

# COMPORTAMENTO A CORROSIONE E TRIBOCORROSIONE DI RIVESTIMENTI CERMET E CERMET/ SUPERLATTICE

C. Monticelli, F. Zucchi

*È stato studiato il comportamento a corrosione e tribocorrosione di riporti cermet e cermet/superlattice, applicati su campioni di acciaio. I riporti cermet consistono in riporti termici HVOF a spessore, di tipo WC-12Co o Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-37WC-18Me. I doppi riporti cermet/superlattice sono ottenuti sovrapponendo ai depositi cermet citati un superlattice a base di nitruri, in cui si alternano strati di CrN e di NbN. Una soluzione al 3.5 % di NaCl costituisce l'ambiente aggressivo. Le condizioni di tribocorrosione sono realizzate inducendo usura per strisciamento ad opera di un antagonista in allumina, durante l'esposizione stessa all'ambiente aggressivo.*

*Tramite registrazione di curve di polarizzazione dopo 1 ora di esposizione e monitoraggio della resistenza di polarizzazione fino a 3 giorni di esposizione è possibile evidenziare che fra i riporti cermet è il Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-37WC-18Me a fornire la migliore resistenza a corrosione, almeno a tempi brevi di esposizione, mentre entrambi i riporti termici soffrono di elevate velocità di degrado, in condizioni di tribocorrosione. Il doppio riporto WC-12Co/superlattice offre invece prestazioni assai promettenti sia in condizioni di libera corrosione che di tribocorrosione, entro i 3 giorni di prova.*

**PAROLE CHIAVE:** acciaio, corrosione, rivestimenti, tribologia

## INTRODUZIONE

L'impiego di rivestimenti antiusura consente di conferire al materiale prestazioni innovative, pur contenendo i prezzi di produzione. Rivestimenti cermet particolarmente duri, tenaci ed aderenti sono realizzati con tecnica HVOF, a temperature relativamente basse rispetto ad altre tecniche di deposizione. La loro resistenza a corrosione dipende dalla resistenza a corrosione della matrice metallica ed è generalmente abbastanza bassa per i tradizionali rivestimenti a base di WC-Co, mentre migliori prestazioni sono ottenute per sostituzione della matrice di cobalto con leghe di nichel o nichel-cromo (1-4). Tuttavia, condizioni di tribocorrosione, quali quelle riscontrabili nell'industria automobilistica, aeronautica, petrolifera ed estrattiva, possono risultare gravose anche su questi tipi di cermet (5,6). Recentemente sono stati studiati sottili rivestimenti PVD antiusura di tipo multistrato, detti superlattice, ottenuti per deposizione di strati alternati di nitruri o nitruri e metalli, ciascuno di spessore inferiore a 100nm. Essi sono caratterizzati da eccezionali valori di durezza

(attorno a 30 GPa o superiori) e da ottima resistenza a corrosione (7,8).

Questo lavoro riguarda lo studio della microstruttura e il comportamento a corrosione e tribocorrosione di riporti cermet e cermet/superlattice, applicati su campioni di acciaio. I riporti cermet consistono in riporti termici HVOF a spessore, di tipo WC-12Co o Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-37WC-18Me. I doppi riporti cermet/superlattice sono ottenuti sovrapponendo ai depositi cermet citati un superlattice a base di nitruri, in cui si alternano strati di CrN e di NbN.

## PARTE SPERIMENTALE

I campioni sono cilindri (diametro 15 mm e altezza 10 mm) in acciaio C40 con foro assiale passante filettato, sulla cui superficie laterale sono stati applicati i rivestimenti studiati.

I riporti termici (indicati, per brevità, riporto 1 e 2) sono stati realizzati con tecnica HVOF, utilizzando una lancia Hybrid DJ-2600 Sulzer e polveri di due tipi diversi:

- Riporto 1: WOKA 3102 (Sulzer) di composizione nominale WC-12Co, costituita da particelle di dimensioni comprese nell'intervallo 15÷45 µm;

- Riporto 2: WOKA 7505 (Sulzer) di composizione nominale Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-37WC-18Me, costituita da particelle di dimensioni comprese nell'intervallo 10÷38 µm.

