente al comportamento ad usura è emerso che:

- in assoluto, la maggior resistenza a usura è assicurata dalla nitrurazione, rispetto al quale trattamenti di post-ossidazione o di impregnazione sul post-ossidato risultano più o meno peggiorativi;
- poiché si raggiungono valori di durezza superficiale più elevati, l'acciaio X37CrMoV5-1 tende ad usurarsi mediamente meno del 41CrAlMo7.

Per quanto riguarda la resistenza alla corrosione si è notato che:

- rispetto al non trattato, un notevole miglioramento è già apportato dal trattamento termochimico;
- limitato è l'effetto della successiva ossidazione, che sul nitrurato sembra apportare effetti negativi;
- già a partire dalla minore concentrazione di olio nell'emulsione acquosa, molto positivo è l'effetto della impregnazione post-ossidazione.

## RINGRAZIAMENTI

La ricerca è stata condotta con il sostegno della Regione Emilia-

Romagna, Programma Regionale per la Ricerca Industriale, l'Innovazione e il Trasferimento Tecnologico (PRRIITT), nell'ambito del progetto MATMEC. Si ringrazia la Proterm SpA di Calderara di Reno (BO), per la disponibilità alla fornitura di materiali e trattamenti.

## RIFERIMENTI

- [1] Yun-tao Xi, Dao-xin Liu, Dong Han, Surface & Coatings Technology 202 (2008) 2577-2583
- [2] G. POLI, P. VERONESI, R. GIOVANARDI, R. SOLA, A. ZANOTTI, S. MASINI, Metal. Ital., 9 (2008), pp.11-16
- [3] G. POLI, P. VERONESI, R. GIOVANARDI, R. SOLA, A. ZANOTTI, S. MASINI, Proc. 32° Convegno Nazionale AIM, Ferrara (2008), AIM, Italy
- [4] M. UMA DEVI, T.K. CHAKRABORTY, O.N. MOHANTY, Surf. Coat. Technol. 116-119 (1999), pp. 212-221
- [5] E. DE LAS HERAS, D.A. EGIDI, P. CORENGIA, D. GONZÁLEZ-SANTAMARÍA, A. GARCÍA-LUIS, M. BRIZUELA, G.A. LÓPEZ, M. FLORES MARTINEZ, Surf. Coat. Technol. 202 (2008), pp. 2945-2954
- [6] EUN-KAB JEON, IK MIN PARK, INSUP LEE, Mat. Sci. Eng. A, 449-451 (2007), pp. 668-871
- [7] M. ZLATANOVIC, N. POPOVIC, Z. BOGDANOV, S. ZLATANOVIC, Surf. and Coat. Technol. 177-178 (2004), pp. 277-283
- [8] A. ESFAHANIA, M. H. SOHIA, J.RASSIZADEHGHANIA, F. MAHBOUBI, Vacuum 82 (2008) pp. 346-351
- [9] K. Marušić, H. Otma i, D. Landek, F. Cajner, E. Stupnišek-Lisac, Surface & Coatings Technology 201 (2006) 3415-3421
- [10] N. Mandkarian, F. Mahboubi, Vacuum 83 (2009) 1036-1042
- [11] Gui-jiang Li, Jun Wang, Qian Peng, Cong Li, Ying Wang, Bao-luo Shen, journal of materials processing technology 2007 (2008) 187-192
- [12] C. Mittermeijer, Harterei-Technische Mitteilungen, patent number EP19920401633, vol. 40, (1985) pp. 77-79
- [13] A. FOSSATI, F. BORGIOLO, E. GALVANETTO, T. BACCI, Corrosion Science 48 (2006), pp. 1513-1527
- [14] Y.H. Qianga, S.R. Ge, Q.J. Xue, Journal of Material Processing Technology, vol. 101 (2000), pp. 180-185
- [15] C. Menapace, L. Cislighi, A. Magistrelli, V. Stoyanova, A. Molinari, La Metallurgia Italiana, Vol. aprile 2008
- [16] S. Hoppe, Surface and Coating Technology, vol. 98 (1998), pp. 1199-1204
- [17] F. Borgioli, A. Fossati, E. Galvanetto, T. Bacci, Surface and Coating Technology, vol. 162 (2002), pp. 61-66
- [18] M. Zlatanovic, N. Popovic, Z. Bogdanov, S. Zlatanovic, Surface and Coating Technology, vol. 177-178 (2004), pp. 277-283
- [19] A. Esfahania, M. H. Sohia, J.Rassizadehghania, F. Mahboubi, Vacuum, vol. 82 (2008), pp. 346-351
- [20] M.L. Doche, V. Meynie, H. Mazille, C. Deramaix, P. Jacquot, Surface and Coatings Technology 154 (2002) 113-123
- [21] T. Bell, Y. Sun, A. Suhadi, Vacuum, vol. 59 (2000), pp. 14-23
- [22] M. Boniardi, F. D'Errico, C. Tagliabue, Proc. XXXIV Convegno Nazionale AIM, Milano, settembre 2005

