

Ottimizzazione della microstruttura e delle proprietà micromeccaniche della coltre bianca sull'acciaio 42CrMo4 nitrurato e nitrocarburato

R. Sola, C. Martini, A. Morri, G. Mazzola, A. Zanotti, I. Zorzi

La nitrurazione è ampiamente utilizzata per migliorare durezza, resistenza a fatica, a usura e a corrosione degli acciai. Il processo di nitrurazione gassosa induce la formazione in superficie della coltre bianca, costituita dai nitruri ϵ e γ' : il nitruro ϵ -Fe₃N costituisce prevalentemente lo strato esterno più poroso e i nitruri ϵ -Fe₃N e γ' -Fe₄N costituiscono il sottostante strato compatto, adeso allo strato di diffusione. Le caratteristiche microstrutturali e, conseguentemente, le proprietà micromeccaniche della coltre bianca influenzano la resistenza a usura dei componenti nitrurati e sempre più frequentemente ai trattamentisti industriali giungono richieste molto differenti in termini di spessore della coltre bianca e strato poroso. Questo lavoro si focalizza sulla caratterizzazione microstrutturale e micromeccanica della coltre bianca prodotta sull'acciaio 42CrMo4 dalla nitrurazione gassosa, mediante microscopia elettronica ad alta risoluzione, diffrazione a RX, scratch test, nanoindentazione e test tribologici ball-on-disk (antagonista: allumina). L'analisi della varianza (ANOVA) è stata utilizzata per valutare l'influenza dello spessore totale della coltre bianca e dello strato poroso sulla resistenza a usura dell'acciaio 42CrMo4 nitrurato. I risultati sperimentali sono stati elaborati mediante *Design of Experiments* (DoE), con lo scopo di ottenere un'equazione che descriva il coefficiente di usura come funzione delle proprietà microstrutturali e meccaniche della coltre bianca. I risultati delle prove sperimentali e dell'analisi con il DoE hanno dimostrato che lo spessore dello strato e la porosità influenzano in modo rilevante la resistenza a usura dell'acciaio.

PAROLE CHIAVE: NITRURAZIONE, COLTRE BIANCA, NANOINDENTAZIONE, DIFFRAZIONE A RX, USURA, DESIGN OF EXPERIMENTS

INTRODUZIONE

Oggigiorno sono noti numerosi processi industriali per il miglioramento delle proprietà meccaniche e tribologiche dei materiali. Nel caso degli acciai i processi termochimici di diffusione come la cementazione [1-3] e la nitrurazione [4-8] sono ampiamente utilizzati per incrementare durezza, resistenza a fatica e resistenza a usura [9]. La nitrurazione è un trattamento superficiale che induce la formazione in superficie di uno strato di nitruri, la coltre bianca, sovrapposta ad uno strato di diffusione dell'azoto, indurito per soluzione solida e per precipitazione di nitruri degli elementi di lega. La coltre bianca, formata dai nitruri ϵ -Fe_{2/3}N e γ' -Fe₄N, presenta in superficie uno strato poroso, spesso causa di fragilità e di scarsa resistenza a fatica per la suscettibilità all'innesco di cricche [10]. Purtroppo, nella pratica industriale, nonostante durante il processo di nitrurazione vi sia una riduzione graduale del potenziale nitrurante per controllare la cinetica di crescita e la microstruttura dello strato

R. Sola

Modena Centro Prove

C. Martini, A. Morri, G. Mazzola

Università di Bologna

A. Zanotti, I. Zorzi

Trattamenti termici, Bologna

nitrurato, la formazione di coltre bianca è inevitabile. Diviene a questo punto importante comprendere se lo strato di coltre bianca formatosi, in funzione di spessore, morfologia, composizione di fase [11] e durezza, possa essere tollerato, soprattutto in applicazioni dove la resistenza ad usura è fondamentale.

In questo studio sono state analizzate la microstruttura e le proprietà micromeccaniche della coltre bianca per correlarle alla resistenza ad usura dell'acciaio 42CrMo4 nitrurato. L'utilizzo del *Design of Experiments* ha permesso di determinare la composizione di fase, lo spessore totale e lo spessore dello strato poroso della coltre bianca, che permettono di ridurre gli effetti negativi sulla resistenza a usura.