C. Monticelli, F. Zucchi

Centro di Studi sulla Corrosione "A. Daccò"  
Università degli Studi di Ferrara - Ferrara

	C	Co	W	Cr	Ni	Fe
Riporto 1	5.5	11.8	82.7			tracce
Riporto 2	8.0	3.6	37.0	39.6	11.5	0.3

▲  
Tab. 1

**Composizione chimica (percentuali in peso) delle polveri utilizzate per realizzare i due riporti termici.**

*Chemical composition (weight percentage) of the powders used to produce the thermally sprayed coatings.*

	Porosità %	HV <sub>0.3</sub>	KIC / MPa m <sup>1/2</sup>
WC-12Co	3.7 ± 1.7	1180 ± 170	Non misurabile
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -37WC-18Me	0.55 ± 0.29	1100 ± 160	9.2 ± 1.3

▲  
Tab. 2

**Porosità percentuale, microdurezza e tenacità dei due riporti termici studiati.**

*Porosity, Vickers microhardness and toughness of the studied thermally sprayed coatings.*

Le composizioni chimiche delle polveri utilizzate per realizzare i due riporti termici è riportata in Tab. 1.

I rivestimenti HVOF, di spessore nominale 300 µm, sono stati rettificati fino a Ra, media ≈ 0,2 µm.

Prima della esposizione all'ambiente aggressivo, sia in condizioni di corrosione che di tribocorrosione, i campioni sono stati ripassati con carte abrasive fini (n.1000) per uniformare il più possibile le condizioni iniziali della superficie.

Su una parte di campioni rivestiti (sia con riporto 1 che 2) è stato applicato il rivestimento superlattice CrN/NbN, realizzato da Lafer Spa (PC) tramite tecnologia PVD magnetron sputtering. Esso è caratterizzato da 1200 strati alternati di nitruro di cromo (CrN) e nitruro di niobio (NbN), ciascuno di spessore pari a 40 Å, per uno spessore complessivo di circa 2.5 µm. I campioni con deposito PVD sono stati usati allo stato come ricevuto. Purtroppo il superlattice su riporto Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-37WC-18Me è risultato fessurato nella maggior parte dei campioni, perciò sui pochi campioni integri con questo tipo di doppio riporto sono state condotte solo le misure elettrochimiche a tempi brevi.

La microstruttura dei riporti è stata indagata tramite osservazioni al microscopio elettronico (SEM) sia con elettroni secondari che con elettroni retrodiffusi, avvalendosi anche della spettroscopia a dispersione di energia (EDS).

I riporti termici sono stati caratterizzati in termini di porosità %, microdurezza e tenacità (tramite il metodo della microindentazione Knoop a 6Kgf, basandosi sulla formula di Shetty (9)) e hanno fornito i risultati riportati in Tab. 2. Si può notare che essi hanno durezza confrontabile, ma il riporto 1 è più poroso del 2 e ciò rende impossibile una misura attendibile della sua tenacità.

Per studiare il comportamento a corrosione, la superficie laterale dei campioni cilindrici (posti in rotazione attorno al loro asse, alla velocità di 20 rpm) è stata esposta all'ambiente aggressivo, costituito da una soluzione al 3.5% di NaCl.

Durante alcune prove, sulla superficie laterale di tali campioni è stata indotta usura per strisciamento, applicando un carico di 2N (velocità di strisciamento 15.7 mm s<sup>-1</sup>), tramite un antagonista in allumina di forma cilindrica con diametro di 2.5 mm, in modo tale che il rapporto fra l'area della superficie sottoposta a strisciamento e l'area della superficie laterale totale era di 0.25.

La resistenza a corrosione è stata valutata sia tramite registrazione di curve di polarizzazione dopo 1h di immersione, sia tramite monitoraggio periodico della resistenza di polarizzazione, durante 3 giorni di esposizione all'ambiente aggressivo. Tutti i valori di potenziale riportati nel testo sono riferiti all'elettrodo di riferi-

mento al calomelano saturo (SCE).

L'entità del danno indotto sulla superficie dei campioni dalle condizioni di esposizione è stato valutato per osservazione al SEM e analisi EDS.

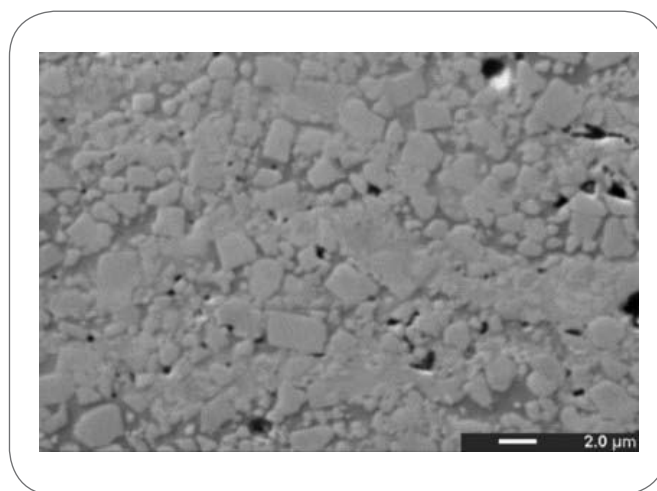
## RISULTATI E DISCUSSIONE

### Analisi microstrutturale e meccanica dei riporti termici

La Fig. 1 mostra la microstruttura del riporto termico 1, a base di WC-12Co. Si tratta di un materiale bifasico, costituito da grani di carburo di tungsteno avvolti da una matrice metallica a base di cobalto, di composizione non omogenea, come mostra la non omogeneità della colorazione grigia. Ad una colorazione grigia più chiara corrisponde una maggiore concentrazione di tungsteno disciolto, proveniente dalla fase carburo (10).

