

Valutazione del comportamento a corrosione di differenti trattamenti termochimici su substrati in acciaio

V. Sisti, S.P. Trasatti, L. Cislaghi

Lo scopo del presente lavoro è stato quello di porre le basi per la messa a punto di un protocollo di prova che permetta di differenziare i diversi trattamenti superficiali in termini di resistenza a corrosione. A tal fine, tre diversi substrati in acciaio, convenzionalmente impiegati nelle specifiche applicazioni (42CrMo4, ST52 e C45) sono stati sottoposti a differenti trattamenti termochimici quali nitrurazione e nitrocarburazione ionica, seguiti da post-ossidazione in protossido di azoto, e a nitrocarburazione salina.

Parole chiave:

acciaio, corrosione, trattamenti superficiali, valutazione materiali

INTRODUZIONE

I trattamenti termochimici, quali la nitrurazione e la nitrocarburazione, sono di norma eseguiti su particolari in acciaio per migliorarne le proprietà tribologiche.

Negli ultimi anni, applicazioni e condizioni operative sempre più spinte hanno consigliato gli operatori del settore di rivolgere l'attenzione anche verso il comportamento a corrosione di questi strati di conversione.

Vi è infatti un necessità di sviluppare trattamenti termochimici che siano in grado di soddisfare non più unicamente le proprietà tribologiche richieste, ma che siano anche rispondenti a precise specifiche di comportamento a corrosione.

I componenti così trattati mostrano infatti generalmente una resistenza a corrosione non ottimale, favorendo l'innescio di fenomeni di corrosione localizzata [1,2].

Per ovviare a questo limite applicativo, è oramai pratica comune post-ossidare i componenti nitrurati e nitrocarburiati [1,3-5].

Diversi studi riportano che il trattamento di nitrurazione e/o nitrocarburazione può comportare un miglioramento della resistenza a corrosione rispetto all'acciaio non trattato. Tale incremento di resistenza è però imputabile unicamente ad un semplice effetto barriera, e solo dopo una post-ossidazione risulta significativo e prolungato nel tempo [1,3-5,7,8].

Eseguendo la post-ossidazione sul substrato nitrocarburato, la decomposizione dei carbonitridi dello strato dei composti è promossa con la formazione di ossidi di ferro, principalmente magnetite, e la parziale occlusione delle porosità presenti [1].

Questa conversione è quindi all'origine di un incremento della resistenza a corrosione. Studi elettrochimici condotti in soluzione neutra contenente 35 g/l di NaCl, evidenziano come la resistenza a corrosione sia strettamente connessa al trattamento termochimico eseguito [3,7].

In un altro studio, la misura del potenziale a circuito aperto in una soluzione acida di HCl 0.1M, conferma una leggera nobilitazione dell'acciaio trattato rispetto al tal quale e la sensibile diminuzione di velocità di corrosione dei materiali post-ossidati [1]. Alcuni lavori pongono l'accento sull'influenza della percentuale di ossigeno nell'atmosfera ossidante sulla natura dello strato di conversione, (ossia sulla formazione dell'ossido e la relativa resistenza a corrosione), individuando in un valore tra il 10 - 15% la percentuale di ossigeno che garantisce le migliori caratteristiche di resistenza a corrosione [4].

Lo scopo del presente lavoro è stato quello di porre le basi per la messa a punto di un protocollo di prova che permetta di differenziare i diversi trattamenti superficiali in termini di resistenza a corrosione.

A tal fine, tre diversi substrati in acciaio, convenzionalmente impiegati nelle specifiche applicazioni (42CrMo4, ST52 e C45) sono stati sottoposti a differenti trattamenti termochimici quali nitrurazione e nitrocarburazione ionica, seguiti da post-ossidazione in protossido di azoto, e a nitrocarburazione salina.

PARTE SPERIMENTALE

Materiali

Lo studio è stato condotto su tre acciai la cui composizione percentuale in peso è riportata in tabella 1.

Gli acciai sono stati forniti in forma di barre tonde di diametro 30 mm allo stato normalizzato (ST52 e C45) e bonificato (42CrMo4).

In figura 1 è mostrata la microstruttura dei tre acciai.

Allo stato di fornitura il 42CrMo4 presenta una microstruttura costituita prevalentemente da martensite rinvenuta, di durezza media di circa 310HB. Il C45 è costituito da ferrite e perlite, con quest'ultima in maggioranza, di durezza media di circa 194HB.

V. Sisti, S.P. Trasatti
Università degli Studi
di Milano,
Dipartimento di Chimica
Fisica ed Elettrochimica

L. Cislaghi
T.T.N., Nerviano

Acciaio	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cr%	Mo%	Ni%	Cu%	Al%
42CrMo4	0,42	0,22	0,75	0,010	0,030	1,06	0,19	-	0,18	0,015
C45	0,45	0,25	0,62	0,013	0,010	0,09	-	0,12	-	-
ST52	0,17	0,28	1,25	0,011	0,012	-	-	-	0,20	0,024

TAB. 1 **Composizione percentuale in peso degli acciai oggetto del presente studio.**
Chemical composition (wt.%) of used steels.

