Trattamenti di post-ossidazione in scarica ionica dell'acciaio AISI H13

F. Borgioli, A. Fossati, E. Galvanetto, G. Pradelli

La resistenza a corrosione di componenti in acciaio può essere migliorata mediante trattamenti di post-ossidazione. Il processo in scarica ionica sembra essere particolarmente adatto allo scopo, dal momento che consente di effettuare in successione i trattamenti di nitrurazione e di post-ossidazione cambiando semplicemente la miscela di gas e i parametri di trattamento. Nel presente lavoro vengono descritti alcuni risultati relativi all'utilizzo di aria come atmosfera ossidante del trattamento di post-ossidazione. A tale scopo sono state esaminate le modificazioni delle caratteristiche microstrutturali, meccaniche e di resistenza a corrosione prodotte, su campioni di acciaio da utensili AISI H13 (UNI X40CrMoV5 1 1 KU), in seguito a trattamenti di nitrurazione e post-ossidazione in scarica ionica; i risultati ottenuti sono stati paragonati con quelli relativi a campioni non trattati e a campioni sottoposti a semplice nitrurazione. I trattamenti di nitrurazione sono stati effettuati a 500 °C per 5 ore, e quelli di post-ossidazione a 350 o a 500 °C per 1 ora. Sia i campioni nitrurati che quelli nitrurati e post-ossidati presentano strati superficiali modificati, costituiti da uno strato di composizione, più esterno, e da uno strato di diffusione, più interno; nei campioni nitrurati e post-ossidati lo strato di composizione è costituito da uno strato di ossidi di ferro al di sopra dello strato di nitruri. In tutte le tipologie di trattamento gli strati modificati presentano valori di durezza elevati (fino a ~ 1300 $HK_{0.025}$) e i profili di microdurezza non appaiono risentire in modo marcato della post-ossidazione. Prove di corrosione hanno mostrato che il trattamento di nitrurazione e post-ossidazione a 350 °C è in grado di migliorare la resistenza a corrosione dell'acciaio AISI H13 non trattato o solo nitrurato.

Parole chiave: acciaio, corrosione, trattamenti superficiali, caratterizzazione materiali

INTRODUZIONE

Il trattamento di nitrurazione in scarica ionica è oggi largamente usato per aumentare la resistenza ad usura, a fatica e a corrosione di componenti in acciaio [1-3].
Questo trattamento consente di produrre uno strato superficiale modificato, costituito da uno strato di composizione (coltre bianca), più esterno, in cui sono presenti nitruri di ferro, γ'-Fe_4N e ε-$Fe_{2-3}N$, e nitruri degli elementi di lega, e da uno strato di diffusione, più interno, che consiste in una fine dispersione di nitruri nella matrice in cui è solubilizzato azoto. Secondo quanto è riportato in letteratura, le caratteristiche di questi strati, come il loro spessore e le fasi costituenti, possono essere facilmente variate cambiando le condizioni di trattamento [1,4-6]. Ad esempio, mentre per concentrazioni di azoto nell'atmosfera di trattamento superiori al 30 $\%_{vol}$ si ottiene uno strato di composizione in cui sono presenti entrambi i nitruri di ferro, γ' e ε, utilizzando tenori di azoto relativamente bassi (15 - 30 $\%_{vol}$) è possibile produrre uno strato di composizione costituito dal solo nitruro γ'-Fe_4N, che risulta più tenace e presenta migliori proprietà di resistenza ad usura e a fatica in condizioni di carico severe. Uno strato di composizione costituito soltanto dalla fase ε può essere ottenuto aggiungendo piccole quantità di CH_4 (di solito 1 - 3 $\%_{vol}$) alla miscela di gas di trattamento; lo strato così prodotto aumenta le proprietà anti-grippaggio ed è adatto per applicazioni relativamente prive di carichi impulsivi o di elevati sforzi localizzati [1,6].
La resistenza a corrosione di componenti di acciaio nitrurati può essere ulteriormente migliorata effettuando un trattamento di ossidazione successivamente a quello di nitrurazione [6-11]. Utilizzando vari processi termochimici, quali l'ossidazione in bagno di sali, in vapore, in atmosfera gassosa o in scarica ionica, è possibile ottenere al di sopra dello strato nitrurato un sottile strato di ossido, solitamente di spessore compreso tra ~ 0.2 e ~ 2 μm. In particolare, il trattamento in scarica ionica sembra essere la tecnica più promettente, poiché consente di effettuare in successione i trattamenti di nitrurazione e di ossidazione semplicemente cambiando la miscela di gas, la temperatura e la durata del trattamento. Come riportato in letteratura, l'ossidazione in scarica ionica è effettuata di solito a temperature di circa 500 °C utilizzando miscele di gas contenenti ossigeno o aria insieme a argon o idrogeno, allo scopo di produrre uno strato di magnetite, Fe_3O_4 [9-11].
Nella presente ricerca è stata studiata la possibilità di utilizzare sola aria come atmosfera del trattamento di post-ossidazione in scarica ionica. A tale scopo sono state esaminate le caratteristiche microstrutturali, meccaniche e di resistenza a corrosione degli strati superficiali modificati di campioni di acciaio da utensili AISI H13 (UNI X40CrMoV5 1 1 KU) sottoposti a trattamento di nitrurazione e post-ossidazione, e sono state confrontate con quelle di campioni non trattati e di campioni sottoposti a sola nitrurazione.