Il riporto 2, di tipo Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-37WC-18Me, mostra chiaramente una struttura lamellare in cui una fase discontinua chiara è avvolta da una matrice che appare bifasica (Fig. 2). In Tab. 3 sono riportate le composizioni percentuali delle tre fasi evidenziate con le lettere A, B e C in Fig. 2.

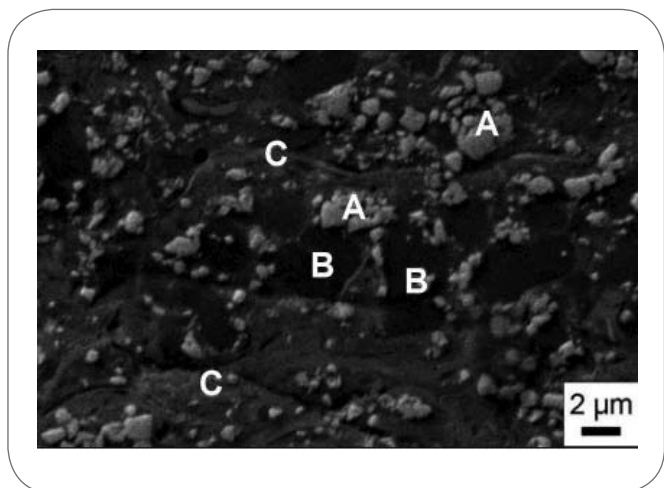
Esse suggeriscono che le fasi sono il risultato di un complesso processo di dissoluzione reciproca, per il quale la fase chiara (A) è



▲  
Fig. 1

**Microstruttura del riporto WC-12Co.**

*Microstructure of the WC-12Co coating.*

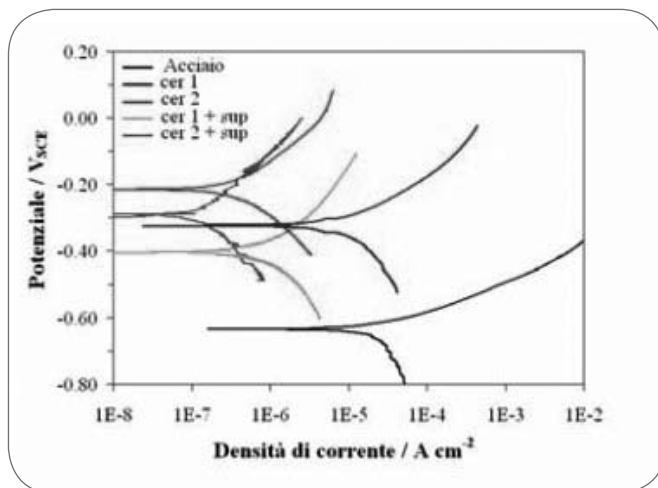


**Fig. 2** *Microstruttura del riporto Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-37WC-18Me. Microstructure of the Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-37WC-18Me coating.*

a base di WC, ma contiene disciolte notevoli concentrazioni di cromo e nichel e piccole quantità di cobalto; la fase scura (B) è essenzialmente costituita da Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, ma in essa si scioglie il tungsteno e un po' di nichel; infine la fase di colore grigio intermedio è la fase metallica che possiede una concentrazione non molto diversa da quella media della polvere.

**Comportamento a corrosione dei diversi rivestimenti**

La Fig. 3 riporta le curve di polarizzazione registrate sull'acciaio del substrato e sui campioni con i diversi tipi di rivestimento, dopo 1h di esposizione alle condizioni di libera corrosione (LC). Si osserva che l'acciaio è un materiale in condizione di corrosione attiva, dove la velocità del processo corrosivo dipende dalla velocità di riduzione dell'ossigeno, a sua volta sotto controllo diffusivo. Se confrontato con gli altri tipi di campioni si nota che l'acciaio è caratterizzato dal valore di Ecor più negativo e dai più elevati valori di icor. Anche il riporto WC-12Co mostra condizioni di corrosione attiva. Prove precedenti (11) dimostrano che il carburo di tungsteno in esso presente è un materiale nobile elettroconduttore che si ossida solo a potenziali superiori a +0.190 V. Invece, nell'intervallo di potenziali indagato dalla curva di polarizzazione anodica, è la frazione superficiale di cobalto che subisce ossidazione. Anche in questo caso icor, che è solo leggermente inferiore a quella dell'acciaio, dipende dalla velocità di diffusione dell'ossigeno verso la superficie dell'elettrodo. Il riporto Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-37WC-18Me appare in condizioni di passività con Ecor assai nobile e curve di polarizzazione spostate verso più bassi valori di corrente. Per quanto ri-