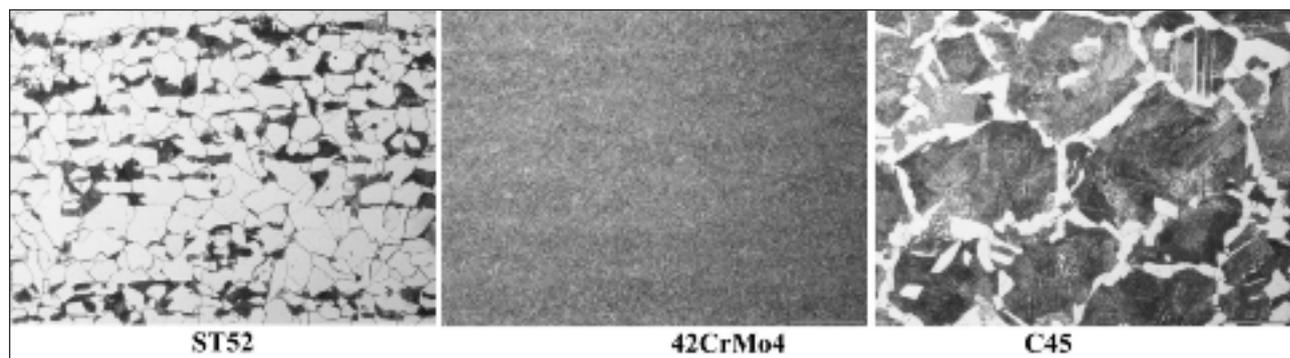


FIG. 1 Metallografie "core" degli acciai oggetto dello studio.

Microstructure of used steels (500X).

L'acciaio ST52 infine presenta anch'esso struttura ferritica - perlitica ma con prevalenza di ferrite, con durezza di 134HB.

I trattamenti termochimici sono stati effettuati presso gli stabilimenti della società TTN S.p.A, in accordo a loro specifiche operative.

Per motivi di riservatezza, le condizioni operative non saranno riportate all'interno di questo manoscritto.

Microscopia ottica

L'analisi metallografica è stata condotta con un microscopio Nikon modello Eclipse ME600 ed ha interessato ogni campione trattato nell'ottica di verificarne la microstruttura, la presenza di eventuali difettosità, lo stato della superficie e lo spessore degli strati di conversione.

Gli attacchi sono stati effettuati con Nital 2% (HNO₃ 2% vol in etanolo).

Microdurezze Vickers

Ogni campione è stato sottoposto a prove di microdurezza Vickers con un Microduremetro Automatico "Future-Tech corporation", operando in sezione in modo da ottenere un profilo di microdurezze a partire dallo strato di conversione.

E' stato impiegato un carico di 300g per un tempo complessivo di 15s.

Microscopia elettronica a scansione (SEM)

L'analisi morfologica delle superfici è stata effettuata con un microscopio a scansione, modello LEO 1430.

Il microscopio lavora in vuoto a circa 10⁻⁵ Torr, con una corrente di filamento di circa 3,5 A e potenziale di accelerazione in colonna di 20kV.

GDOES

Al fine di studiare il profilo di diffusione di azoto, carbonio e ossigeno (ove presente), in funzione della distanza dalla superficie sono state eseguite delle caratterizzazioni mediante analisi G.D.O.E.S. (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) con un quantometro LECO SDP-750.

Diffrazione dei raggi X (XRD)

I campioni sono stati caratterizzati mediante diffrazione dei raggi X per identificare la natura delle fasi cristalline presenti in ogni matrice trattata e valutare quindi la qualità del trattamento termochimico effettuato. Il diffrattometro utilizzato è un Philips PW1100.

Valutazione della resistenza a corrosione

Al fine di mettere a punto un protocollo di prova che permetta di differenziare i diversi trattamenti superficiali in termini di resistenza a corrosione, sono stati eseguiti sia esperimenti di po-

larizzazione potenziodinamica, sia prove di esposizione a lungo termine.

Le prove prevedono l'impiego di soluzioni aerate contenenti cloruro di sodio come elettrolita; la scelta è stata dettata dall'intenzione di adottare convenzionali ambienti di prova, ma anche di riprodurre tipici ambienti di esercizio (es. atmosfera marina).

Polarizzazione potenziodinamica

La registrazione delle curve di polarizzazione potenziodinamica è stata condotta con un potenziostato EG&G PAR Mod. 273A, accoppiato ad una convenzionale cella a tre elettrodi modificata per studiare la superficie curva di un campione cilindrico (superficie esposta 1 cm²).

Ogni esperimento iniziava da - 30 mV vs. OCP e dopo un tempo di delay di 600 sec.

La velocità di scansione era 0.166 mV/s.

L'elettrodo di riferimento era un calomelano saturo (SCE) ed il controelettrodo una spirale in platino.

La temperatura di prova era 27° ± 1°C.

Ogni prova è stata condotta in doppio e a cielo aperto, in assenza di aerazione forzata.

Prove di immersione

Le prove di immersione sono state condotte in una stanza termostata, alla temperatura di 30° ± 2°C.

Ogni campione è stato schermato sui bordi con un'apposita resina epossidica e successivamente collocato in un provettone in vetro da 100ml circa di soluzione al 3.5% in peso di NaCl.

Il pH iniziale della soluzione era 5,5.

L'evoluzione del fenomeno è stata monitorata visivamente ogni 24h dall'immersione.

Prove di esposizione ai vapori

I campioni per le prove di esposizione ai vapori sono stati schermati come descritto in precedenza e sospesi a pochi centimetri dal pelo del liquido in un sistema del tutto analogo a quello precedentemente illustrato per le prove di immersione.

La prova è stata condotta in una vasca apposita per mantenere termostato il sistema

Il pH iniziale della soluzione era 5,5.

Le prove di esposizione sono state condotte secondo un ciclo a fasi consecutive, con modalità e tempistiche definite in corso di prova al fine di esasperare al meglio le differenze comportamentali dei diversi campioni.

Si è effettuato il monitoraggio del fenomeno durante tutte le fasi del ciclo, documentandone il progredire della corrosione.