TECNICHE SPERIMENTALI

L'acciaio oggetto di studio è il 42CrMo4, avente la seguente composizione (% in peso): C 0.39%, Mn 0.8%, Cr 1.1%, Mo, 1.1%, valutata con spettroscopia a emissione ottica (GDOES). Dopo bonifica (tempra a 850°C, raffreddamento in olio, rinvenimento a 580°C), l'acciaio è stato sottoposto a nitrurazione gassosa (T_{MAX} 530°C per 15 ore, in un'atmosfera contenente NH_3). L'acciaio allo stato di fornitura (NT) e nitrurato (N) è stato sottoposto ad analisi microstrutturali in microscopia ottica ed elettronica in scansione; diffrazione a RX (tubo Cu-K α , 40 kV, 40 mA) per la determinazione delle fasi cristalline; prove di microdurezza Vickers HV_1 in superficie e test di usura con un tribometro in configurazione *ball on disk* (antagonista: sfera di Al_2O_3 diametro 6 μm , carico normale 5 N, lubrificazione assente, percorso: 1000 m) per la stima del coefficiente di usura K [$mm^3/(Nm)$] secondo la normativa ASTM G99. Sono state eseguite inoltre prove di nanoindentazione strumentata (punta Berkovich in diamant-

te, carico massimo 50 mN, velocità di applicazione del carico 50 mN/min, 10 s tempo di applicazione del carico) per la valutazione delle proprietà micromeccaniche (Indentation Hardness H_{IT} [GPa], Modulo Elastico E_{IT} [GPa], e HVIT Vicker Hardness calcolata dalle test di nanoindentazione) della coltre bianca porosa e non porosa, secondo quanto indicato da Sola *et al.* in [2, 9, 12].

Attraverso l'utilizzo di un modello fattoriale a due livelli con analisi della varianza e della regressione lineare, in analogia con quanto descritto da S. M. Forghani in [13] e G. Poli in [14], avvalendosi del software Design Expert, è stata valutata l'influenza di: spessore totale della coltre bianca, spessore dello strato poroso della coltre bianca e rapporto ϵ/γ' , sul coefficiente di usura. I risultati delle analisi microstrutturali, unitamente ai dati di letteratura pubblicati in [5-8] sono stati utilizzati come variabili in ingresso e uscita. In particolare lo spessore totale e lo spessore dello strato poroso della coltre bianca sono stati rilevati attraverso analisi d'immagine, utilizzando il programma ImageJ, mentre il rapporto ϵ/γ' è stato determinato come rapporto tra l'area sottesa ai picchi principali del nitruro ϵ e del nitruro γ' .

RISULTATI E DISCUSSIONE

In Fig. 1 è visibile la microstruttura ottenuta con il trattamento di nitrurazione sull'acciaio 42CrMo4, costituita in superficie da uno strato di coltre bianca avente spessore compreso fra 8 e 17 μm ben adeso al substrato, costituito da martensite rinvenuta. La parte più superficiale della coltre bianca è porosa ed ha una dimensione molto variabile compresa fra 3 e 5,5 μm . In Tab. 1 sono riassunti i dati sperimentali e di letteratura [5-8] relativi alla misurazione dello spessore della coltre bianca totale e dello strato poroso.

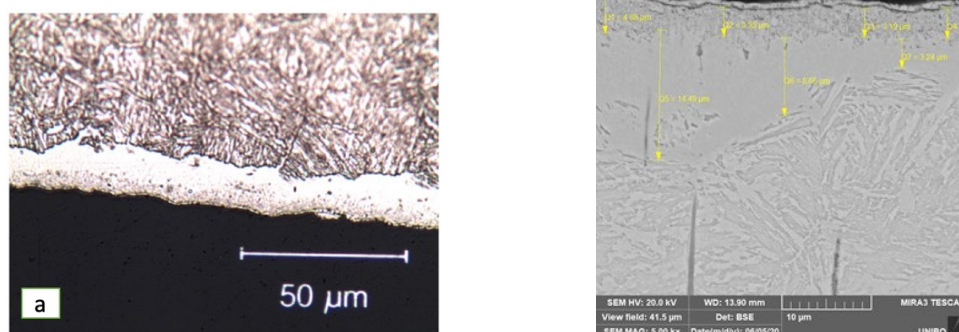


Fig.1 - Micrografia ottica (a) ed elettronica (b) del 42CrMo4 nitrurato /
Optical (a) and electronical (b) micrographs of nitrated 42CrMo4.