**Fig. 3** *Curve di polarizzazione registrate dopo 1 h di esposizione in LC. Polarization curves recorded after 1 h of exposure to free corrosion conditions.*

guarda i due tipi di campioni con doppio riporto cermet/superlattice, essi evidenziano bassi valori di icor, particolarmente nel caso del cermet 2. In base ad informazioni di letteratura (12,13), i nitruri di cui è costituito il superlattice sono materiali nobili elettroconduttori, che non dovrebbero subire ossidazione ai valori di Ecor delle curve di polarizzazione registrate. La reazione anodica del processo corrosivo è dunque da attribuire sostanzialmente al riporto termico sotto il superlattice, in contatto con la soluzione aggressiva attraverso microcricche e/o micropori del superlattice stesso. È perciò comprensibile che le correnti anodiche siano più elevate per il doppio riporto con cermet 1, meno resistente alla corrosione del cermet 2 (Fig. 3).

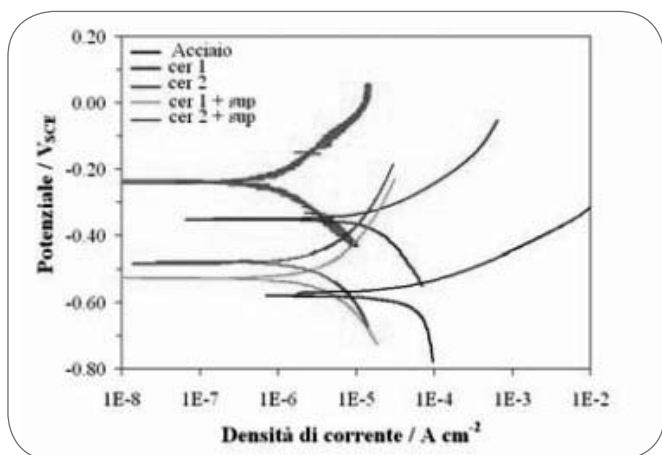
La Fig. 4 mostra le curve di polarizzazione registrate dopo 1h di immersione nell'ambiente aggressivo, in presenza di usura per strisciamento (TC, tribocorrosione). Si nota che, mentre materiali in condizioni di corrosione attiva, come l'acciaio e il riporto 1, sono scarsamente influenzati dall'abrasione, il riporto 2 e i doppi riporti subiscono significativi aumenti delle velocità di corrosione. Per questi ultimi due tipi di campioni si nota una netta stimolazione del processo anodico.

La Fig. 5 a e b riporta l'andamento nel tempo di Ecor e del reciproco della resistenza di polarizzazione, Rp<sup>-1</sup> (proporzionale alla velocità di corrosione), durante 3 giorni di immersione nell'ambiente aggressivo, sia in condizioni di libera corrosione, che di tribocorrosione. È da notare che, data la frequente presenza

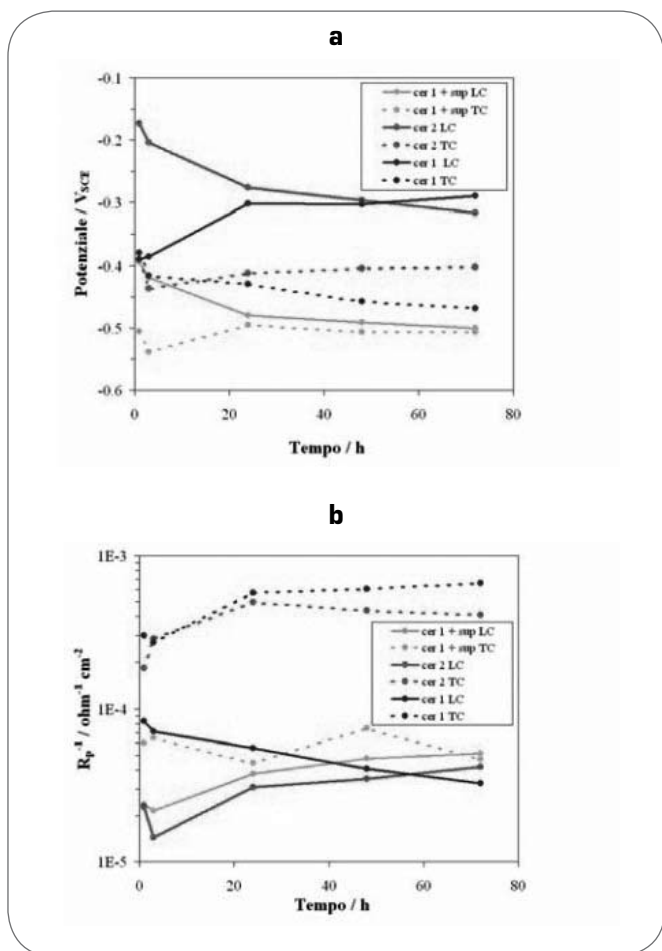
	C	Co	W	Cr	Ni
Zona chiara, A	13.3	2.0	69.1	8.4	7.2
Zona scura, B	19.3	0.9	6.3	72.1	1.4
Zona grigia, C	12.2	3.4	35.3	36.2	12.9