RISULTATI E DISCUSSIONE

A titolo di esempio, in figura 2 sono mostrate le micrografie ottenute al microscopio metallografico delle sezioni di campioni

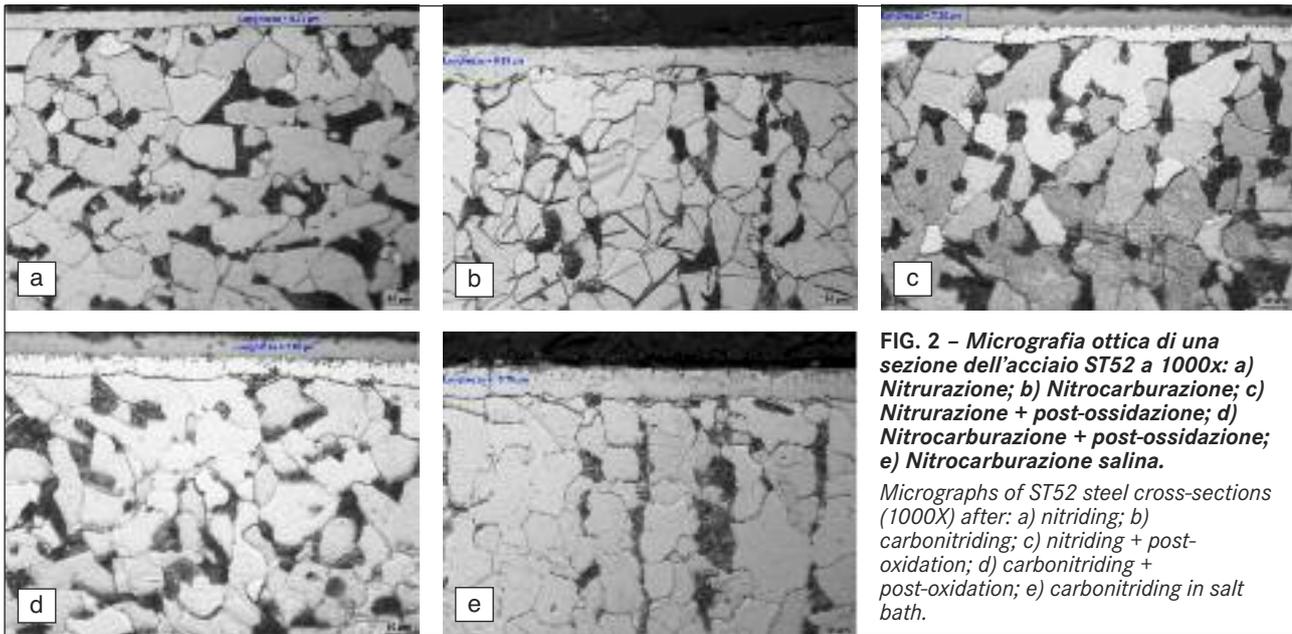


FIG. 2 – Micrografia ottica di una sezione dell'acciaio ST52 a 1000x: a) Nitridazione; b) Nitrocarburazione; c) Nitridazione + post-ossidazione; d) Nitrocarburazione + post-ossidazione; e) Nitrocarburazione salina.

Micrographs of ST52 steel cross-sections (1000X) after: a) nitriding; b) carbonitriding; c) nitriding + post-oxidation; d) carbonitriding + post-oxidation; e) carbonitriding in salt bath.

TAB. 2
Spessori delle coltri e dello strato di ossido dei singoli trattamenti termochimici in funzione dell'acciaio di partenza.

Thickness of the oxide and conversion layers for each steel as a function of the thermochemical treatment.

	42CrMo4	C45	ST52
Nitridazione	8 μm	9 μm	6 μm
Nitrocarburazione	6 μm	20 μm	10 μm
Nitridazione + post – ossidazione	//	13 μm	13 μm
	5 μm	6 μm	7 μm
Nitrocarburazione + post – ossidazione	17 μm	20 μm	16 μm
	9 μm	4 μm	8 μm
Nitrocarburazione Salina	12 μm	11 μm	11 μm
	3 μm	3 μm	3 μm

di acciaio ST52 sottoposte ai differenti trattamenti termochimici.

In tabella 2 sono invece riportati gli spessori delle coltri e dello strato di ossido, nel caso della post ossidazione, di tutti e tre gli acciai e a seconda del trattamento termochimico.

Lo spessore della coltre varia in funzione dell'acciaio trattato e del tipo di trattamento termochimico subito.

Nel caso della nitrocarburazione, ad esempio, il 42CrMo4 esibisce una coltre di circa 6 μm, mentre il C45 di quasi 20 μm. Al contrario, la nitridazione genera uno strato dei composti piuttosto costante (6 - 9 μm) indipendentemente dal substrato su cui viene effettuata.

Nel processo di post ossidazione, parte della coltre viene convertita in ossido (principalmente Fe₃O₄): nella nitridazione il 42CrMo4 e l'ST52 sembrano convertire la coltre in ossido con maggiore facilità (il 42CrMo4 converte la totalità della coltre in ossido), mentre il C45 sembra porre più resistenza (4 μm).

Sia per la nitridazione che per la nitrocarburazione, l'ossido appare ben aderente al substrato sottostante; l'ossido dei tre acciai è molto simile e si rivela compatto.

La nitrocarburazione salina restituisce una morfologia degli strati molto differente dalle precedenti: lo strato dei composti pare essere caratterizzato da una accentuata porosità, che viene però ricoperta e chiusa dallo strato di ossido che mostra uno spessore costante (3 μm) per tutti i materiali. Inoltre spessori della nitrocarburazione salina sui tre diversi substrati sono del tutto simili (circa 12 μm).

Esame al SEM

Da un attento esame condotto al SEM si è rilevato che la morfologia della superficie dei campioni trattati termochimicamente non risente della natura del substrato metallico di partenza. Si è quindi deciso di riportare in questo lavoro le immagini relative ad un unico acciaio: il 42CrMo4.

La morfologia superficiale è sostanzialmente differente a seconda del trattamento termochimico eseguito.