Gli spettri di diffrazione a RX sono visibili in Fig. 2. L'acciaio nello stato di fornitura (NT) presenta solo i picchi (α) corrispondenti alla martensite rinvenuta, lo strato nitruato (N) risulta costituito dai nitruri ϵ , duro, fragile e tendenzialmente corrispondente allo strato poroso, oltre che dal nitruro γ' , più duro di ϵ e collocato più vicino al substrato. In Tab. 1 si

riporta il rapporto ϵ/γ' calcolato con il rapporto tra le aree sottese ai picchi di diffrazione più intensi di ϵ e γ' . Essendo l'intensità dei picchi proporzionale alla quantità della fase a cui si riferiscono, le percentuali di ϵ e γ' sono state stimate dalle formule (1) e (2). La coltre bianca risulta costituita dal 78% di ϵ , porosa e fragile, e dal 22% di γ' .

$$\epsilon \% = \frac{\epsilon_{\text{principale}}}{\epsilon_{\text{principale}} + \gamma'_{\text{principale}}} \quad (1)$$

$$\gamma' \% = \frac{\gamma'_{\text{principale}}}{\epsilon_{\text{principale}} + \gamma'_{\text{principale}}} \quad (2)$$

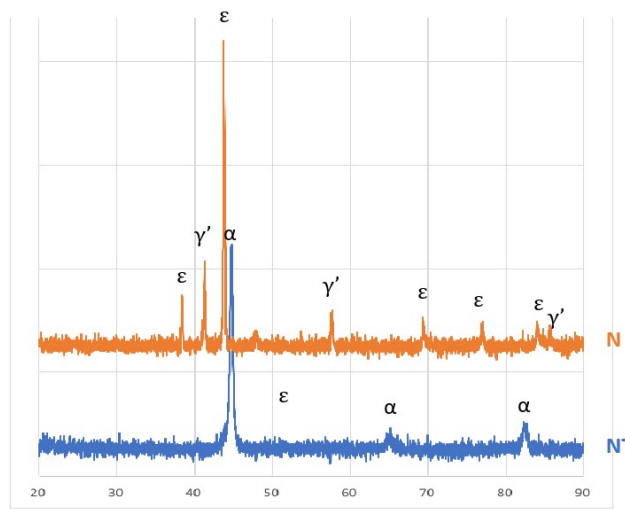


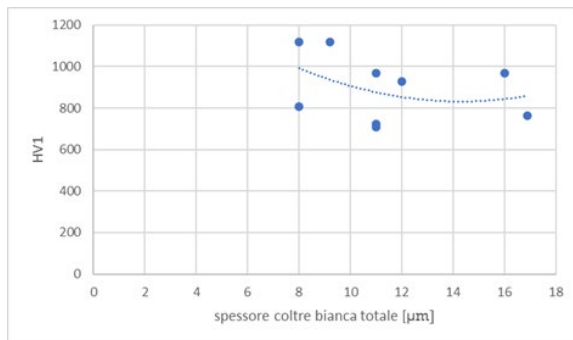
Fig.2 - Spettri di diffrazione a RX dell'acciaio 42CrMo4 non trattato (NT) e nitruato (N) / Graphs on the correlation between hardness HV1 and white layer (a), porous layer thickness and ϵ/γ' ratio.