**Tab. 3** *Composizione chimica (percentuali in peso) delle tre fasi presenti nel riporto Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-37WC-18Me, misurata tramite analisi EDS.*

*Chemical composition (weight percentage) of the three phases detected in the coating Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-37WC-18Me, as measured by EDS analysis.*



**Fig. 4**  
**Curve di polarizzazione registrate dopo 1 h di esposizione in TC.**  
 Polarization curves recorded after 1 h of exposure to tribocorrosion conditions.

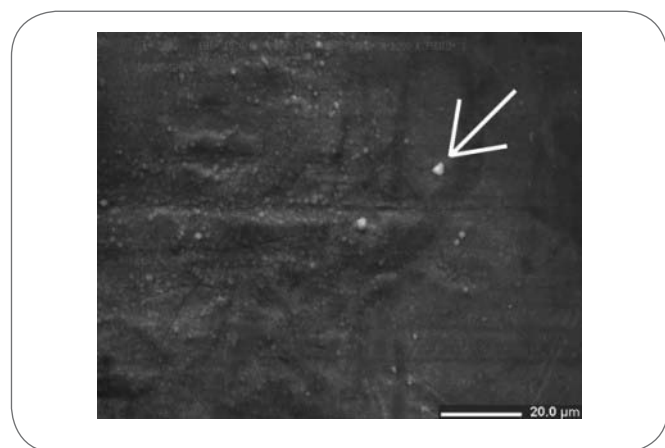


**Fig. 5**  
**Andamento di Ecor (a) ed 1/Rp (b) nel tempo, sia in LC che TC.**  
 Time evolution of Ecor (a) and 1/Rp (b), under both free corrosion and tribocorrosion conditions.

di cricche passanti nei depositi PVD su riporto termico Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-37WC-18Me, il numero di campioni integri è risultato insufficiente ad eseguire questo tipo di prove di più lunga durata. Dalla Fig. 5 è evidente che in condizioni di libera corrosione, il riporto termico WC-12Co, caratterizzato a tempi brevi da valori di Ecor relativamente attivi e icor elevate, raggiunge a tempi lunghi valori di Ecor più nobili e velocità di corrosione più contenute, confrontabili a quelle registrate su campioni con riporto 2. In condizioni di tribocorrosione, entrambi i riporti subiscono un significativo aumento della velocità di corrosione, rispetto alle condizioni di libera corrosione, come dimostrato dai valori più attivi di Ecor e dagli elevati valori di Rp<sup>1</sup>. Il doppio riporto WC-12Co/superlattice presenta invece velocità di corrosione assai limitate sia in condizioni di libera corrosione che in presenza di tribocorrosione. In quest'ultimo caso la presenza di abrasione accelera il processo corrosivo solo a tempi brevi di esposizione (come evidenziato dalle curve di polarizzazione), mentre a tempi lunghi le velocità di corrosione rimangono assai prossime a quelle registrate in condizioni di libera corrosione su tutti i rivestimenti sottoposti a prova.

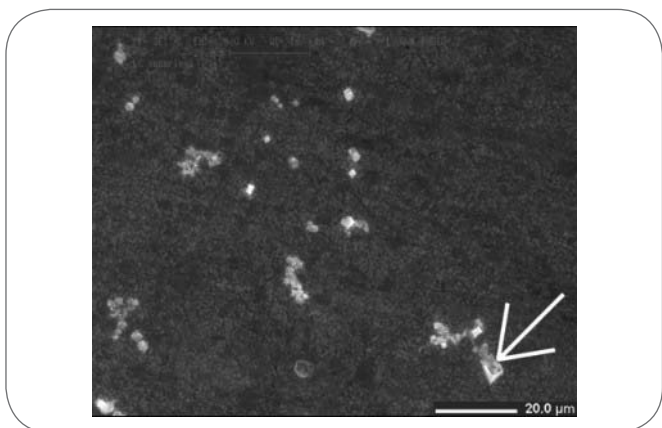
**Analisi superficiale del danno dopo esposizione alle condizioni di LC o TC**