La superficie nitridata appare morfologicamente più compatta e regolare rispetto a quella nitrocarbureta.

La post - ossidazione apporta in entrambi i trattamenti un sostanziale miglioramento in termini di compattezza delle superfici, riducendone vistosamente la porosità.

Passando alla nitrocarburazione salina, la morfologia è abbastanza simile alla nitridazione post-ossidata.

GDOES

Per ragioni di spazio, in questo paragrafo ci limitiamo a riportare alcuni commenti sulle analisi GDOES senza peraltro inserire alcun grafico.

Un fenomeno frequente ed osservabile dalle analisi GDOES è la ripartizione del carbonio per diffusione all'interno delle coltri. Lo si osserva partendo dai substrati nitridati, dove la presenza del carbonio all'inizio della coltre è minore rispetto al suo termine. Data la bassa percentuale di carbonio è molto improbabile la formazione di carbonitruri, e si tratterà quindi di carbonio disciolto in soluzione solida.

I tre acciai hanno comportamento del tutto analogo, benché il

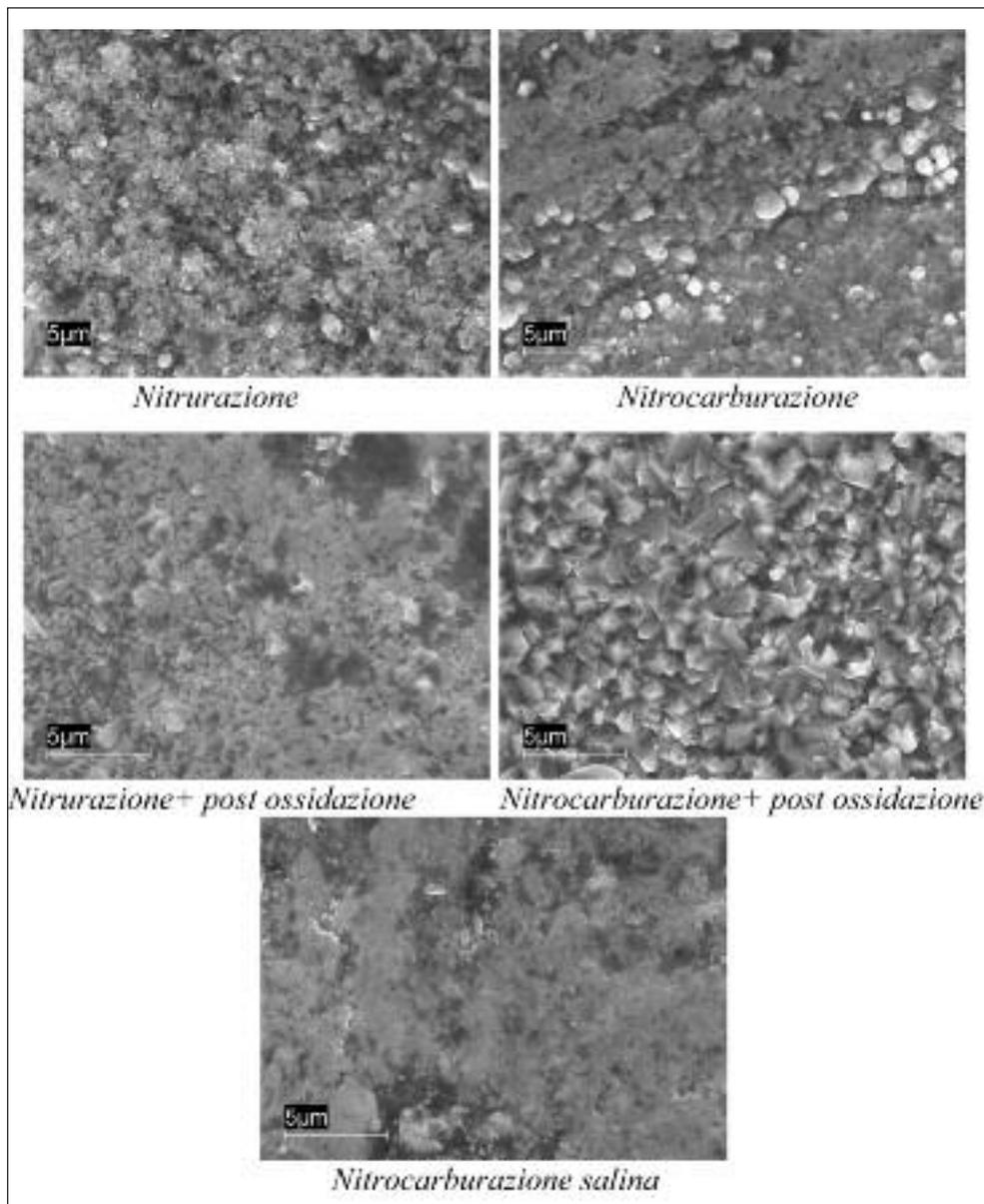


FIG. 3
Esame al SEM della morfologia dell'acciaio 42CrMo4 dopo i diversi trattamenti termochimici.
SEM images of 42CrMo4 cross-sections subjected to varied thermochemical treatments.

ST52 riesca a diffondere una quantità di azoto leggermente superiore. La nitrocarburazione su ST52 e 42CrMo4 rimanda un profilo quantitativo molto lineare: per tutto lo spessore della coltre si hanno contenuti percentuali piuttosto costanti sia di azoto che di carbonio (non si osserva ripartizione per diffusione del carbonio).

