

Nitrurazione in scarica ionica a bassa temperatura di acciai inossidabili austenitici

F. Borgioli, E. Galvanetto, T. Bacci

La nitrurazione a bassa temperatura è particolarmente interessante per il trattamento degli acciai inossidabili, perché consente di limitare la precipitazione di nitruri che avviene invece nei processi effettuati sugli acciai basso legati o da utensili, per i quali vengono impiegate di solito temperature di circa 500 °C o superiori. Nella presente ricerca la nitrurazione a bassa temperatura, realizzata con il processo in scarica ionica, è stata effettuata sull'acciaio inossidabile austenitico AISI 304L, e sono state valutate le caratteristiche microstrutturali, di microdurezza e di resistenza a corrosione in funzione dei parametri di trattamento (temperatura, pressione, durata). Le condizioni di processo influenzano le caratteristiche degli strati superficiali modificati, che risultano costituiti da uno strato più esterno, in cui è presente la cosiddetta fase S, soluzione solida soprassatura di azoto nel reticolo espanso e distorto dell'austenite, e uno strato più interno, in cui è presente una soluzione solida di atomi interstiziali (azoto, carbonio) in austenite. La precipitazione di nitruri e la loro quantità dipendono dalle condizioni di nitrurazione: quantità maggiori sono state rilevate all'aumentare della temperatura e del tempo e al diminuire della pressione di trattamento. Tutti i trattamenti causano un aumento della microdurezza superficiale: lo spessore complessivo degli strati modificati induriti e la durezza superficiale aumentano con la temperatura e con la durata, e con il diminuire della pressione di processo. Lo studio della resistenza a corrosione dei campioni nitrurati, testata in una soluzione al 5 % di NaCl con il metodo potenziodinamico, evidenzia come la nitrurazione a bassa temperatura consenta di ottenere un miglioramento rispetto all'acciaio non trattato soprattutto se gli strati modificati prodotti hanno uno spessore adeguato e quantità ridotte di nitruri.

PAROLE CHIAVE: ACCIAIO INOSSIDABILE AUSTENITICO – NITRURAZIONE – PROCESSO IN SCARICA IONICA – FASE S – RESISTENZA A CORROSIONE

INTRODUZIONE

Le condizioni di nitrurazione degli acciai basso legati o da utensili non possono essere utilizzate per gli acciai inossidabili poiché alle temperature solitamente impiegate (circa 500 °C o superiori) si formano elevate quantità di nitruri di cromo che, se da un lato consentono un aumento della durezza superficiale, dall'altro causano una diminuzione della resistenza a corrosione per l'impoverimento di cromo dalla matrice [1,2]. Operare a temperature più basse, come avviene nella cosiddetta nitrurazione a bassa temperatura, consente invece di limitare la formazione di nitruri di cromo. Negli acciai inossidabili austenitici trattamenti di nitrurazione effettuati a temperature inferiori a 450 °C producono strati superficiali modificati ben diversi da quelli ottenuti su acciai basso legati. Mentre in questi ultimi si ottengono strati nitrurati costituiti da uno strato di composizione più esterno, più sottile, in cui sono presenti nitruri, e uno strato di diffusione più interno e più spesso [3], negli acciai inossidabili austenitici si forma di solito una struttura a due strati in cui lo strato più esterno, di spessore maggiore, è costituito da una soluzione solida soprassatura di azoto nella cella cubica a facce centrate espansa e distorta dell'austenite, nota come fase S o austenite espansa, mentre nello strato più interno, di spessore minore, è presente una soluzione solida di

atomi interstiziali (azoto, carbonio) in austenite [4-7]. La fase S, che può contenere fino a circa il 10 % in peso di azoto [4], ha elevata durezza (fino a circa 1500 HV [4]) e consente di migliorare la resistenza a corrosione degli acciai inossidabili austenitici in soluzioni contenenti cloruri [1,2,4,5].

La possibilità di ottenere strati superficiali modificati, che permettano di incrementare la durezza degli acciai inossidabili austenitici mantenendo o addirittura aumentando la loro resistenza a corrosione, dipende dalle condizioni di nitrurazione. In particolare, la formazione di nitruri risulta influenzata non solo dalla temperatura [1,4], ma anche dalla durata del trattamento

**Francesca Borgioli, Emanuele Galvanetto,
Tiberio Bacci**

Dipartimento di Ingegneria Industriale (DIEF), Università di Firenze, via S. Marta 3, 50139 Firenze

[1]. Un ulteriore parametro da tenere in considerazione è la pressione della miscela dei gas di trattamento, in particolare quando si utilizza il processo in scarica ionica. Tale processo, in cui il pezzo da trattare costituisce il catodo del sistema, consente un'efficace rimozione dello strato passivo degli acciai inossidabili e quindi una nitrurazione uniforme [4,8]. La pressione di trattamento va ad influire sia sul cammino libero medio dei costituenti del plasma sia sulla tensione tra gli elettrodi, e quindi sull'energia degli ioni e degli atomi neutri che si formano [9,10], influenzando l'efficienza della nitrurazione.

Lo scopo della presente ricerca è stato quello di valutare gli effetti dei principali parametri di trattamento della nitrurazione a bassa temperatura (temperatura, pressione, durata), effettuata utilizzando il processo in scarica ionica, sulle caratteristiche degli strati modificati prodotti su un acciaio inossidabile austenitico di largo impiego, AISI 304L. Sono state studiate la microstruttura, le fasi presenti, la microdurezza superficiale e la resistenza a corrosione in soluzione acquosa al 5 % di NaCl dei campioni nitrurati, e sono state confrontate con quelle dei campioni non trattati.

Procedura sperimentale

Campioni prismatici (30x17x3 mm) sono stati ricavati da una barra di acciaio AISI 304L ricotto (diametro: 60 mm); la composizione chimica dell'acciaio era la seguente (% peso): C 0.019, Cr 18.32, Ni 9.10, Mn 1.12, Si 0.67. I campioni sono stati levigati con carte abrasive (SiC) e lappati con panni diamantati fino ad una granulometria di 6 μm . L'analisi diffrattometrica ha evidenziato la presenza, oltre che dell'austenite, $\gamma\text{-Fe}$ (c.f.c.), dei picchi caratteristici della ferrite, $\alpha\text{-Fe}$ (c.c.c.).