I risultati delle prove tribologiche e di durezza sono riassunti in Tab. 1. L'analisi dei valori di durezza HV1 (Fig. 4) non evidenzia chiare correlazioni fra la durezza e spessore della coltre bianca (Fig. 4a); spessore dello strato poroso (Fig. 4b); rapporto ϵ/γ' (c). La nanoindentazione, grazie all'applicazione di carichi più bassi e alla possibilità di analizzare porzioni

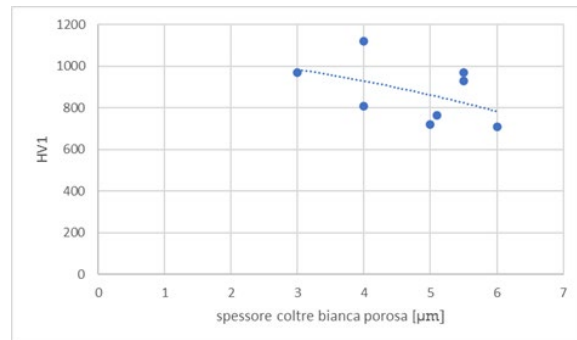
di materiale più limitate, ha evidenziato invece lievi differenze nel comportamento tra strato poroso e strato compatto della coltre bianca (Tab. 2). In particolare lo strato poroso presenta valori di durezza (H_{IT} e HV_{IT}) e di modulo elastico (E_{IT}) inferiori rispetto allo strato non poroso.

Tab.1 - Valori delle variabili indipendenti (spessore coltre bianca totale, spessore coltre bianca porosa, ϵ/γ') e dipendenti (coefficiente di usura K e durezza Vickers HV_1). I dati relativi alle prove n°1, 2, 3 e 4 fanno riferimento ai risultati sperimentali di questo studio, mentre i dati delle prove n° 5, a [5], n°7 a [6], n°8 e 9 a [7], n°10 a [8-9] (dati di letteratura) / Independent factors values (total white layer thickness, porous white layer thickness, ϵ/γ') and dependent factors (wear coefficient K and Hardness HV). Results of test n°1, 2, 3 e 4 are referring to present research, tests n° 5, 6 a [5], n°7 a [6], n°8 e 9 a [7], n°10 a [8-9] are data from literature.

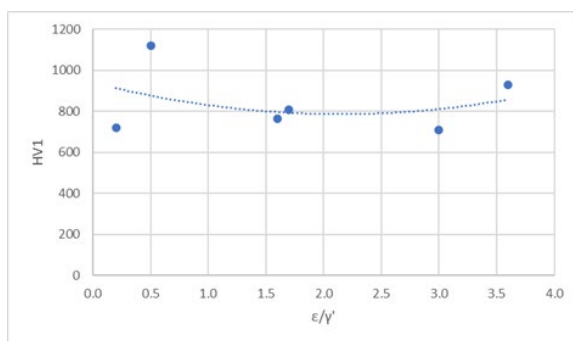
n° prova	Spessore coltre bianca TOTALE [μm]	Spessore coltre bianca POROSA [μm]	ϵ/γ'	K [mm^3/Nm]	HV_1
1	12	5.5	3.6	$9.57 \cdot 10^{-06}$	929
2	16.9	5.1	1.6	$5.18 \cdot 10^{-05}$	764
3	8	4	0.5	$3.97 \cdot 10^{-05}$	1119
4	8	4	1.7	$3.50 \cdot 10^{-05}$	807
5	11	6	3.0	$3.70 \cdot 10^{-05}$	708
6	11	5	0.2	$3.00 \cdot 10^{-05}$	722
7	16	3	0.1	$4.41 \cdot 10^{-05}$	970
8	9.2	2	2	$3.20 \cdot 10^{-05}$	1118
9	11	5.5	1.1	$4.31 \cdot 10^{-05}$	969
10	13	4.3	1.3	$6.34 \cdot 10^{-05}$	866



(a)



(b)



(c)

Fig.3 -Grafici che correlano la durezza HV_1 a: spessore della coltre bianca totale (a), strato poroso (b) e rapporto ϵ/γ' (c) / Correlation between wear coefficient, total white layer thickness and porous layer thickness.

Tab.2 - Risultati delle prove di nanoindentazione strumentata eseguiti sulla coltre bianca porosa e non porosa: durezza H_{IT} , durezza HV_{IT} e modulo elastico E_{IT} / instrumented nanoindentations results on the porous and not porous white layer: hardness H_{IT} , hardness HV_{IT} and Young's Modulus E_{IT} .