Passando ai substrati post-ossidati, una prima analisi mostra in ogni campione percentuali dell'ordine di circa 20% ossigeno - 80% ferro, che denotano la presenza dell'ossido. Nei campioni nitrurati post-ossidati si hanno andamenti piuttosto simili: in tutti i substrati si osserva la presenza di una piccola percentuale di carbonio nello strato ossidato. Nel ST52 si osserva anche una piccola percentuale di azoto nello strato ossidato (< 1%), comunque troppo bassa per prendere in considerazione l'ipotesi della formazione di nitruri, pertanto probabilmente si tratta di azoto disciolto in soluzione solida. Nel 42CrMo4 invece l'azoto compare solo nella coltre.

Per i campioni nitrocarburiati post-ossidati le considerazioni sono analoghe: in ogni caso si osserva sempre la presenza di carbonio nell'ossido. Si torna ad osservare il fenomeno di ripartizione per diffusione, col carbonio che si concentra alla fine della coltre in tutti e tre i substrati. Nei tre casi le percentuali di azoto si aggi-

rano tra il 2-3% nella coltre sottostante l'ossido.

La nitrocarburazione salina esibisce, come già osservato dalle analisi metallografiche, uno spessore molto sottile di ossido, difficilmente rilevabile con questa tecnica.

Tuttavia si osservano nelle coltri dei tre diversi acciai le percentuali di azoto tipiche della nitrocarburazione (6-7%). Anche in questo caso si osserva la ripartizione del carbonio, con un contenuto percentuale di nuovo paragonabile a quello atteso (2-3,5%).

Corrosione

L'andamento delle curve di polarizzazione anodica relative ai tre acciai non trattati è tipico di un materiale che evidenzia un comportamento attivo, ossia appena viene a contatto con la soluzione di prova ha inizio il processo di dissoluzione anodica del metallo. Il trattamento di nitrurazione conferisce una nobilitazione del potenziale a circuito aperto, i cui valori passano dai -0,5V per i substrati non trattati, ai -0,1V per quelli nitrurati.

La nitrurazione attribuisce agli acciai una certa protezione rispetto al substrato tal quale; per tutti e tre i substrati è infatti visibile una zona di passività che si estende fino a potenziali di breakdown di circa 200mV. Le correnti di passività risultano

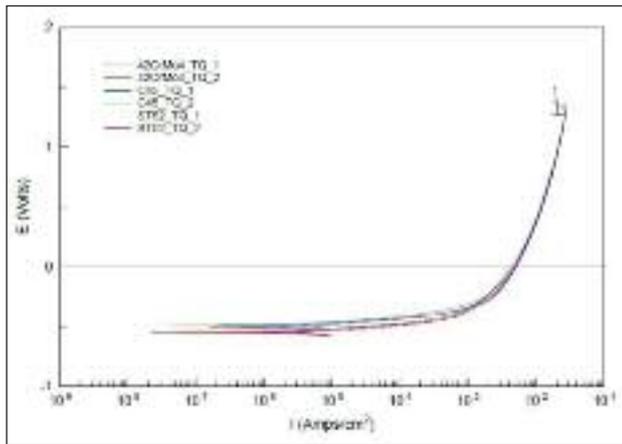


Fig. 4 *Curve di polarizzazione potenziodinamica dei tre acciai non trattati.*

Potentiodynamic polarization curves of untreated steels.

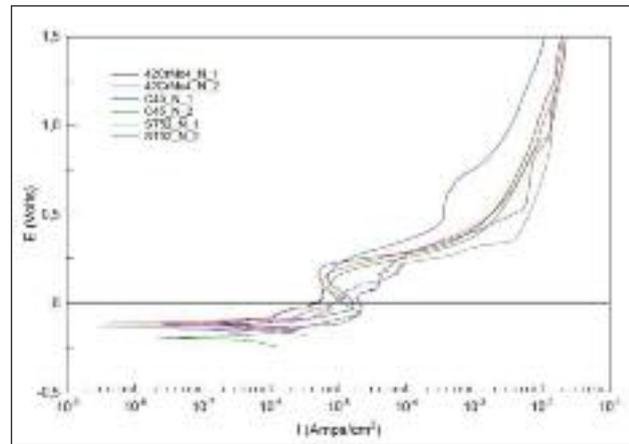


Fig. 5 *Curve di polarizzazione potenziodinamica dei tre acciai nitrurati.*

Potentiodynamic polarization curves of nitrided steels.

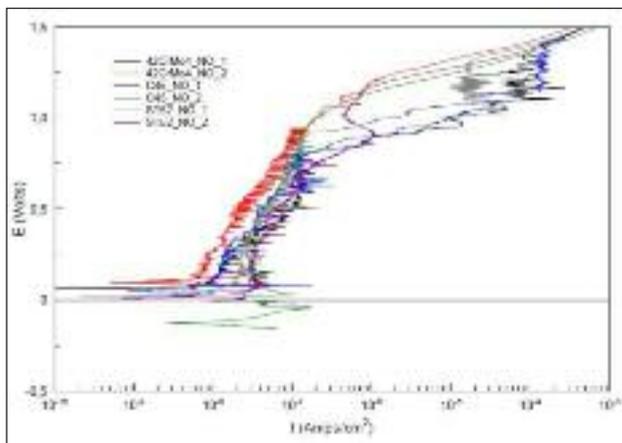


FIG. 6 *Curve di polarizzazione potenziodinamica dei tre acciai dopo trattamento di nitrurazione e post-ossidazione.*

Potentiodynamic polarization curves of nitrided + post-oxidized steels.