I trattamenti in scarica ionica sono stati effettuati in un impianto di laboratorio simile, nelle sue linee essenziali, a quelli industriali, descritto in precedenti pubblicazioni [11]. Prima del trattamento di nitrurazione i campioni sono stati sottoposti ad un trattamento di sputtering catodico allo scopo di rimuovere il naturale strato di passività e consentire un trattamento di nitrurazione uniforme. Il trattamento di sputtering è stato condotto ad una pressione di 1.3 mbar con un'atmosfera costituita da 80 vol. % N_2 e 20 vol. % H_2 , fino alla temperatura di 380 °C. Successivamente, la pressione e la temperatura sono stati portati fino ai valori nominali per la nitrurazione. I trattamenti di nitrurazione sono stati effettuati a temperature selezionate

tra 400 e 500 °C, con pressioni comprese nell'intervallo 2.5 – 10 mbar, per durate di tempo variabili tra 1 e 8 ore, utilizzando una miscela di gas di trattamento costituita da 80 vol. % N_2 e 20 vol. % H_2 . La tensione e la densità di corrente variavano, per trattamenti effettuati a 10 mbar, tra 175 ± 5 V e 2.2 ± 0.1 mA cm^{-2} ($T = 400$ °C), e 190 ± 5 V e 3.2 ± 0.1 mA cm^{-2} ($T = 500$ °C); per trattamenti effettuati a 430 °C, tra 175 ± 5 V e 2.6 ± 0.1 mA cm^{-2} ($p = 10$ mbar) e 260 ± 5 V e 1.4 ± 0.1 mA cm^{-2} ($p = 2.5$ mbar).

La microstruttura dei campioni trattati è stata esaminata mediante tecniche di microscopia ottica e elettronica a scansione (SEM) e microanalisi (EDS). La microstruttura dei campioni nelle sezioni trasverse è stata delineata utilizzando come attacco gliceregia acetica (3 ml HCl, 2 ml HNO_3 , 2 ml acido acetico, 1 goccia di glicerolo).

Le fasi presenti negli strati superficiali sono state identificate mediante diffrazione di raggi X (sorgente: Cu K α ; $\lambda = 1.5406$ Å) in configurazione Bragg-Brentano. Nei grafici, per ciascuno spettro di diffrazione, l'intensità è in scala quadratica.

Misure di microdurezza Knoop sono state effettuate sulla superficie (carico: 50 gf) e sulla sezione (carico: 10 gf) dei campioni.

Il comportamento a corrosione è stato studiato, per mezzo di curve di polarizzazione, ponendo a contatto i campioni con una soluzione aerata al 5 % di NaCl. La soluzione è stata preparata con acqua bidistillata e reagenti di purezza analitica; le prove sono state condotte a temperatura ambiente. Le curve di polarizzazione sono state ottenute utilizzando una cella orizzontale in Pyrex in configurazione a 3 elettrodi impiegando come riferimento un elettrodo Ag/AgCl (3.5 M KCl) e come contro elettrodo una griglia di platino. La superficie del campione esposta all'elettrolita è stata

di 1 cm^2 . Le curve di polarizzazione sono state ottenute, dopo un periodo di stabilizzazione di 24 ore, utilizzando una velocità di scansione di 0.3 mV s^{-1} . Per valutare la riproducibilità sono state eseguite tre prove per ciascun tipo di campione.

Risultati e discussione

Morfologia e microstruttura

I trattamenti di nitrurazione producono strati superficiali modificati, le caratteristiche dei quali dipendono dai parametri di trattamento e sono riassunte in Tabella 1.

T (°C)	p (mbar)	t (h)	Fasi (Phases)	d (µm)	HK _{0,05}
400	10	5	fase S	4.1 ± 0.2	368 ± 6
430	10	5	fase S, $\epsilon_{N'}$ (CrN)	9.8 ± 0.5	1350 ± 50
450	10	5	fase S, $\epsilon_{N'}$ CrN, [ϵ -M ₂₋₃ N]	16.6 ± 1.0	1419 ± 61
500	10	5	fase S, CrN, ϵ -M ₂₋₃ N, γ' -M ₄ N	45.1 ± 1.2	1451 ± 58
430	2.5	5	fase S, $\epsilon_{N'}$ CrN, [ϵ -M ₂₋₃ N]	12.1 ± 0.9	1401 ± 64
430	5	5	fase S, $\epsilon_{N'}$ CrN, [ϵ -M ₂₋₃ N]	11.4 ± 1.0	1369 ± 57
430	7	5	fase S, $\epsilon_{N'}$ (CrN)	10.5 ± 0.6	1355 ± 55
430	10	1	fase S	3.8 ± 0.3	357 ± 6
430	10	3	fase S, $\epsilon_{N'}$	7.0 ± 0.5	955 ± 30
430	10	8	fase S, $\epsilon_{N'}$ (CrN)	12.0 ± 0.9	1380 ± 58

Tab. 1 – Caratteristiche degli strati modificati (fasi presenti nello strato modificato più esterno; spessore complessivo degli strati, d; microdurezza superficiale, HK_{0,05}) di campioni di acciaio AISI 304L nitrurato come indicato. Le fasi indicate in parentesi tonde sono presenti in piccola quantità; le fasi indicate in parentesi quadre sono ipotizzate in base all'analisi microscopica. La microdurezza superficiale dell'acciaio non trattato è 262 ± 4 HK_{0,05}. / Modified layer characteristics (phases present in the outer modified layer; whole thickness of the layers, d; surface microhardness, HK_{0,05}) of AISI 304L samples nitrided as indicated. Phases in round brackets are detected in small amount; phases in brackets are hypothesized on basis of microscopy analysis. Surface microhardness of the untreated steel is 262 ± 4 HK_{0,05}.