	Coltre bianca porosa (ϵ)	Coltre bianca non porosa ($\epsilon + \gamma'$)
H_{IT} [GPa]	8.4 \pm 2	12 \pm 2
HV_{IT}	787 \pm 63	1115 \pm 28
E_{IT} [GPa]	112 \pm 12	159 \pm 15

L'analisi eseguita utilizzando un modello fattoriale a due livelli con analisi della varianza e della regressione lineare [13,14] evidenzia come le proprietà micromeccaniche della coltre bianca influenzino i valori del coefficiente di usura K, in base ai risultati riportati in Fig. 4 e 5. Dal grafico di Fig. 5 è evidente che la resistenza a usura dell'acciaio è influenzata sia dallo spessore totale della coltre bianca che dalla sua porosità. Per minimizzare il coefficiente di usura e quindi mas-

simizzare la resistenza a usura del materiale, è opportuno controllare lo spessore della coltre bianca porosa che non deve superare il 30% dello spessore totale. Vista l'elevata durezza e fragilità dei nitruri presenti, elevati livelli di porosità favoriscono l'innesco e la propagazione di cricche che portano alla formazione di scaglie e detriti duri che contribuiscono al cedimento del materiale [10-12].

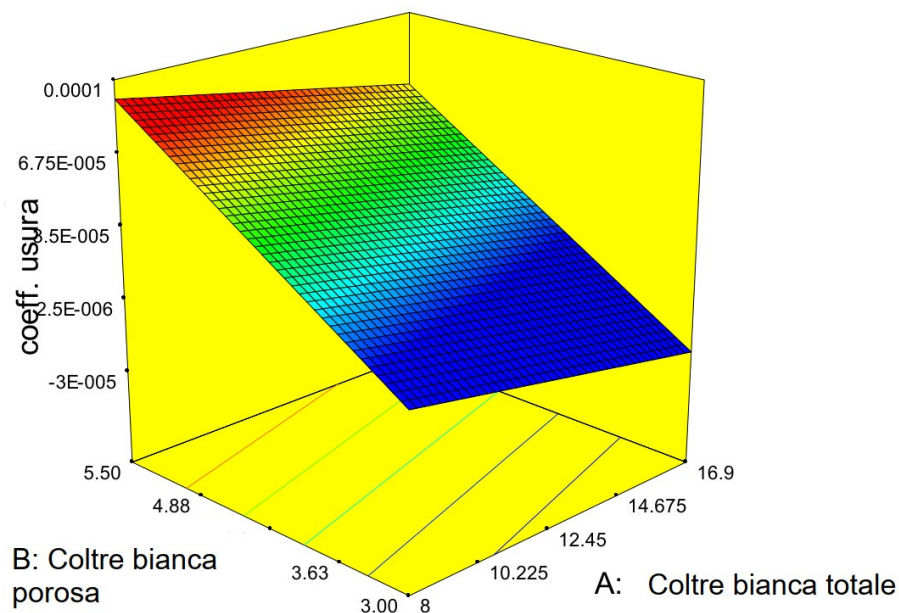


Fig.4 - Rappresentazione della correlazione fra il coefficiente di usura K, lo spessore totale e lo spessore dello strato poroso della coltre bianca / Wear coefficient vs total white layer thickness and ϵ/γ' .

Anche la composizione di fase esercita un'influenza determinante sulla resistenza a usura del materiale. Infatti, i dati in Fig. 6 mostrano che per minimizzare i valori di K, ottimiz-

zando la resistenza usura, risulta importante minimizzare la quantità del nitrato ϵ fragile, costituente principale dello strato poroso.