## Abstract

### Wear and corrosion resistance modification of nitrided and nitrocarburized steels

**Keywords:** wear, corrosion, nitriding, nitrocarburizing, post-oxidation, impregnation

Nitriding and nitrocarburizing induce surface chemical modification that are influenced by alloying element present in steels [1]. Nitriding treatment forms this layers sequence: a. the more external one, named white layer, formed by  $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$  e  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  nitrides, b. the underlying diffusion layer in which nitrides of alloying element precipitates at grain boundary. The simultaneous presence of active carbon and nitrogen during nitrocarburizing treatment forms an external compound layer, composed by  $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}(\text{N,C})$  and  $\gamma'\text{-Fe}_4(\text{N,C})$  carbonitrides laying on diffusion layer. The use of thermochemical treatments to enhance fatigue and wear resistance performances of highly stressed mechanical components is well known and established [2-5]. However it's technologically interesting post-nitriding and post-nitrocarburizing treatment development to guarantee good aesthetic and mechanical properties and high wear and corrosion resistance.

Post-oxidation treatment, already studied in years [6-12], causes:

- a. nitrides and carbonitrides partial decomposition;
- b.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  growth on the surface;
- c. partial surface microporosity closure.

Remaining open porosity, filled with lubricant oil (impregnation), could further increase wear and corrosion resistance.

Aim of the work is the characterization and optimisation of post-treatments on nitrided and nitrocarburized 41CrAlMo7 and X37CrMoV5-1 steels, in order to improve corrosion resistance and to reduce wear during dry sliding against counterparts. In this study, two kinds of post-treatments have been performed after gaseous nitriding and nitrocarburizing: a) oxidation, b) oxidation and oil impregnation using two different oil in water emulsions (10wt% and 30wt% oil). The morphological features of the post-treated surface have been characterized using scanning electron microscopy and surface roughness measurements, in order to evaluate the surface morphology influence on wear and corrosion resistance. In can be concluded that, in the applied experimental conditions:

1. in both steels, nitrocarburizing a compound layer 11-16  $\mu\text{m}$  thick forms, constant in whole material, while nitriding a white layer, 9-10  $\mu\text{m}$  thick;
2. in both steels, the nitrided diffusion layer is thicker than nitrocarburized one and therefore nitriding allows higher total and effective hardening depth;
3. after the treatments of Tab. II, 41CrAlMo7 shows higher diffusion layer, while X37CrMoV5-1 achieved higher surface hardness than other steel. For this reason X37CrMoV5-1 presents lower wear rate;
4. nitrocarburizing and nitriding originate surfaces with very different morphology: nitrided surface is smooth, regular with a low porosity, while after nitrocarburizing the surface presents higher roughness parameters and abundant open microporosity;
5. oxidation forms  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  on both nitrided and nitrocarburized samples. The oxide surface morphology is influenced by the substrate chemical composition and mainly by the surface morphology of the treated substrate: on the nitrocarburized sample the oxide is smooth, non porous and well adhered to the substrate; on nitrided substrate the oxide presents higher roughness value and a high porosity content. As a consequence, oxidation promotes an improvement of wear and corrosion resistance when performed on nitrocarburized substrate, but it has a detrimental effect on corrosion and wear resistance when it is performed after nitriding;
6. nitriding and nitrocarburizing promote a significant improvement of wear resistance, and nitrided steels exhibits the highest wear resistance. All the nitriding post-treatments decrease wear resistance;
7. nitriding and nitrocarburizing promote a significant corrosion resistance increment, oxidation has positive effects only after nitriding, because of post-oxidized surface morphology;
8. oil impregnation effect on wear resistance is moderate, but it is decisive on corrosion resistance, because the oil acts as an insulating.