Dopo la nitrurazione, sulla superficie di tutte le tipologie di campioni nitrurati si rendono evidenti i bordi di grano ed i geminati della fase austenitica madre. All'interno dei grani sono

inoltre osservabili bande di scorrimento, mentre alcuni bordi di grano risultano più in rilievo rispetto a quelli adiacenti o tendono a protendersi su di essi

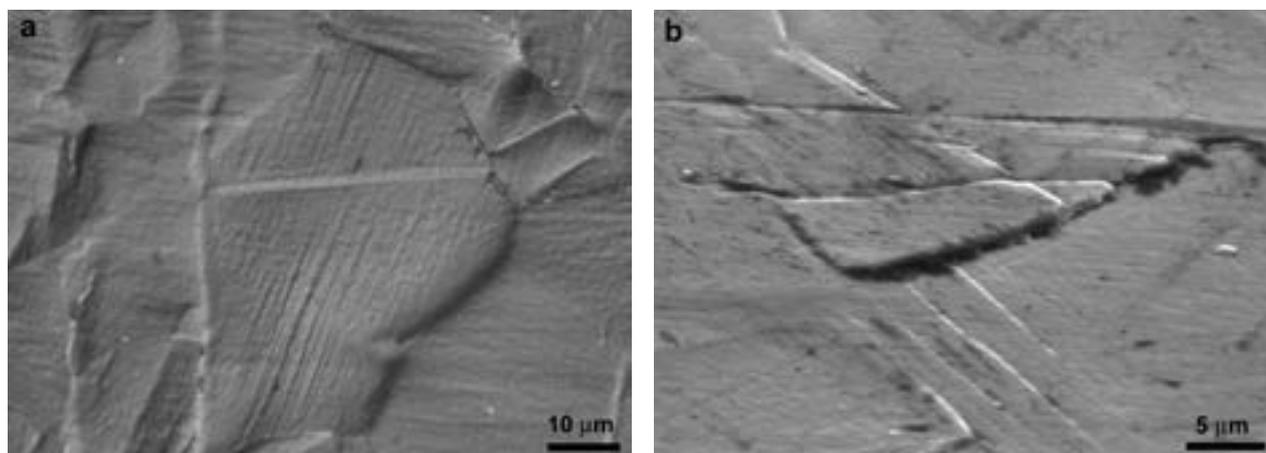


Fig. 1 – Morfologia della superficie (a) (microscopio ottico) e un suo particolare (b) (SEM) di un campione nitrurato a 430 °C, 10 mbar per 5 ore. / Surface morphology (a) (light microscopy) and a detail (b) (SEM) of a sample nitrided at 430 °C, 10 mbar for 5 h.

Tale morfologia, osservata in nostre precedenti pubblicazioni [10] e anche da altri autori [4, 12], è dovuta sia ad un fenomeno di etching da parte del plasma durante lo sputtering catodico e la successiva nitrurazione, sia a deformazioni plastiche localizzate che si verificano durante la formazione dello strato

modificato. Tale morfologia è tanto più evidente quanto più la temperatura o la durata del trattamento aumentano, o la pressione di trattamento diminuisce.

Le micrografie delle sezioni di campioni nitrurati sono mostrate in Fig. 2.

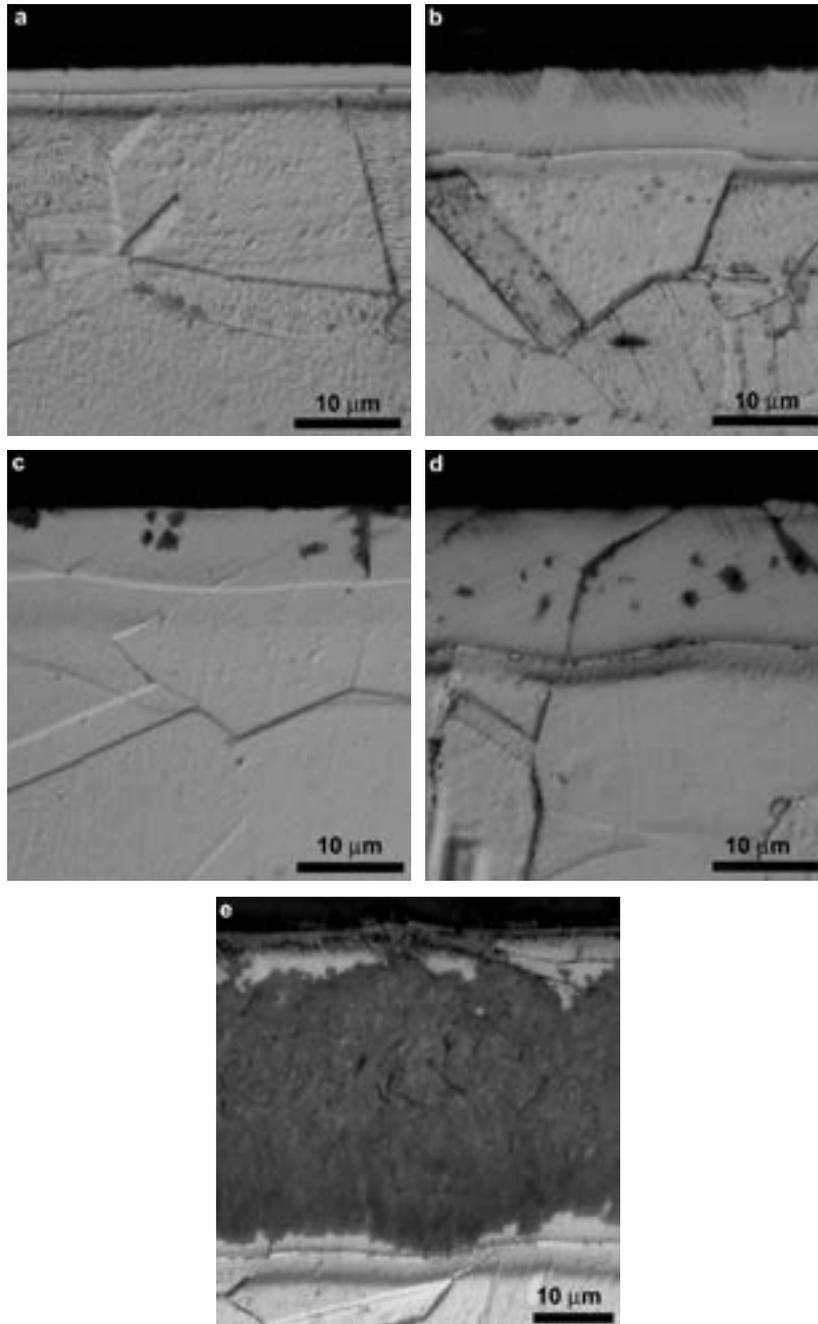


Fig. 2 – Micrografie degli strati superficiali modificati di campioni nitruati nelle seguenti condizioni: 400 °C e 10 mbar (a), 430 °C e 10 mbar (b), 430 °C e 2.5 mbar (c), 450 °C e 10 mbar (d), 500 °C e 10 mbar (e) (durata del trattamento: 5 h) /Micrographs of the modified surface layers of samples nitrided as follows: 400 °C and 10 mbar (a), 430 °C and 10 mbar (b), 430 °C and 2.5 mbar (c), 450 °C and 10 mbar (d), 500 °C and 10 mbar (e) (treatment time: 5 h).