Le Fig. 6 e 7 mostrano la superficie dei campioni dotati di riporto 1 e 2 dopo 3 giorni in libera corrosione. Nel primo caso si osserva la formazione di un film piuttosto omogeneo sul quale si osservano precipitati isolati. La microanalisi EDS sull'intera superficie osservata e sui singoli precipitati rivela, oltre alla presenza di tungsteno e cobalto, anche un arricchimento in ossigeno rispetto al campione non esposto e la comparsa degli elementi cloro e ferro (Tab. 4). Questo suggerisce che sia intervenuta corrosione a carico del substrato e che si formino sulla superficie principalmente cloruri e idrossidi di cobalto e ferro, che nel tempo ostacolano l'accesso dell'ossigeno alla superficie del campione e lo proteggono parzialmente dalla corrosione (come evidenziato in Fig. 5). L'aspetto superficiale del campione con riporto 2 (Fig. 7) risulta quasi inalterato dall'esposizione all'ambiente aggressivo, a parte la comparsa di isolati precipitati. L'analisi EDS dell'intera superficie (Tab. 4) fornisce risultati assai prossimi a quelli dei campioni non esposti; ciò conferma il mantenimento di condi-



**Fig. 6**  
**Aspetto della superficie del riporto 1 dopo 3 giorni in libera corrosione.**  
 Surface morphology of WC-12Co coating after 3 days of exposure to free corrosion conditions.



▲  
Fig. 7

**Aspetto della superficie del riporto 2 dopo 3 g in libera corrosione.**

*Surface morphology of  $Cr_3C_2$ -37WC-18Me coating after 3 days of exposure to free corrosion conditions.*

zioni di passività. In particolare, le piccole quantità di ferro rilevate sono compatibili con la percentuale di questo elemento nella polvere di origine e non sembrano dovute a corrosione del substrato. L'analisi puntuale dei precipitati evidenzia la presenza di cloruri nei prodotti di corrosione (Tab. 4).

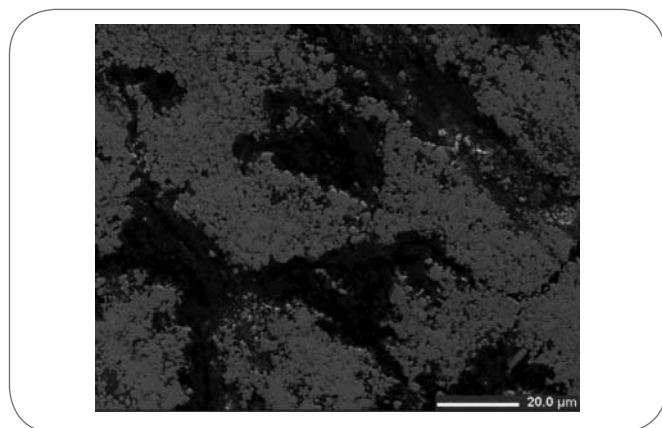
Nel caso del doppio riporto WC-12Co/superlattice, i 3 giorni di esposizione all'ambiente aggressivo non inducono alcuna modificazione superficiale apprezzabile e la microanalisi EDS continua a rivelare solo i tre elementi presenti nel superlattice (N, Nb, Cr).

In condizioni di tribocorrosione, sul riporto 1 nella regione del solco compaiono:

- larghi crateri, in quanto la dissoluzione della matrice facilita lo scollamento della fase WC di rinforzo (Fig. 8)
- zone rivestite da un tribofilm a base cobalto (come evidenziato da analisi EDS).
- elevate concentrazioni superficiali di ferro provenienti dalla corrosione del substrato.

Nel caso del cermet 2, il tipo di danno più evidente è mostrato in Fig. 9 ed è costituito dalla formazione di una estesa famiglia di cricche. Localmente compaiono anche piccoli crateri, dovuti alla dissoluzione della matrice all'interfaccia matrice/WC e alla successiva asportazione dei grani stessi di WC.

Nel caso del deposito superlattice sul riporto 1, la presenza di strisciamento induce una forma di usura adesiva: il deposito è localmente asportato e in corrispondenza di alcune zone abrase compare la microstruttura del cermet sottostante (Fig. 10). L'asportazione del superlattice sembra avvenire per progressiva delami-

▲  
Fig. 8

**Aspetto della superficie del riporto 1 dopo 3 giorni in tribocorrosione.**

*Surface morphology of WC-12Co coating after 3 days of exposure to tribocorrosion conditions.*

nazione, consentendo così di prolungare la capacità di protezione dalla corrosione offerta dal superlattice al cermet sottostante.