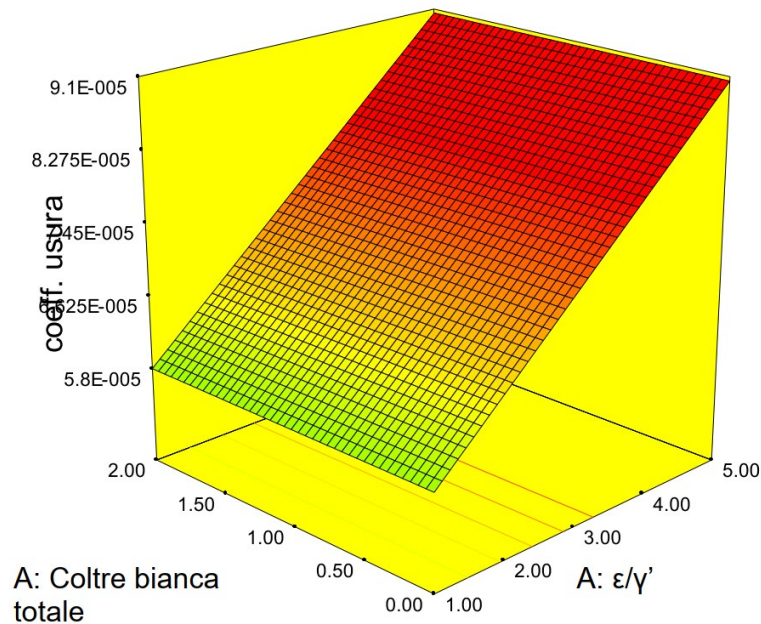


Fig.5 - Coefficiente di usura K in funzione dello spessore totale della coltre bianca e del rapporto ϵ/γ' .

L'applicazione del *Design of Experiments* all'ottimizzazione della microstruttura della coltre bianca in funzione anti-usura ha ulteriormente evidenziato che, per massimizzare la resistenza a usura dell'acciaio nitrurato, risulta fondamentale limitare lo spessore dello strato poroso e la quantità del nitrato ϵ attraverso il controllo del processo di nitrurazione.

CONCLUSIONI

Questo lavoro si è focalizzato sull'analisi delle proprietà microstrutturali e micromeccaniche della coltre bianca sull'acciaio 42CrMo4 nitrurato, con l'obiettivo di massimizzare la resistenza a usura, impiegando il metodo del *Design of Experiments* (DoE). I risultati ottenuti hanno dimostrato che:

- la nanoindentazione si è rivelata efficace per la valutazione della durezza dello strato poroso e dello strato non poroso.
- Lo strato poroso, prevalente costituito dal nitrato ϵ , presenta proprietà meccaniche inferiori rispetto allo strato non poroso, meno fragile e formato dai nitruri ϵ e γ' .
- L'applicazione del DoE ha permesso di correlare la microstruttura della coltre bianca al coefficiente di usura; per massimizzare la resistenza a usura risulta importante limitare lo spessore dello strato poroso e la quantità del nitrato ϵ .