L'analisi metallografica evidenzia una regione superficiale modificata costituita da due strati sovrapposti, separati l'uno dall'altro e dalla matrice da strette zone attaccate. Come osservato anche in nostri precedenti studi [5,10,11], negli strati modificati i bordi di grano appaiono come la

continuazione di quelli della matrice austenitica. L'analisi diffrattometrica mostra che nello strato più esterno è presente principalmente la fase S, mentre la presenza di nitruri dipende dalle condizioni di trattamento (Fig. 3, 4).

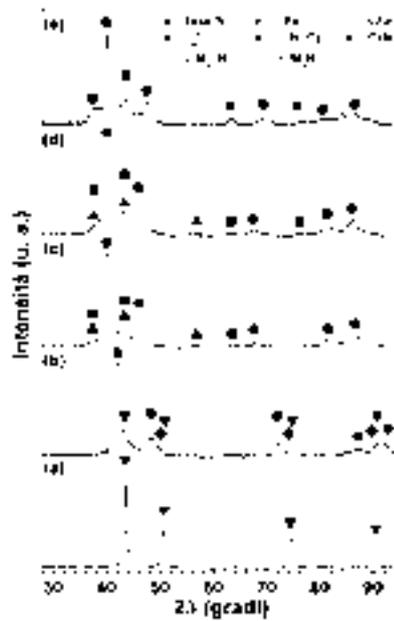


Fig. 3 – Diffratogrammi di campioni non trattati (a) e nitrurati a 400 (b), 430 (c), 450 (d) e 500 (e) °C (pressione: 10 mbar; durata: 5 h) / X-ray diffraction patterns of samples untreated (a) and nitrided at 400 (b), 430 (c), 450 (d) and 500 (e) °C (pressure: 10 mbar; time: 5 h).

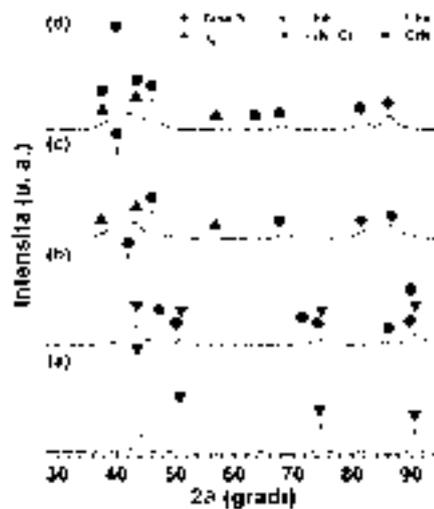


Fig. 4 – Diffratogrammi di campioni non trattati (a) e nitrurati a 430 °C per 1 (b), 3 (c) e 8 (d) h (pressione: 10 mbar) / X-ray diffraction patterns of samples untreated (a) and nitrided at 430 °C for 1 (b), 3 (c) and 8 (d) h (pressure: 10 mbar).

Lo strato più interno è costituito da una soluzione solida di atomi interstiziali (azoto, carbonio) nella struttura c.f.c. dell'austenite, $\gamma(N,C)$, che risulta espansa, ma senza raggiungere le maggiori dimensioni della fase S, come osservato precedentemente [5,11].

L'effetto della temperatura sulle caratteristiche degli strati modificati è stato valutato mantenendo costanti pressione (10 mbar) e durata (5 h) del trattamento. Quando i campioni sono nitrurati a 400 °C, gli strati risultano molto sottili (Fig. 2 a) e non sono state rilevate quantità apprezzabili di nitruri (Fig. 3 b). Nello strato più esterno dei campioni trattati a 430 °C si osservano gruppi di linee di scorrimento, che dalla superficie si estendono all'interno dello strato (Fig. 2 b). Negli spettri di diffrazione (Fig. 3 c), oltre ai picchi della fase S, sono presenti anche i picchi della soluzione solida di azoto nella martensite esagonale, ϵ_{EN} (e.c.). Tale fase, analoga alla martensite indotta da sforzi esterni [13], è legata alle deformazioni plastiche localizzate dovute alla formazione degli strati modificati, che causano zone estese di difetti di impilamento (stacking faults) nel reticolo c.f.c. Quantità molto piccole di CrN (c.f.c.) risultano presenti in forma di precipitati essenzialmente sulla superficie dei campioni, come evidenziato dall'analisi microscopica. Con il trattamento a 450 °C estese zone di nitruri sono presenti nello strato più esterno come zone fortemente attaccate, sia lungo il bordo dei grani sia all'interno dei grani stessi (Fig. 2 d). Negli spettri di diffrazione i picchi di CrN risultano ben delineati (Fig. 3 d). La presenza del nitruro $\epsilon-M_{2,3}N$ ($M = Fe, Cr, Ni, Mn$) (es.), che può formarsi in seguito alla distorsione del reticolo esagonale compatto della martensite ϵ_{EN} e a una disposizione ordinata degli atomi di azoto [14], può essere ipotizzata sulla base dell'osservazione metallografica, anche se i picchi caratteristici di una struttura ordinata non sono presenti nello spettro di diffrazione. A titolo di esempio è mostrata anche la microstruttura di un campione nitrurato a 500 °C (Fig. 2 e). Lo strato, molto spesso in confronto a quello dei campioni trattati a temperatura inferiore, risulta fortemente attaccato, indice della presenza di un'elevata quantità di nitruri che, secondo l'analisi diffrattometrica, risultano essere CrN, $\epsilon-M_{2,3}N$ e $\gamma'-M_4N$ (c.f.c.) (Fig. 3 e). Lo spessore complessivo degli strati modificati aumenta all'aumentare della temperatura di trattamento, grazie alla maggiore diffusione dell'azoto (Tabella 1). La formazione di nitruri è influenzata non solo dalla temperatura, ma anche dalla pressione di trattamento (Tabella 1). Operando a 430 °C per 5 ore si osserva che al diminuire della pressione di trattamento da 10 a 2.5 mbar si ha la formazione

di precipitati di nitruri sia al bordo dei grani che all'interno dei grani stessi (Fig. 2 b, c), e i precipitati sono tanto più numerosi quanto è più bassa la pressione. Inoltre lo spessore complessivo degli strati modificati tende ad aumentare. Tali risultati sono dovuti al fatto che, operando a pressioni più basse, aumentano il cammino libero medio dei costituenti del plasma e la tensione tra gli elettrodi, cosicché si ha un aumento dell'energia associata sia agli ioni, che producono un maggiore sputtering della superficie [9], sia agli atomi neutri, ottenendo una maggiore efficienza del processo di nitrurazione [10].