## CONCLUSIONI

- I riporti termici WC-12Co e  $Cr_3C_2$ -37WC-18Me sono materiali rispettivamente bi- e tri-fasici, dove la composizione delle fasi è complessa. In particolare nel secondo tipo di riporto i grani di carburo di tungsteno (contenenti elevate concentrazioni di cromo) sono avvolti da una matrice bifasica in cui si nota una fase "metallica", di composizione simile a quella media della polvere, e una fase a base di carburo di cromo, contenente elevate concentrazioni di tungsteno.

- In soluzione al 3.5% di NaCl e a tempi brevi di immersione, il riporto termico WC-12Co mostra elevate velocità di corrosione, anche a carico del substrato di acciaio, mentre a tempi più lunghi risulta protetto dal film di prodotti di corrosione di cui si riveste. In tali condizioni mostra una resistenza a corrosione confrontabile a quella del riporto  $Cr_3C_2$ -37WC-18Me, che rimane passivo durante tutto il corso della prova. In presenza di tribocorrosione entrambi i riporti termici subiscono elevate velocità di corrosione, in parte dovute a corrosione del substrato.

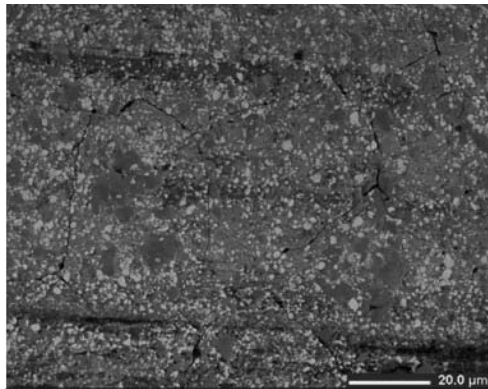
- Il doppio riporto WC-12Co/superlattice manifesta elevata resistenza a corrosione sia in assenza che in presenza di usura meccanica, nel corso di 3 giorni di prova. Tuttavia fenomeni di usura-adesiva producono una progressiva delaminazione del superlattice.

	C	Co	W	Cr	Ni	Fe	O	Cl
Riporto 1 LC (fin)	2.5	12.3	34.2	-	-	4.9	43.7	2.4
Riporto 1 LC(ppt)	1.2	9.9	35.5	-	-	5.2	46.9	1.3
Riporto 2 LC (fin)	8.1	2.6	34.5	40.9	8.7	0.4	4.7	-
Riporto 2 LC(ppt)	1.0	2.8	45.6	36.6	6.6	0.6	6.5	0.3

▲  
Tab. 4

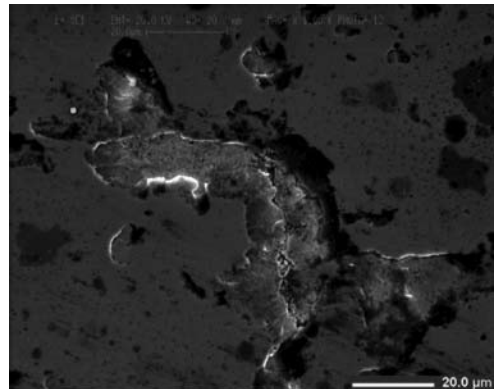
**Risultati dell'analisi EDS condotta al SEM sui campioni di Figura 6 e 7 (fin = microanalisi a finestra sull'intera superficie osservata, ppt = microanalisi puntuale sui precipitati indicati nelle Figure).**

*Results of the EDS analysis carried out during SEM observation of the specimens shown in Figures 6 and 7 (fin = microanalysis of the whole observed surface, ppt = microanalysis of the precipitates indicated in the Figures).*

▲  
Fig. 9

**Aspetto della superficie del riporto 2 dopo 3 g in tribocorrosione.**

*Surface morphology of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-37WC-18Me coating after 3 days of exposure to tribocorrosion conditions.*

▲  
Fig. 10

**Aspetto della superficie di un campione dotato di doppio riporto WC-12Co/superlattice dopo 3 g in tribocorrosione.**

*Surface morphology of the duplex WC-Co/superlattice coating after 3 days of exposure to tribocorrosion conditions.*

## RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia l'azienda Zocca Officine Meccaniche di Funo (BO) e in particolare l'Ing. M. Caliarì per la realizzazione dei campioni utilizzati nel corso della presente ricerca.