F. Borgioli, A. Fossati, E. Galvanetto, G. Pradelli
Dip. di Ingegneria Civile, Università di Firenze, via S. Marta 3, 50139 Firenze

PROCEDURA SPERIMENTALE

Campioni (27x14.5x2.5 mm) di acciaio AISI H13 (UNI X40CrMoV5 1 1 KU) normalizzato sono stati ricavati mediante taglio da una barra (ϕ = 50 mm), lucidati con carte abrasive e paste diamantate fino alla granulometria 6 μm; dopo la lucidatura i campioni sono stati puliti con etanolo in un bagno a ultrasuoni. La composizione chimica dell'acciaio è riportata in Tabella 1.
I trattamenti in scarica ionica sono stati effettuati utilizzando

C	Si	Mn	Cr	Mo	V
0.39	1.10	0.38	5.12	1.37	0.98

Tabella 1 – Composizione chimica (% peso) dell'acciaio AISI H13.

Table 1 – Chemical composition (wt %) of the AISI H13 steel.

un impianto di laboratorio simile, nelle sue linee essenziali, a quelli industriali, descritto in precedenti pubblicazioni [12]. I trattamenti di nitrurazione sono stati condotti a 500 °C, per 5 ore, alla pressione di 10 mbar, utilizzando una miscela di gas di trattamento costituita da 80 $\%_{vol}$ N_2 e 20 $\%_{vol}$ H_2. I trattamenti di post-ossidazione sono stati effettuati successivamente al processo di nitrurazione, introducendo l'atmosfera ossidante, costituita da semplice aria, dopo aver evacuato la camera di trattamento dall'atmosfera nitrurante. I trattamenti di post-ossidazione sono stati condotti a due diverse temperature, 350 e 500 °C, per 1 ora, a 10 mbar.
La microstruttura dei campioni trattati è stata esaminata mediante tecniche di microscopia ottica e elettronica a scansione (SEM) e microanalisi (EDS). Le fasi presenti negli strati superficiali sono state identificate mediante diffrazione di raggi X (sorgente: Cu Kα; λ= 1.5406 Å). Gli spettri di diffrazione sono stati acquisiti in configurazione Bragg-Brentano e sono stati analizzati per mezzo di un programma di fitting che utilizza il metodo di Rietveld [13]. Misure e profili di microdurezza Knoop (carico: 25 e 100 gf) sono state effettuate sulla superficie e sulla sezione dei campioni.
Il comportamento a corrosione è stato studiato per mezzo di curve di polarizzazione in una soluzione di NaCl al 5 % aerata. 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 in Pyrex in configurazione a 3 elettrodi impiegando come riferimento un elettrodo Ag/AgCl e come controelettrodo una griglia di platino. La superficie del campione esposta all'elettrolita è stata di 1 cm^2. Le curve di polarizzazione sono state ricavate utilizzando una velocità di scansione di 1 mV s^{-1} e dopo un periodo di stabilizzazione di 5400 s. Per valutare la riproducibilità sono state eseguite tre prove per ciascun tipo di campione.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Morfologia e microstruttura