All'aumentare della durata del trattamento, per una nitrurazione effettuata a 430 °C e 10 mbar, l'analisi diffrattometrica (Fig. 4) mostra uno spostamento dei picchi della fase S verso angoli minori, indice di un aumento medio dei parametri di cella dovuto alla solubilizzazione di una quantità maggiore di azoto; inoltre la martensite ϵ_{EN} risulta rilevabile solo quando lo strato modificato è sufficientemente spesso, come nel trattamento a 3 h (Fig. 4 c). La presenza di piccole quantità di CrN è rilevabile solo per tempi più lunghi (5 e 8 h; Fig. 3 c e 4 d, rispettivamente). Lo spessore complessivo degli strati modificati aumenta con il tempo di trattamento, in accordo con le leggi della diffusione (Tabella 1).

Microdurezza

Misure di microdurezza Knoop sono state effettuate sulla superficie di campioni non trattati e nitrurati; i risultati sono mostrati in Tabella 1. Tutti i campioni nitrurati presentano una durezza superficiale che risulta essere significativamente più alta rispetto a quella dell'acciaio non trattato ($262 \pm 4 \text{ HK}_{0.05}$). All'aumentare della temperatura di trattamento si osserva un aumento della durezza, sia a causa dell'aumento dello spessore degli strati induriti sia per il fatto che a temperature superiori a 450 °C aumenta significativamente la quantità di nitruri aventi elevata durezza. Al diminuire della pressione i valori di microdurezza superficiale tendono a aumentare, a causa della precipitazione di nitruri negli strati modificati. Con l'aumento della durata di trattamento si osserva un aumento della durezza superficiale, dovuto all'aumento dello spessore degli strati induriti.

I profili di microdurezza di campioni nitrurati a diverse temperature (pressione: 10 mbar; durata: 5 h), pressioni (temperatura: 430 °C; durata: 5 h) e durate (temperatura: 430 °C; pressione: 10 mbar) sono mostrati in Fig. 5.

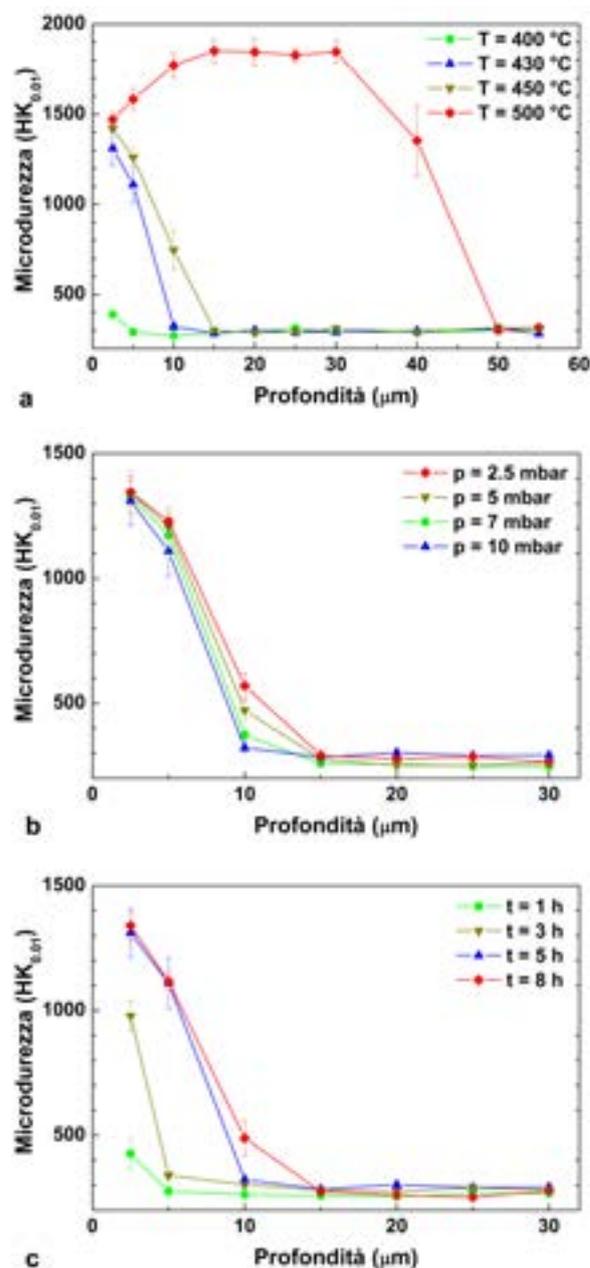


Fig. 5 – Profili di microdurezza di campioni nitrurati a diverse temperature (pressione: 10 mbar; durata: 5 h) (a), pressioni (temperatura: 430 °C; durata: 5 h) (b) e durate (temperatura: 430 °C; pressione: 10 mbar) (c) / Microhardness profiles of samples nitrided using different temperatures (pressure: 10 mbar; time: 5 h) (a), pressures (temperatures: 430 °C; time: 5 h) (b) and times (temperatures: 430 °C; pressure: 10 mbar) (c).

Tutte le tipologie di campioni trattati presentano nello strato modificato elevati valori di microdurezza che diminuiscono abbastanza rapidamente fino ai valori della matrice. Nei campioni in cui è prevalente la fase S sono misurati valori massimi nello strato di circa 1350 HK_{0.01}, imputabili a tale fase [4], mentre nei campioni in cui il contenuto di nitruri è molto elevato, come in quelli trattati a 500 °C, la presenza di queste fasi fa raggiungere valori significativamente più alti (circa 1850 HK_{0.01}). Lo spessore dello strato indurito aumenta all'aumentare della temperatura e della durata del trattamento, e al diminuire della

pressione di nitrurazione, in accordo con le osservazioni morfologiche.

Comportamento a corrosione

Le curve di polarizzazione rappresentative di campioni non trattati e nitrurati a diverse temperature (pressione: 10 mbar; durata: 5 h), pressioni (temperatura: 430 °C; durata: 5 h) e durate (temperatura: 430 °C; pressione: 10 mbar) sono mostrate in Fig. 6.