## BIBLIOGRAFIA

- 1] S. Hochstrasser(-Kurz), Y. Mueller, C. Latkoczy, S. Virtanen, P. Schmutz, Corros. Sci. 49 (2007) p. 2002.
- 2] A. Lekatou, D. Zois, D. Grimanelis, Thin Solid Films 516 (2008) p. 5700.
- 3] M. Suarez, S. Bellayer, M. Traisnel, W. Gonzalez, D. Chicot, J. Lesage, E.S. Puchi-Cabrera, M.H. Staia, Surf. & Coat. Techn. 202 (2008) p. 4566.
- 4] J.E. Choa, S.Y. Hwang, K.Y. Kima, Surf. & Coat. Techn. 200 (2006) p. 2653.

- 5] L. Fedrizzi, L. Valentinelli, S. Rossi, S. Segna, Corros. Sci. 49 (2007) p. 2781.
- 6] L. Fedrizzi, S. Rossi, R. Cristel, P.L. Bonora, Electrochim. Acta, 49 (2004) p. 2803.
- 7] S.A. Barnett, A. Madan, Scripta Materialia 50 (2004) p. 739.
- 8] M. Setoyama, A. Nakayama, M. Tanaka, N. Kitagawa, T. Nomura, Surf. & Coat. Techn. 86-87 (1996) p. 225.
- 9] Shetty et al., J. Mat. Sci 20 (1985) p. 1873.
- 10] C. Monticelli, A. Frignani, F. Zucchi, Proc. 15th International Corrosion Congress, Granada (Spain), September 22-27, 2002, CD-rom.
- 11] C. Monticelli, A. Frignani, F. Zucchi Corros. Sci., 46, (2004) p. 1225.
- 12] Y. Massiani, P. Gravier, L. Fedrizzi, F. Marchetti, Thin Solid Films, 261 (1995) p. 202.
- 13] M. Fenker, M. Balzer, R.V. Büchi, H.A. Jehn, H. Kappl, J.-J. Lee, Surf. & Coat. Techn., 163-164 (2003) p. 169.

## ABSTRACT

### **CORROSION AND TRIBOCORROSION BEHAVIOUR OF CERMET AND CERMET/SUPERLATTICE COATINGS**

**Keywords:** steel, corrosion, coatings, tribocorrosion

Wear-resistant coatings are cost-effective solutions in industrial applications to prolong the lifetime of mechanical components and to improve their working efficiency. Hard, tough, adherent cermet coatings are produced by HVOF technique, at relatively low temperature with respect to those adopted by other techniques, such as plasma spraying. The coating corrosion resistance depends on the corrosion resistance of the matrix and in general it is rather low in the case of the traditional WC-Co coatings, while better performances are achieved by substituting the cobalt matrix, with nickel or nickel-chromium alloys. Anyway, even these matrices may be often inadequate in the case of heavy tribocorrosion conditions, such as those experienced in the fields of automotive, aeronautic, oil or mining industries. Recently, multilayer coatings (known as superlattices) have been produced, characterized by excellent corrosion resistances and large hardness values compared with those exhibited by monolithic coatings of the constituent materials. They are achieved by PVD technique by alternately depositing nitrides or metal/nitrides layers, with thicknesses lower than 100nm. Their hardness values are equal to or higher than 30 GPa.

A superlattice CrN/NbN coating has been deposited on two HVOF coatings, in the WC-Co or WC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-nickel alloy systems, and has been tested under

corrosion and tribocorrosion conditions in 3.5% NaCl solution to evaluate their protectiveness towards the underlying steel substrate. The performances of these duplex coatings have been compared with those exhibited by the single HVOF coatings.

Combined wear-corrosion conditions have been achieved by sliding an alumina antagonist on the lateral surface of coated steel cylinders, under a constant load applied of 2N, during their exposure to the aggressive solution. The sliding rate was about 16 mm s<sup>-1</sup>.

Polarization curves recorded after 1h of immersion and polarization resistance values monitored during 3 days exposures showed that under free corrosion conditions Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-37WC-18Me exhibits low corrosion rates and efficiently protects the underlying steel substrate from corrosion. Also WC-12Co-coated specimens exhibit low corrosion rates at long immersion times. On the contrary, under tribocorrosion conditions both cermet coatings suffer a severe corrosion attack and cannot avoid the substrate corrosion. Specimens with the duplex WC-12Co/superlattice coatings exhibits very low corrosion rates, both in the absence and in the presence of wear. SEM observations and EDS analyses have been used to characterize the coating microstructures and to assess the damage extent at the end of the corrosion and tribocorrosion tests. These techniques evidence the onset of a damage process even on the duplex WC-12Co/superlattice coating. In fact, after 3 days exposures to tribocorrosion conditions, gradual delamination of the surface superlattice is detected which is reputed to limit the lifespan of mechanical components under conditions comparable to those adopted in the present research.