

## TRATTAMENTI TERMOCHIMICI

• R. Giovanardi<sup>1</sup>, G. Parigi<sup>2</sup>, N. Raffaelli<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Università di Modena e Reggio Emilia, Dipartimento di Ingegneria 'Enzo Ferrari', Via Vivarelli 10, 41125 Modena

<sup>2</sup>STAV srl, Via della Lora 18/I-N, 50031 Barberino del Mugello (FI)

# PROPRIETÀ MECCANICHE DEGLI ACCIAI

IN QUESTO LAVORO VERRANNO SPERIMENTATI TRATTAMENTI TERMOCHIMICI DI NITRURAZIONE E POST-OSSIDAZIONE SULL'ACCIAIO 17-4PH, CON LO SCOPO DI INCREMENTARNE LE PROPRIETÀ TRIBOLOGICHE SENZA COMPROMETTERNE ECCESSIVAMENTE LA RESISTENZA A CORROSIONE.

**G**li acciai inossidabili "indurenti per precipitazione", comunemente noti con l'acronimo PH derivante dall'inglese precipitation hardening, presentano la possibilità di innalzare le proprie caratteristiche meccaniche a seguito di trattamenti termici di invecchiamento,

che consentono di far precipitare, nella matrice del metallo, degli elementi o dei composti in grado di aumentare le proprietà meccaniche della lega. Inoltre, gli indurenti per precipitazione possiedono una notevole resistenza alla corrosione, solitamente paragonabile a quella dei tradizionali acciai austenitici. Gli acciai inossidabili PH trovano impiego in una varietà di applicazioni, quali raccordi aerei, ingranaggi, fasteners e componenti per reattori nucleari, tuttavia il loro utilizzo è fortemente limitato dalla loro relativamente bassa durezza e soprattutto dalle scarse proprietà tribologiche. Per questo motivo risulta estremamente interessante la possibilità di applicare trattamenti superficiali o rivestimenti che possano incrementare le proprietà antiusura di tali acciai. In questo lavoro verranno sperimentati trattamenti termochimici di nitrurazione e post-ossidazione sull'acciaio 17-4PH, con lo scopo di incrementare le proprietà tribologiche di tale acciaio senza comprometterne eccessivamente la resistenza a corrosione. In particolare si cercheranno condizioni operative di trattamento che garantiscano: i) la formazione di composti ad elevata durezza in zona superficiale; ii) il mantenimento di un elevato contenuto di cromo non legato (come carburo o nitruro) che possa garantire elevata resistenza a corrosione dell'acciaio.

### **Modifiche microstrutturali a seguito del trattamento di nitrurazione**

La temperatura e la durata del trattamento di nitrurazione sono le variabili che

maggiormente influenzano le possibili trasformazioni microstrutturali che avvengono negli acciai PH. In bibliografia sono presenti alcuni studi che riportano le modifiche microstrutturali subite dall'acciaio 17-4PH quando sottoposto a trattamenti di nitrurazione a diverse temperature.

Da questi studi si evince che, per basse temperature di trattamento, l'azoto introdotto nella lega durante nitrurazione diffonde nella fase  $\alpha$  dell'acciaio, determinandone la saturazione e rendendo più stabile una struttura c.f.c. (azione gammagena dell'azoto); in queste condizioni è possibile ottenere una fase  $\gamma$ 'N (martensite contenente azoto sovrasatura). A temperature pari o superiori a 350°C è possibile la formazione di una fase S metastabile, costituita da austenite espansa ( $\alpha$ N), mentre per temperature pari o superiori ai 420°C la fase metastabile S scompare, a causa della formazione di nitrucci di cromo (trasformazione della fase-S in  $\alpha$ 'N e nitrucci di cromo).

Per temperature superiori ai 450°C si ha la scomparsa anche della fase  $\alpha$ 'N a favore dei nitrucci di cromo (trasformazione della fase  $\alpha$ 'N in fase  $\alpha$  e nitrucci di cromo).

Dal punto di vista tribologico la comparazione di CrN determina un importante miglioramento delle proprietà superficiali dell'acciaio, innalzando la microdurezza fino a valori superiori ai 1250 HV. Nel presente lavoro si ricerca tuttavia una condizione di trattamento che possa garantire, oltre ad un incremento della durezza superficiale, anche il mantenimento di una buona resistenza a corrosione del materiale. Trattamenti che portano prevalentemente alla formazione di nitrucci di cromo saranno pertanto da escludere, in quanto determineranno un impoverimento di cromo tale da rendere l'acciaio non più in grado di passivarsi.