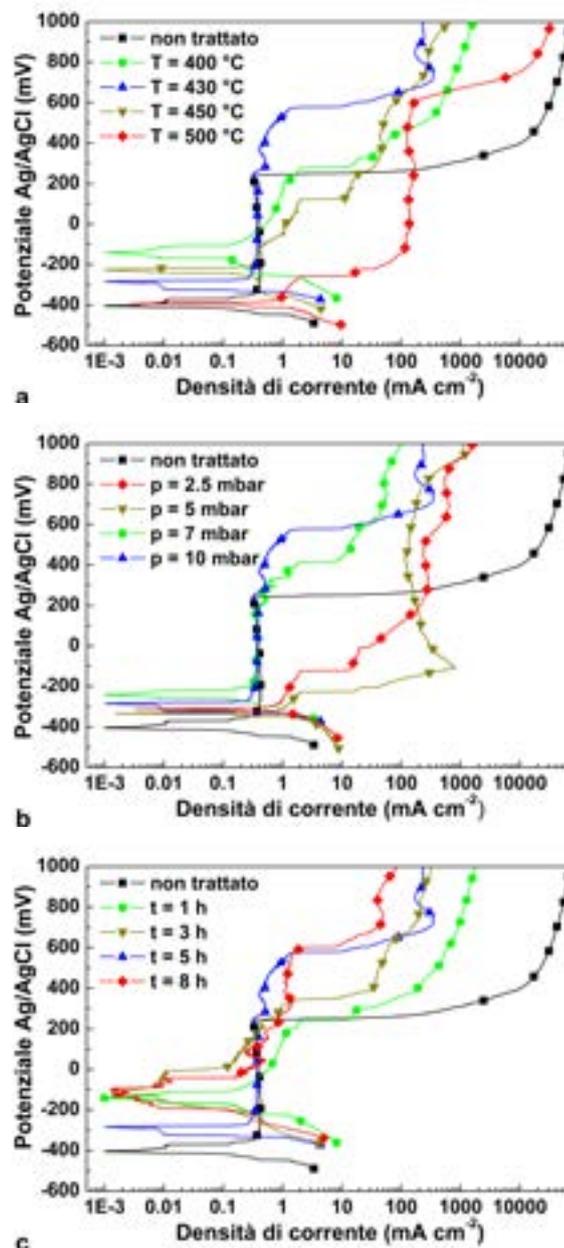


Fig. 6 – Curve di polarizzazione di campioni non trattati e nitrurati a diverse temperature (pressione: 10 mbar; durata: 5 h) (a), pressioni (temperatura: 430 °C; durata: 5 h) (b) e durate (temperatura: 430 °C; pressione: 10 mbar) (c) (soluzione: 5 % NaCl, aerata) / Polarization curves of samples untreated and nitrided using different temperatures (pressure: 10 mbar; time: 5 h) (a), pressures (temperatures: 430 °C; time: 5 h) (b) and times (temperatures: 430 °C; pressure: 10 mbar) (c) (solution: 5 % NaCl, aerated).

Per tutti i campioni l'andamento tensione-corrente di tali curve è quello caratteristico di un materiale con comportamento passivo, con una densità di corrente anodica molto bassa, che aumenta marcatamente per un valore del potenziale (E_{pit}), in corrispondenza del quale si ha l'instaurarsi di fenomeni di corrosione localizzata. Nei campioni non trattati questo andamento è ben rilevabile, e dopo il test la superficie dei campioni presenta diversi pit molto profondi e fenomeni di crevice in corrispondenza della guarnizione di teflon.

Il comportamento a corrosione dei campioni nitrurati dipende dalle condizioni di trattamento, che influenzano le caratteristiche degli strati modificati. Per tutti i campioni nitrurati si osserva un aumento del potenziale di corrosione rispetto all'acciaio AISI 304L non trattato. L'estensione della zona di passività risulta dipendere sia dallo spessore dello strato sia dalla presenza di nitruri. Valutando l'influenza della temperatura (Fig. 6 a), per i campioni nitrurati a 400 °C, che hanno uno spessore ridotto degli

strati modificati, E_{pit} è di poco superiore ($\Delta E \sim 30$ mV) rispetto al materiale non trattato ($E_{pit} = + 250$ mV (Ag/AgCl)). La superficie dei campioni presenta molti pit poco profondi. Per i campioni nitrurati a 430 °C, aventi strati modificati di spessore

maggiore e una quantità di nitruri molto bassa, il tratto di passività è significativamente più esteso con $E_{pit} = + 580$ mV (Ag/AgCl). La superficie dei campioni presenta un danneggiamento limitato, con pit poco profondi (Fig. 7 a).

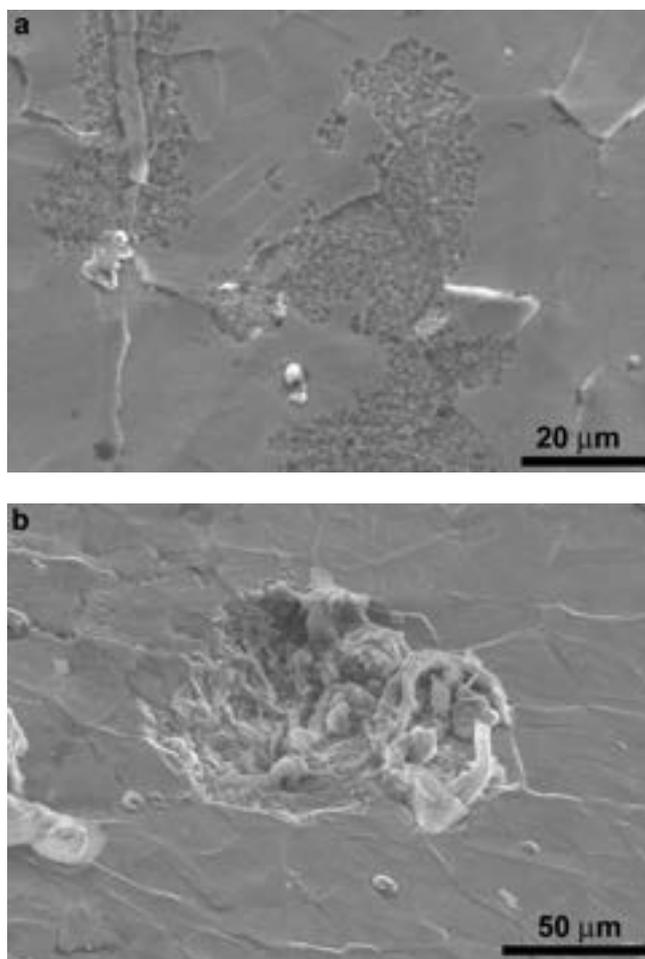


Fig. 7 – Particolari della morfologia della superficie dopo il test di corrosione di campioni nitrurati a 430 (a) e 500 (b) °C / Details of the surface morphology after corrosion test of samples nitrurated at 430 (a) and 500 (b) °C.