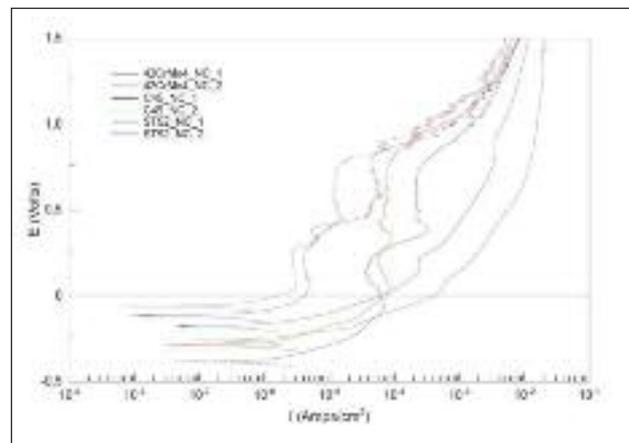


FIG. 7 *Curve di polarizzazione potenziodinamica dei tre acciai dopo trattamento di nitrocarburazione.*

Potentiodynamic polarization curves of carbonitrided steels.

comprese nell'intervallo $10^{-6} - 10^{-5}$ A.

Il comportamento dei tre acciai è pertanto simile: dopo una iniziale passività a potenziali superiori di 0,5V hanno inizio le cinetiche di dissoluzione che tendono a coincidere con quelle dei substrati non trattati (Figura 4.49).

Passando alla nitrurazione post-ossidata risulta subito evidente la situazione di ampia passività che muove dai potenziali di open circuit fino a circa 1V: si evidenzia il classico comportamento di un materiale passivo.

Il notevole incremento di resistenza alla corrosione trova conferma anche nell'ulteriore nobilitazione del potenziale di open circuit, che arriva ad assumere anche valori positivi.

Le curve mostrano un andamento oscillatorio associato a fenomeni diffusivi attraverso il layer di conversione, e dovuti alla ridotta porosità che tuttavia non influisce negativamente sull'azione protettiva.

Il comportamento è simile per tutti gli acciai.

Una volta raggiunto il potenziale di breakdown la densità di corrente aumenta repentinamente a seguito della reazione elettrochimica di evoluzione di ossigeno.

Passando alla nitrocarburazione, si ha una differenza comportamentale dei tre acciai.

Mentre gli acciai ST52 e il 42CrMo4 evidenziano un comportamento passivo, che si manifesta con la presenza di due differenti stati di passività, comunque a correnti elevate, l'acciaio C45 ha un comportamento attivo.

Le differenze si notano anche ai potenziali di open circuit: il 42CrMo4 mostra il minore aumento fino a -0,4V circa, ST52 ha nobilitazione fino a -0,1V circa, il C45 fino a -0,25V circa.

Passando alle curve di polarizzazione degli acciai dopo post-ossidazione le differenze osservate vanno scomparendo mostrando tutti gli acciai il medesimo comportamento, ossia una passivazione stabile con densità di corrente nell'ordine di 10^{-7} A.

Rispetto al trattamento di post-ossidazione dei campioni nitrurati in questo caso si osserva una maggiore riproducibilità dei risultati, testimoniando quindi un'apparente maggiore uniformità dello strato di conversione.

Le considerazioni fatte a proposito del meccanismo di protezione nel caso degli acciai nitrurati post-ossidati valgono anche per questo trattamento.

La nitrocarburazione salina comporta una protezione intermedia tra i post-ossidati e i non post-ossidati: i substrati rispondono tutti allo stesso modo, partendo circa dallo stesso potenziale di open circuit, anch'esso nobilitato fino a circa -0,1V e mostrando

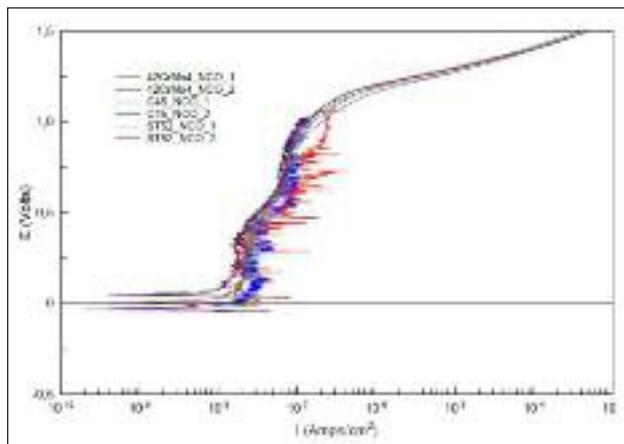


FIG. 8 *Curve di polarizzazione potenziodinamica dei tre acciai dopo trattamento di nitrocarburazione e post-ossidazione.*

Potentiodynamic polarization curves of carbonitrided + post-oxidized steels.

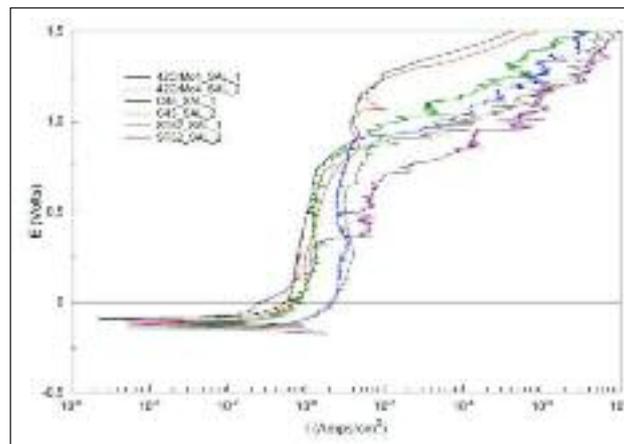


FIG. 9 *Curve di polarizzazione potenziodinamica dei tre acciai dopo trattamento di nitrocarburazione salina.*

Potentiodynamic polarization curves of carbonitrided steels (salt bath).