### Strategie di trattamento sperimentale

Per cercare di incrementare le proprietà tribologiche dell'acciaio 17-4PH mediante nitrurazione senza tuttavia comprometterne la resistenza a corrosione sono state seguite due strategie:

➤ applicazione di trattamenti di nitrurazione a temperature inferiori a 450°C, cercando la giusta combinazione di tempi e temperature di trattamento tali da incrementare la microdurezza superficiale (formazione di fase S e  $\alpha$ 'N, evitando i nitrucci di cromo CrN) senza portare ad eccessivo impoverimento di cromo della matrice;

➤ applicazione di trattamenti di nitrurazione che garantiscono la maggior microdurezza superficiale (quindi temperature pari o superiori a 450°C e conseguente formazione di nitrucci di cromo) tentando di ripristinare la resistenza a corrosione mediante un post-trattamento di ossidazione (formazione di magnetite).

Un'ulteriore variabile è costituita dal trattamento di invecchiamento artificiale. Gli acciai PH sono infatti quasi sempre sottoposti a tale trattamento, che induce la precipitazione di intermetallici estremamente fini, allo scopo di incrementarne la durezza (Precipitation Hardening). Il trattamento di invecchiamento, che può variare a seconda della composizione dell'acciaio, consiste solitamente in un riscaldamento a temperature nel range dei 480-600°C, mantenimento a tali temperature per un periodo di tempo di circa 4 ore e successivo raffreddamento in aria.

Per valutare l'influenza che il trattamento di invecchiamento può avere sui successivi trattamenti termochimici applicati, sono stati previsti trattamenti di nitrurazione (a parità di condizioni) sia su provini invecchiati (selezionando come invecchiamento standard l'H1025<sup>1</sup>) che su provini allo stato solubilizzato.

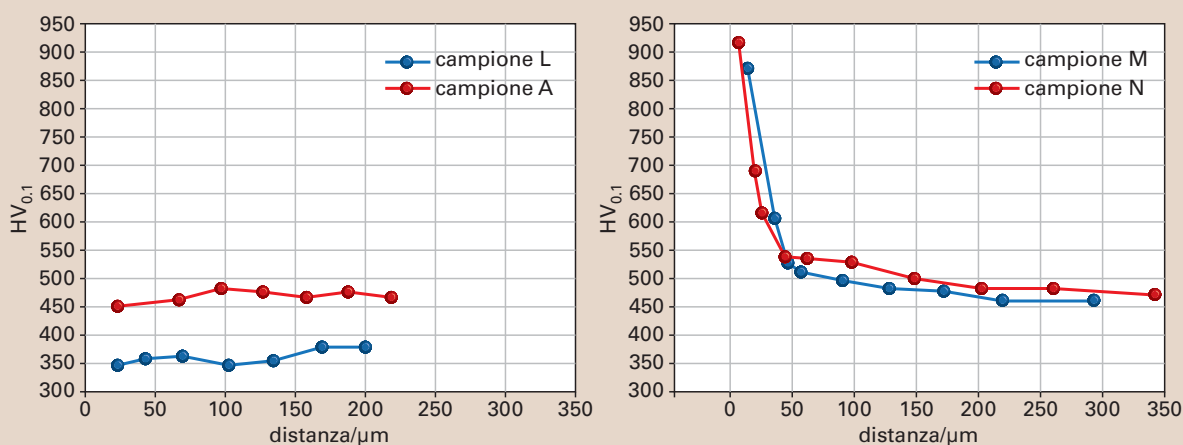
## To increase the mechanical properties of steel without compromising the rust

17-4PH stainless steel is usually heat treated to increase its mechanical properties, for example applying a heat treatment at 550°C for 4 hours it's possible to reach microhardness higher than 370HV. A further improvement of the wear resistance of this material is possible through thermochemical treatments, such as nitriding. The untreated 17-4 PH stainless steel has a remarkable corrosion resistance conferred by the high chromium of this alloy, so it's important to evaluate how the application of a thermal or thermochemical treatment can affect this property.

The aim of this work is to check how the application of thermochemical treatments, usually used to increase the mechanical and wear properties of iron alloys, affect the corrosion resistance of this steel and to optimize the process variables in order to identify the best treatment to preserve a good corrosion resistance.

Despite the best results (in terms of increasing of surface hardness and depth of hardening) have been achieved with treatments that significantly compromise the corrosion resistance of the steel, the work has allowed to identify and optimize sequences of treatments that preserve almost completely the corrosion resistance of the steel, while increasing the surface hardness up to values of 850HV.