Quantità maggiori di nitruri causano una diminuzione di E_{pit} fino a valori inferiori a quelli del materiale non sottoposto a trattamento. Se i nitruri sono in quantità non troppo elevata, come nei campioni nitrurati a 450 °C, dopo il test la superficie presenta numerosi pit poco profondi. Quando invece la quantità di nitruri presente negli strati modificati è alta, come nei campioni nitrurati a 500 °C, il ramo di passività risulta marcatamente ridotto e le correnti anodiche tendono a raggiungere i valori caratteristici del materiale non trattato. In questo caso il danneggiamento della superficie è elevato con pit profondi (Fig. 7 b).

Per quanto riguarda l'influenza della pressione di nitrurazione sul comportamento a corrosione (Fig. 6 b), E_{pit} tende a diminuire al diminuire della pressione. Tale fatto è imputabile alla maggiore quantità di nitruri che si formano alle pressioni più

basse (2.5 – 5 mbar).

L'analisi delle curve di polarizzazione dei campioni nitrurati per durate di trattamento diverse (Fig. 6 c) evidenzia che anche lo spessore degli strati modificati ha un ruolo importante: all'aumentare della durata del trattamento si ottengono strati modificati più spessi, che consentono di avere una migliore resistenza a corrosione, con un aumento di E_{pit} fino a circa + 620 mV(Ag/AgCl) per il campione nitrurato a 8 h.

I risultati ottenuti suggeriscono che la capacità degli strati superficiali modificati, ottenuti con trattamenti di nitrurazione a bassa temperatura, di avere una resistenza a corrosione superiore al materiale non trattato dipende sia dalla presenza di nitruri che dallo spessore degli strati stessi. Piccole quantità di nitruri, come quelle rilevate nei campioni nitrurati a 430 °C a 10 mbar per 5 e 8 ore, non pregiudicano la possibilità della

fase S di incrementare in modo significativo la resistenza a corrosione in presenza di cloruri. D'altra parte, anche in assenza di nitruri, spessori troppo sottili, come quelli dei campioni nitrurati a 400 °C per 5 h o a 430 °C per 1 h, fanno sì che il valore del potenziale, per cui si ha l'instaurarsi di fenomeni di corrosione localizzata, sia confrontabile o di poco superiore rispetto a quello dell'acciaio non trattato.

Conclusioni

Trattamenti di nitrurazione a bassa temperatura, realizzati mediante il processo in scarica ionica, sono stati effettuati sull'acciaio inossidabile austenitico AISI 304L variando la temperatura (400 – 500 °C), la pressione (2.5 – 10 mbar) e la durata (1 – 8 h). La nitrurazione produce strati superficiali modificati, le caratteristiche dei quali dipendono dalle condizioni di trattamento. L'analisi microstrutturale evidenzia una struttura costituita da due strati, uno strato più esterno, più spesso, in cui è presente la fase S, e uno strato più interno, in cui è presente una soluzione solida di atomi interstiziali (azoto, carbonio) nell'austenite. La presenza di ulteriori fasi, in particolare nitruri, insieme alla fase S dipende dalle condizioni di trattamento. Deformazioni plastiche localizzate sono legate alla formazione di una soluzione solida di azoto nella martensite esagonale, ϵ_N . La precipi-

tazione di nitruri di cromo e di ferro tende ad aumentare con la temperatura e con la durata, e con il diminuire della pressione di nitrurazione. Tutti i trattamenti causano un aumento della microdurezza superficiale: lo spessore complessivo degli strati modificati induriti e la durezza superficiale aumentano con la temperatura e con la durata, e con il diminuire della pressione di trattamento. La resistenza a corrosione in una soluzione al 5 % di NaCl dei campioni nitrurati, rispetto al materiale non sottoposto a trattamento, risulta dipendere sia dallo spessore degli strati modificati che dalla quantità di nitruri presenti. Spessori troppo sottili degli strati modificati, anche costituiti dalla sola fase S, riescono a garantire solo un miglioramento limitato. La resistenza a corrosione tende invece a peggiorare quando si ha una precipitazione di nitruri relativamente elevata. D'altra parte, con spessori adeguati degli strati modificati anche piccole quantità di nitruri, come quelle presenti nei campioni nitrurati a 430 °C, 10 mbar, per 5 e 8 h, non pregiudicano la resistenza a corrosione, che risulta marcatamente più alta di quella dell'acciaio non trattato.

Ringraziamenti

Un particolare ringraziamento all'Ing. Francesco Marini, prematuramente scomparso.

BIBLIOGRAFIA

- [1] T. BELL, Surface engineering of austenitic stainless steel, *Surf. Eng.* 18 (2002) 415-422.
- [2] K.H. LO, C.H. SHEK, J.K.L. LAI, Recent developments in stainless steels, *Mater. Sci. Eng. R* 65 (2009) 39-104.
- [3] J.M. O'BRIEN, D. GOODMAN, Plasma (Ion) Nitriding, in *ASM Handbook*, vol. 4, ASM International, Materials Park, OH (USA), 1997, p. 420-424.
- [4] H. DONG, S-phase surface engineering of Fe-Cr-Co-Cr and Ni-Cr alloys, *Int. Mater. Rev.* 55 (2010) 65-98.
- [5] F. BORGIOLO, E. GALVANETTO, T. BACCI, Low temperature nitriding of AISI 300 and 200 series austenitic stainless steels, *Vacuum* 127 (2016) 51-60.
- [6] T. CZERWIEC, H. HE, S. WEBER, C. DONG, H. MICHEL, On the occurrence of dual diffusion layers during plasma-assisted nitriding of austenitic stainless steel, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 5289-5295.
- [7] T. CHRISTIANSEN, K.V. DAHL, M.A.J. SOMERS, Nitrogen diffusion and nitrogen depth profiles in expanded austenite: Experimental assessment, numerical simulation and role of stress, *Mater. Sci. Tech.* 24 (2008) 159-167.
- [8] J. BARANOWSKA, Importance of surface activation for nitrated layer formation on austenitic stainless steel, *Surf. Eng.* 26 (2010) 293-298.
- [9] C. RUSSET, S. CIUCA, E. GRIGORE, The influence of the sputtering process on the constitution of the compound layers obtained by plasma nitriding, *Surf. Coat. Technol.* 174-175 (2003) 1201-1205.
- [10] F. BORGIOLO, A. FOSSATI, E. GALVANETTO, T. BACCI, G. PRADELLI, Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment pressure, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 5505-5513.
- [11] F. BORGIOLO, A. FOSSATI, G. MATASSINI, E. GALVANETTO, T. BACCI, Low temperature glow-discharge nitriding of a low nickel austenitic stainless steel, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 3410-3417.
- [12] W. LIANG, X. XIAOLEI, X. JIUJUN, S. YAQIN, Characteristics of low pressure plasma arc source ion nitrated layer on austenitic stainless steel at low temperature, *Thin Solid Films* 391 (2001) 11-16.
- [13] M.K. LEI, Phase transformations in plasma source ion nitrated austenitic stainless steel at low temperature, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 5975-5982.
- [14] M.K. LEI, Y. HUANG, Z.L. ZHANG, In situ transformation of nitrogen-induced h.c.p. martensite in plasma source ion-nitrated austenitic stainless steel, *J. Mater. Sci. Lett.* 17 (1998) 1165-1167.