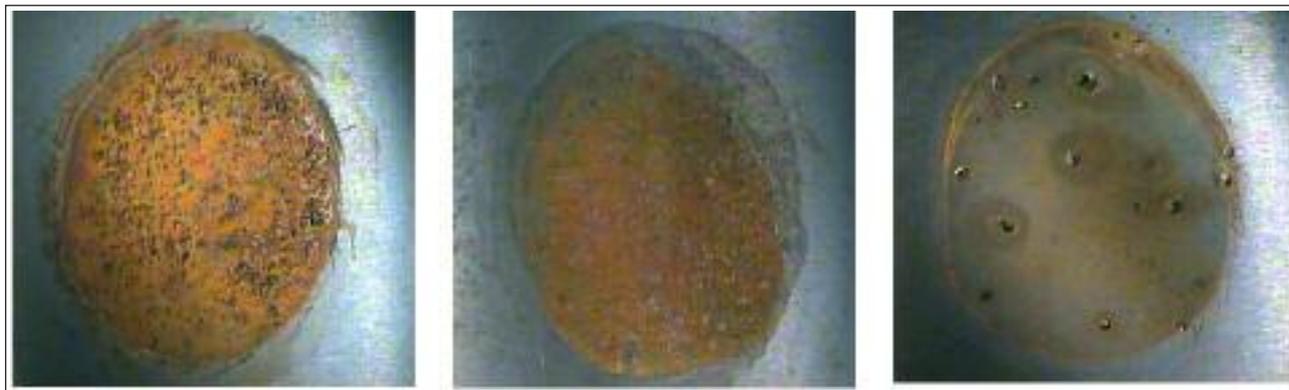


FIG. 10 *Superficie dei campioni nitrocarburiati dopo polarizzazione (8x).*

Surface state of carbonitrided specimens after polarization (8x).

una chiara condizione di passività.

Si osserva tuttavia la presenza di una doppia passività nel caso del 42CrMo4, che apparentemente non si ritrova negli altri due acciai: il potenziale di breakdown degli acciai ST52 e C45 coincide col primo breakdown del 42CrMo4 che evidenzia una seconda passività con un break down a circa 1,3V.

La curva viola relativa alla seconda prova dell'acciaio ST52 risulta spostata a correnti più elevate.

Dopo esame al microscopio ottico della superficie del campione al termine dell'esperimento, tale incremento di corrente è stato attribuito ad un innesco per pitting, probabilmente localizzato in un difetto dello strato di conversione.

Al termine delle singole polarizzazioni i campioni sono stati esaminati al microscopio stereoscopico (8X) al fine di valutare l'eventuale morfologia di corrosione.

I tre substrati metallici non trattati evidenziano gli effetti di un attacco di corrosione generalizzata che si manifesta con una sensibile perdita di massa.

A puro titolo di esempio, l'esame della morfologia dei campioni nitrocarburiati conferma i risultati ottenuti nelle polarizzazioni anodiche, evidenziando un pitting profondo nel caso dell'acciaio ST52, mentre pitting più generalizzato per gli altri due acciai. I substrati post-ossidati non mostrano evidenti segni di corrosione e sono del tutto simili al substrato prima della polarizzazione. Alcuni campioni mostrano un singolo pit di dimensioni

importanti, dovuto a sporadici difetti locali. L'andamento delle curve di polarizzazione conferma comunque la situazione di passività.

La nitrocarburazione salina mostra diffusi fenomeni di pitting per tutti i substrati.

Dai campioni che hanno evidenziato un comportamento passivo durante la polarizzazione potenziodinamica ed assenza o quasi di fenomeni di corrosione al termine della stessa, sono state ricavate alcune sezioni al fine di verificare se lo spessore della coltre si fosse alterato per effetto della prova elettrochimica. Di seguito è mostrata la sezione del campione 42CrMo4 nitrocarburato post-ossidato (Fig. 11).

A conferma dell'effettiva stabilità dello stato di passività, lo strato di conversione superficiale non ha risentito di alcun fenomeno di degradazione mantenendo una buona uniformità e presentando lo stesso spessore della coltre del campione non trattato (circa 18 μm).

Prove di immersione

I campioni rivenienti dallo specifico trattamento termochimico sono stati sottoposti a convenzionali prove di immersione/esposizione a lungo termine. I campioni erano controllati ogni 24h per verificare l'eventuale innesco di corrosione o il suo procedere.

I risultati ottenuti confermano quanto già osservato al termine

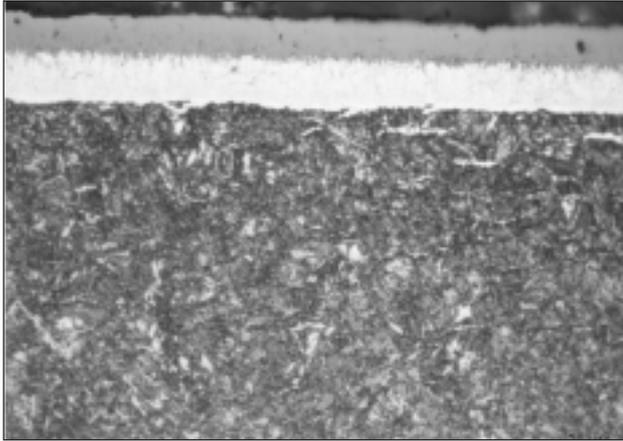


FIG. 11 Sezione dell'acciaio 42CrMo4 nitrocarburo e post-ossidato, dopo polarizzazione.

Micrographs of carbonitrided + post-oxidized 42CrMo4 cross-sections after polarization (1000X).

delle prove di polarizzazione potenziodinamica: i substrati tal quali sono soggetti a marcata corrosione generalizzata; i nitrurati e nitrocarburo mostrano evidenti segni di corrosione con morfologie localizzate.

I campioni nitrurati tendono a scurirsi entro breve tempo (nelle prime 24h) e a mostrare successivamente delle macchie, ancora più scure, da cui hanno origine i primi pit di corrosione.