## TRATTAMENTI TERMOCHIMICI



**Fig. 1 - Profili di microdurezza HV0.1 eseguiti sulla sezione lucidata dei campioni descritti in Tabella 1 (pubblicata nella pagina accanto).**

Infine va ricordato che la nitrurazione è stata condotta introducendo in camera per primo l'idrogeno, gas riducente in grado di agire sugli ossidi passivanti dell'acciaio inossidabile e garantire pertanto un'adeguata preparazione delle superfici dei provini, consentendo la giusta diffusione di azoto durante il processo di nitrurazione.

### Preparazione e caratterizzazione dei provini

Tutti i campioni di acciaio 17-4PH utilizzati per il presente lavoro sono stati lucidati superficialmente prima di eseguire i trattamenti. A seguito del trattamento di invecchiamento H1025 i provini si ricoprono di una patina superficiale bluastra (ossidi iridescenti). Come prassi si è deciso di rimuovere meccanicamente (rilucidatura) tale patina prima di eseguire gli ulteriori trattamenti previsti.

Per valutare gli incrementi di durezza ottenuti a seguito dei diversi trattamenti sperimentati si sono eseguite prove di microdurezza Vickers superficiale (carico applicato 1kg forza) e profili di microdurezza, acquisiti eseguendo indentazioni Vickers con carichi di 100 g forza sulle sezioni dei campioni preventivamente

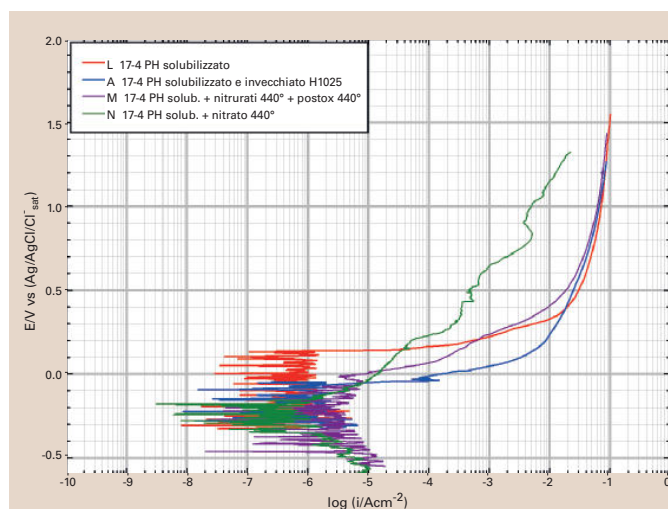
1. invecchiamento alla T di 550° (± 8°C) per un tempo di 4 ore e successivo raffreddamento in forno

spianate e lucidate (sequenza di carte abrasive e panni con sospensioni diamantate). La resistenza a corrosione è stata valutata mediante prove di polarizzazione secondo normativa ASTM-G5, operando sul lato lucido e utilizzando come ambiente di prova una soluzione di cloruro di sodio (NaCl) 3.5% m/m (che simula l'azione aggressiva degli ioni cloruro tipica di un'acqua marina).

### Risultati ottenuti

I trattamenti eseguiti applicando le maggior T di nitrurazione (dai 520°C ai 470°C) portano ai valori di HV superficiali maggiori ma sono caratterizzati da una spiccata disomogeneità del trattamento;

si ottengono infatti deviazioni standard molto elevate motivate dal fatto che i provini presentano zone ad elevata durezza (anche 800 HV) e zone a durezza più contenuta. Probabilmente queste sono le condizioni ottimali per massimizzare l'indurimento superficiale derivante dalla nitrurazione (formazione di CrN in elevata quantità) ma sembra che l'acciaio inossidabile non sia in grado di subire questo trattamento in maniera omogenea: il trattamento di disossidazione della superficie applicato prima di introdurre in camera l'azoto (quindi in presenza di solo idrogeno) non sembra pertanto adeguato per garantire omogeneità di trattamento quando si nitrura ad elevata tem-



**Fig. 2 - Curve di polarizzazione in ambiente salino neutro (NaCl 3.5% m/m) acquisite sui campioni descritti in Tabella 1 (pubblicata nella pagina accanto).**

peratura. L'aspetto più critico di tali trattamenti ad elevata temperatura è comunque rappresentato dal fatto che le prove di corrosione potenziodinamiche in NaCl 3.5% mostrano una forte riduzione (quasi la completa scomparsa) del fenomeno di passivazione: viene quindi confermata la formazione di CrN in elevata quantità con conseguente perdita di inossidabilità dell'acciaio. Anche applicando post-trattamenti di ossidazione superficiale non è stato possibile ottenere recuperi significativi in termini di resistenza a corrosione, pertanto i trattamenti ad elevata temperatura di nitrurazione non rappresentano una soluzione perseguibile per ottenere i risultati desiderati.