Low temperature glow-discharge nitriding of austenitic stainless steels

F. Borgioli, E. Galvanetto, T. Bacci

The nitriding conditions used for low alloy steels or tool steels cannot be employed for stainless steels, since the treatment temperatures (approx. 500 °C or higher) cause the formation of large amounts of chromium nitride, CrN. As a consequence, together with an increase of surface hardness, a marked decrease of corrosion resistance is usually observed, due to the depletion of Cr atoms from the matrix. CrN precipitation can be inhibited with the low temperature nitriding process. For austenitic stainless steels nitriding at temperatures lower than 450 °C produces modified surface layers with a double layer structure, having a thicker outer layer, in which a supersaturated solid solution of nitrogen in the expanded and distorted f.c.c. austenite lattice, known as S phase or expanded austenite, is present, and a thinner inner layer, which consists of a solid solution of interstitial atoms (nitrogen, carbon) in austenite. The S phase has a nitrogen content up to about 10 wt. %, and it shows very high hardness (up to 1500 HV) and improved corrosion resistance in chloride-ion containing solutions. Treatment temperature and time are known to influence the characteristics of the modified surface layers, in particular regarding nitride precipitation; however, also treatment pressure plays an important role, especially when the glow-discharge process is employed for nitriding.

In the present research the influence of treatment parameters (temperature, pressure, time) on the microstructural, microhardness and corrosion resistance characteristics of low temperature glow-discharge nitrided AISI 304L was studied. Prismatic samples (30x17x3 mm) were cut from an annealed bar (diameter: 60 mm) and then they were ground and polished up to 6- μ m diamond suspension. Before the nitriding treatment the samples were heated up 380 °C by means of a cathodic sputtering performed at 1.3 mbar with 80 vol. % N₂ and 20 vol. % H₂. After this step temperature and pressure were increased up to their nominal value. Nitriding treatments were carried out at temperatures chosen in the range 400 – 500 °C, at pressures in the range 2.5 – 10 mbar and for times from 1 to 8 h, using a gas mixture of 80 vol. % N₂ and 20 vol. % H₂.

The characteristics of the modified surface layers depend on treatment conditions. The surface of the nitrided samples has an etched appearance, delineating the austenitic microstructure with the characteristic twins; moreover, shear lines are observable within the grains and reliefs are present at grain boundaries (Fig. 1). These features are due to both the sputtering and nitriding processes and local plastic deformations caused by the formation of the modified surface layers, and they are more noticeable as the treatment temperature and time are higher, or the pressure is lower. The modified surface layers have a double layer microstructure (Fig. 2), consisting of a thicker outer layer, in which the S phase is detected, and a thinner inner layer, in which a solid solution of interstitial atoms (nitrogen, carbon) in f.c.c. austenite lattice, $\gamma(N,C)$, is present. In the outer layer, the presence of further phases together with S phase depends on treatment conditions (Figs. 3, 4; Table 1). Local plastic deformations cause the formation of a solid solution of nitrogen in h.c.p. martensite, ϵ_{NW} . Precipitation of chromium, CrN (c.f.c.), and iron-based, $\epsilon-M_{2,3}N$ (hex.), $\gamma'-M_4N$ (c.f.c.) (M = Fe, Cr, Ni, Mn), nitrides tends to increase as the treatment temperature and time are higher, or the pressure is lower. The thickness of the modified layers as a whole tends to increase as the treatment temperature and time increase, due to larger nitrogen diffusion, or the pressure decreases, since at lower pressures higher discharge voltage and mean free path occur, and they cause the increase of ion and fast neutral energy and thus a more efficient nitriding process (Table 1). All nitrided sample types have higher surface microhardness in comparison with the untreated steel, and the hardness values tend to increase as the modified layers are thicker and the amount of nitride precipitates is larger (Table 1). In the modified layers microhardness values are very high, and then they steeply decrease to matrix values (Fig. 5). The thickness of the hardened layers is in accordance with morphology observations.

Corrosion behaviour of untreated and nitrided samples, tested in a 5 % NaCl aerated solution using the potentiodynamic method, is typical of passive materials subjected to localized corrosion when potential value is higher than a threshold (E_{pit}) (Fig. 6). All the nitrided sample types have corrosion potential values higher than that of untreated AISI 304L, but the passive potential range and surface damage depend on the thickness of the modified surface layers and the amount of nitride precipitates, which are influenced by treatment conditions (Fig. 7). Thin modified surface layers, as those obtained when nitriding is performed at 400 °C for 5 h or at 430 °C for 1 h, do not allow a marked increase of E_{pit} in comparison with that of the untreated steel. Large nitride amounts, as those observed when the treatment temperature is 450 °C or higher, or the pressure is 5 mbar or lower, cause a decrease of corrosion resistance. On the other hand, modified surface layers, which have an adequate thickness and a fairly small amount of nitride precipitates, as those of samples nitrided at 430 °C, 10 mbar for 5 and 8 h, allow to significantly increase the corrosion resistance in comparison with that of untreated AISI 304L.

KEYWORDS: AUSTENITIC STAINLESS STEEL – NITRIDING – GLOW-DISCHARGE PROCESS – S PHASE – CORROSION RESISTANCE