I campioni di nitrocarburo hanno dato problemi di riproducibilità; ogni campione mostra una risposta che, seppur sempre nella direzione di un marcato attacco corrosivo, si esplica in forma diversa: in alcuni casi si ha una decisa variazione di colorazione, in altri casi si osserva la presenza di puntinatura e formazione di pit con relativi prodotti di corrosione.

Tutti i campioni post-ossidati non evidenziano alcuna alterazione della superficie, né di colorazione né di innesco di fenomenologie di corrosione. Solo nei punti dove erano probabilmente presenti dei difetti già ad inizio prova, si ha innesco con conseguente corrosione localizzata.

Anche la nitrocarburo salina dà buoni risultati: non si osserva né corrosione né alterazione superficiale, benché le soluzioni di prova al termine dell'esperimento risultino leggermente

colorata, segno di presenza di ioni metallici.

Sulla base di una prima valutazione visiva è quindi possibile avanzare il seguente ordine di resistenza a corrosione:

$$N < C < NC \ll SAL < NO < NCO$$

CONCLUSIONI

Sulla base dei risultati ottenuti è possibile trarre le seguenti conclusioni:

- è stato messo a punto un protocollo di prove che ha permesso di differenziare i trattamenti termochimici nei confronti del comportamento a corrosione;
- indipendentemente dal tipo, il trattamento termochimico comporta un sostanziale miglioramento della resistenza a corrosione rispetto a quella esibita da acciai non trattati;
- a parità di acciaio i diversi trattamenti termochimici esibiscono una diversa risposta nei confronti della resistenza a corrosione; in particolare, i trattamenti di post-ossidazione comportano un sostanziale miglioramento della resistenza a corrosione con la formazione di un film di passività molto stabile;
- a parità di trattamento termochimico è possibile differenziare il comportamento dei diversi substrati; questo non è sempre vero nel caso della post-ossidazione dove gli acciai esibiscono un comportamento passivo molto simile;
- le prove di esposizione a lungo termine, condotte sia immergendo i campioni (temperatura di prova 30°C), sia esponendoli ai vapori della soluzione di prova (temperature di prova 25-60°C), confermano questo comportamento.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Poli, P. Veronesi, R. Giovanardi, R. Sola, A. Zanotti, S. Masini, *La Metallurgia italiana*, 9 (2008), 11-16
- [2] A. Celik, S. Karadeniz, *Surface and Coatings Technology*, 80 (1996), 283-286
- [3] S. Barella, M. Boniardi, F. D'errico, A. Sironi, *La Metallurgia Italiana*, 4 (2007), 38-46
- [4] E. Jeon, I. Park, I. Lee, *Material Science and Engineering A*, 449-451 (2007) 868-871
- [5] S. Hoppe, *Surface and Coatings Technology*, 98 (1998), 1199-1204
- [6] R. Sola, *La Metallurgia Italiana*, 5 (2010), 21-31
- [7] M. Ebrahimi, M. Heydarzadeh Sohi, A. Honarbakhsh Raouf, F. Mahboubi, *Surface and Coating Technology*, 205 (2010), S261 - S266.
- [8] R. Sola, *La Metallurgia Italiana*, 4 (2010), 29-39

Abstract

Corrosion behaviour of steels subjected to varied thermochemical treatments

Keywords: steel, corrosion, surface treatment, material testing

Nitriding and carbo-nitriding are thermochemical treatments of surface hardening aimed at improving the resistance of steels to wear and fatigue. So-treated components usually exhibit high tribological properties, showing at the same time low corrosion resistance in the form of localized attacks. It is now common practice, to overcome this drawback, to submit the nitrided/carbo-nitrided components to a post-oxidation treatment.

Post-oxidized components can be used in several industrial field, ranging from automotive to building, from energy technology to industrial machinery. It follows that there is an increasing interest in this kind of treatments with the aim to develop optimized process conditions to obtain at the same time mechanical properties, tribological features and corrosion resistance as good as possible.

The present work issues from a purely productive context as well as from the scrutiny of the literature. There is actually the need for thermochemical treatments that can guarantee the requested wear resistance, at the same time responding to specific corrosion behaviours.

Some authors report that nitriding/carbo-nitriding provides a simple barrier protection against corrosion as the approach of aggressive species from the environment to the steel surface is hindered. The corrosion resistance improves significantly only after a post-oxidation treatment. Also, post-oxidation on a carbo-nitrided substrate appears to favour the conversion of the very first

layers of carbonitrides into iron oxides, mainly magnetite, and the partial occlusion of the pores.

Electrochemical studies conducted in 3.5% NaCl solution showed that corrosion behaviour is strictly connected to the kind of thermochemical treatment to which steel was subjected. With reference to post-oxidized specimens, slight ennoblement of the treated steel with respect to the untreated one has been reported from open circuit potential measurements in 0.1M HCl.

Also, the percentage of oxygen present in the working atmosphere can play a role in the corrosion behaviour of the resulting conversion layer. 10-15% of oxygen appears to be needed to guarantee the best corrosion performance.

The aim of the present work has been to develop a reliable procedure to discriminate the corrosion behaviour of several steels subjected to different thermochemical treatments. Conventional steels, i.e., 42CrMo4, ST52 and C45, were used as substrates and subjected to the following thermochemical treatments: ion nitriding and carbo-nitriding followed by post-oxidation in nitrogen protoxide, and carbo-nitriding in salt baths.

Morphology and crystalline nature of the conversion layers were examined by optical microscopy, SEM, GDOES and XRD. The electrochemical behaviour was studied by potentiodynamic polarization in aerated 0.1M NaCl solution, while long-term exposure tests were performed in 3,5% NaCl solution. The choice of using testing solutions containing chloride was imposed by the need of reproducing the effect of conventional operating environments.