I trattamenti eseguiti applicando le minori temperature di nitrurazione (400°C) portano a valori di durezza superficiale interessanti (dai 480 ai 550 HV contro i 375 HV del campione non nitrurato ma trattato per precipitation hardening H1025) e mantengono pressoché inalterata la resistenza a corrosione in NaCl del materiale. Il problema di questi trattamenti è rappresentato dalla scarsissima profondità di indurimento raggiunta (pochi micron).

I risultati migliori sono stati ottenuti applicando temperature di nitrurazione di 440°C, secondo i cicli riportati in Tabella 1 (campioni M ed N); in tale tabella vengono riportati anche i valori di durezza superficiale ottenuti sul materiale di partenza, allo stato solubilizzato (L) e dopo aver subito il trattamento PH H1025 (A).

I trattamenti M ed N di Tabella 1, eseguiti a temperature intermedie ma per tempi elevati, portano a valori di microdurezza superficiale confrontabili con quelli ottenuti con i trattamenti a più elevata temperatura, ma assicurano una maggiore omogeneità di trattamento. Inoltre, osservando i profili di microdurezza di tali provini (Figura 1) è possibile osservare che:

- i) l'indurimento prosegue ad elevata profondità, secondo un classico profilo a decadimento esponenziale tipico dei trattamenti di nitrurazione;
- ii) il valore di durezza rimane molto ele-

**TABELLA 1 - Microdurezze superficiali HV1 dei campioni che hanno portato ai migliori risultati in termini di indurimento superficiale e resistenza a corrosione (campioni M ed N) e del materiale non nitrurato (campione L allo stato solubilizzato e campione A allo stato PH).**

Sigla campione	Trattamenti	Durezza superficiale HV1
A	solubilizz. + invecchiamento H1025	375 ± 2
L	solubilizzazione (stato di fornitura)	335 ± 3
M	solubilizz. -nitrurazione 440° + post-ossidazione a 440°	870 ± 30
N	solubilizz. -nitrurazione 440°	860 ± 24

vato anche a cuore (intorno ai 500HV), fenomeno che suggerisce che durante la permanenza a 440°C i campioni abbiano subito un completo trattamento di precipitation hardening a cuore, che ne ha incrementato le proprietà meccaniche.

Osservando infine le curve di polarizzazione ottenute sui provini M ed N di Figura 2 (a confronto con quelle del materiale non nitrurato, provini A ed L) si nota che entrambi i trattamenti garantiscono una zona di passivazione confrontabile con il campione non nitrurato (ma invecchiato) A. Questi risultati sono i migliori ottenuti sull'intera serie di trattamenti testati, e possono essere messi in relazione con l'ottenimento di una microstruttura che, in accordo con i dati bibliografici presenta un elevato tenore di azoto disciolto (struttura  $\alpha'$ N). L'azoto disciolto è in grado di rendere meno severi gli attacchi di tipo caverniforme (pitting), in quanto viene liberato durante il processo di corrosione ed è in grado di reagire con gli ioni H<sup>+</sup> dell'ambiente e di abbattere l'acidità all'interno dei pit che si stanno formando.

La minima differenza fra i due provini M ed N consente di affermare che, ottenendo una nitrurazione performante in termini di resistenza a corrosione, non è necessario applicare un post-trattamento di ossidazione.

### Conclusioni

L'attività di ricerca ha permesso di caratterizzare dal punto di vista della resisten-

za a corrosione in ambiente clorurato neutro diverse combinazioni di trattamenti termici e termochimici applicati all'acciaio 17-4PH allo scopo di migliorarne la resistenza meccanica e le proprietà tribologiche.

I risultati emersi dalla ricerca indicano che i trattamenti che permettono di ottenere il miglior compromesso fra durezza superficiale, profondità di indurimento e resistenza a corrosione sono quelli condotti per tempi lunghi alla temperatura di 440°C; in tali condizioni è possibile ottenere un elevato tenore di azoto disciolto e una minima formazione di nitrucci di cromo, risultato che porta ad un'ottima resistenza a corrosione in ambiente clorurato e ad una notevole microdurezza superficiale (superiore ad 800HV). I trattamenti a bassa temperatura (400°C) permettono di mantenere ottime proprietà di resistenza a corrosione, ma determinano un incremento della durezza superficiale molto modesto ed una profondità di indurimento di pochi micron. Infine è emerso che l'incremento di durezza a cuore ottenibile con il trattamento H1025 è comunque perseguibile anche durante il normale processo di nitrurazione (che opera a temperature tali da consentire i fenomeni di precipitation hardening), pertanto risulta conveniente trattare termochimicamente provini di acciaio 17-4PH allo stato solubilizzato.