RIFERIMENTI

- [1] P. Kula, K. Dybowski, E. Wołowicz, R. Pietrasik, "Boost-diffusion" vacuum carburising - process optimization, *Vacuum* 99 (2014) 175e179
- [2] R. Sola, R. Giovanardi, P. Veronesi, G. Parigi, A Novel Duplex Treatment of C20 Steel Combining Low-Pressure Carburizing and Laser Quenching, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Volume 26, Issue 11, 1 November 2017, Pages 5396-5403
- [3] E.J. Mittemeijer, Fundamentals of nitriding and nitrocarburizing, in: J. Dossett, G.E. Totten (Eds.), *ASM Handbook: Steel Heat Treating Fundamentals and Processes*, vol. 4A, ASM International, Materials Park, OH, 2013, pp. 619e646
- [4] M. Sommers, E.J. Mittemeijer, Layer-growth kinetics on gaseous nitriding of pure iron: evolution of diffusion coefficients for nitrogen in iron nitrides, *Metall. Mater. Trans. A* 26 (1995) 57e74
- [5] R. Sola, G. Poli, R. Giovanardi, P. Veronesi, Effects of surface morphology on the wear and corrosion resistance of post-treated Nitrided and nitrocarburized 42CrMo4 steel, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, Volume 45, Issue 6, June 2014, Pages 2827-2833, DOI: 10.1007/s11661-014-2219-z
- [6] R. Giovanardi, G. Poli, R. Sola, P. Veronesi, Corrosion resistance improvement of nitrocarburised and post-oxidised steels by oil impregnation, *Corrosion Engineering Science and Technology*, Volume 47, Issue 2, April 2012, Pages 107-115, DOI: 10.1179/1743278211Y.0000000027
- [7] R. Sola, G. Poli, R. Giovanardi, P. Veronesi, C. Calzolari, A. Zanotti, Wear and corrosion resistance modification of nitrided and nitrocarburized steels, *Metallurgia Italiana*, Volume 102, Issue 4, April 2010, Pages 29-39
- [8] R. Sola, Post-treatment surface morphology effect on the wear and corrosion resistance of nitrided and nitrocarburized 41 CrAlMo7 steel, *Metallurgia Italiana*, Volume 102, Issue 5, May 2010, Pages 21-31
- [9] D. Panfil, M. Kulka, P. Wach, J. Michalski, D. Przystacki, Nanomechanical properties of iron nitrides produced on 42CrMo4 steel by controlled gas nitriding and laser heat treatment, *Journal of Alloys and Compounds* 706 (2017) 63e75, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.220>
- [10] V. Angelini, I. Boromei, C. Martini, C.J. Scheuer, R.P. Cardoso, S.F. Brunatto, L. Ceschini, Dry sliding behavior (block-on-ring tests) of AISI 420 martensitic stainless steel, surface hardened by low temperature plasma-assisted carburizing, *Tribology International* Volume 103, November 2016, Pages 555-565, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.08.012>
- [11] J. Michalski, J. Tacikowski, P. Wach, J. Ratajski, Controlled gas nitriding of 40 HM and 38 HMJ steel grades with and without the surface compound layer, composed of iron nitrides, *Maint. Probl.* 2 (2006) 43e52
- [12] G. F. Bocchini, G. Poli, R. Sola, P. Veronesi, Comparison - By nanoindentation - Among PM steels obtained from diffusion-bonded powders (nominally equivalent), *Proceedings of the World Powder Metallurgy Congress and Exhibition, World PM 2010*, 2010
- [13] S.M. Forghani, M.J. Ghazali, A. Muchtar, A.R. Daud, N.H.N. Yusoff, C.H. Azhar, Effects of plasma spray parameters on TiO₂-coated mild steel using design of experiment (DoE) approach, *Ceramics International* 39 (2013) 3121-3127, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.092>
- [14] G. Poli, P. Veronesi, R. Sola, Microwave-assisted combustion synthesis of NiAl intermetallics in a single mode applicator: Modeling and optimisation, *Materials Science and Engineering A*, Volume 441, Issue 1-2, 15 December 2006, Pages 149-15, DOI: 10.1016/j.msea.2006.08.114

Microstructure and micromechanical properties optimization of the white layer on 42CrMo4 nitrided and nitrocarburized steel

Nitriding is an electrochemical treatment widely used in automotive industries to improve hardness, fatigue strength, wear and corrosion resistance of medium carbon steels. Gas nitriding forms a hard layer on the surface of steels, consisting by ϵ and γ' nitrides: ϵ -Fe₃N is the inner layer and it is hard, porous and above a layer mainly constituted by ϵ -Fe₃N and γ' -Fe₄N, less porous and well adherent to the diffusion layer. Microstructural and micromechanical properties of the white layer influence wear resistance of nitride components and often heat treatment industries try to satisfy very different request on the thickness and porosity of the white layer.

Present research is focused on the microstructure and micromechanical characterization of the white layer on nitride 42CrMo4 steel, throughout scanning electron microscopy, X-Ray diffraction, scratch test, nanoindentation and pin on disk wear test (Al₂O₃ is the counterpart). A *Design of Experiments* (DoE) is employed to analyse experimental results in order to find an empirical equation useful to describe the influence of the microstructure and micromechanical properties of the white layer on the wear rate. Experimental results and DoE analysis demonstrate that nanoindentation is useful to determine the mechanical properties of the white layer and thickness and porosity strongly influence steel wear strength: low porosity is necessary to reach high wear resistance.

KEYWORDS: NITRIDING, WHITE LAYER, NANOINDENTATION, X-RAY DIFFRACTION, WEAR, DESIGN OF EXPERIMENTS