I trattamenti in scarica ionica producono strati superficiali modificati, costituiti da uno strato di composizione, più esterno, e da uno strato di diffusione, più interno. In Fig. 1 e 2 sono mostrate, a titolo di esempio, le microstrutture di un campione nitrurato e di uno nitrurato e post-ossidato a 500 °C, rispettivamente.
A seguito di analisi diffrattometrica, lo strato di composizione dei campioni nitrurati è risultato essere costituito da nitruri di ferro, ε-$Fe_{2-3}N$ (esag.) e γ'-Fe_4N (c.f.c.), e da piccole quantità di nitruro di cromo, CrN (c.f.c.) (Fig. 3). Dall'analisi metallografica sulle sezioni dei campioni lo spessore dello strato risulta mediamente 9 μm.
Con la successiva post-ossidazione si ottiene in superficie uno strato continuo di ossido che ha un'interfaccia netta rispetto allo strato di nitruri sottostante (Fig. 4); questa morfologia è stata osservata anche da altri autori [6,11]. I diffrattogrammi relativi a campioni nitrurati e post-ossidati a 350 e 500 °C sono mostrati in Fig. 5. Lo strato di ossido consiste di ossidi di ferro, Fe_3O_4 (magnetite; cubica) e Fe_2O_3 (ematite; romb.); la quantità relativa di questi ossidi dipende dalla temperatura di post-ossidazione. Effettuando il trattamento di post-ossidazione a 350 °C si ottiene un sottile strato di ossido (< 0.5 μm); l'analisi diffrattometrica ha mostrato che in questo strato è presente essenzialmente magnetite con piccole quantità di ematite. Con un trattamento di post-ossidazione effettuato a 500 °C, invece, lo strato di ossido risulta più spesso (~ 1.7 μm) e consiste essenzialmente di ematite e piccole quantità di magnetite. L'analisi metallografica ha

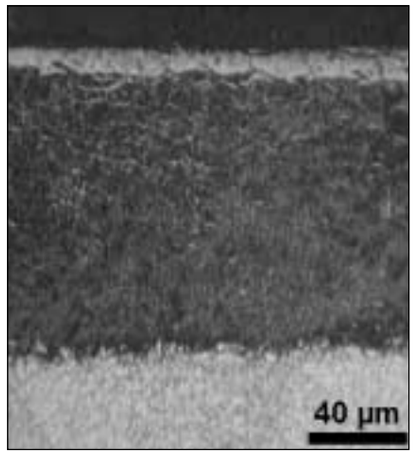

Fig. 1 – Micrografia degli strati superficiali modificati di un campione di acciaio AISI H13 nitrurato.

Fig. 1 – Micrograph of the modified surface layers of a nitrided AISI H13 steel sample.

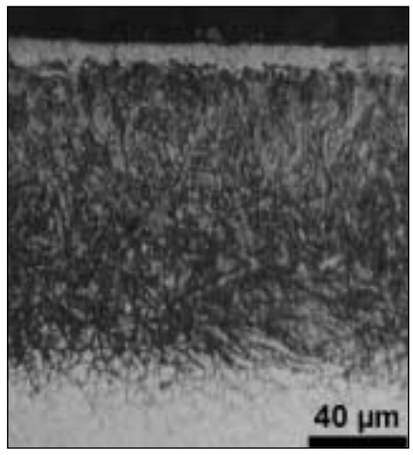

Fig. 2 – Micrografia degli strati superficiali modificati di un campione di acciaio AISI H13 nitrurato e post-ossidato a 500 °C.

Fig. 2 – Micrograph of the modified surface layers of a nitrided + 500-°C post-oxidised AISI H13 steel sample.

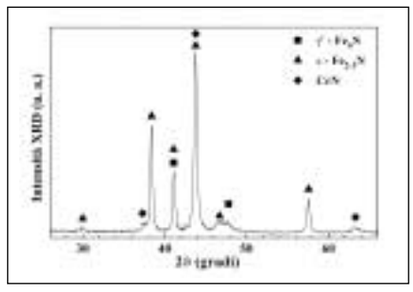

Fig. 3 – Diffrattogramma di un campione di acciaio AISI H13 nitrurato.

Fig. 3 – X-ray diffraction pattern of a nitrided AISI H13 steel sample.

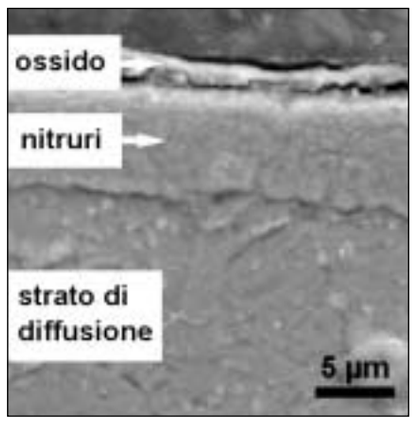

Fig. 4 – Micrografia SEM degli strati superficiali modificati di un campione di acciaio AISI H13 nitrurato e post-ossidato a 500 °C.

Fig. 4 – SEM micrograph of the modified surface layers of a nitrided + 500-°C post-oxidised AISI H13 sample.

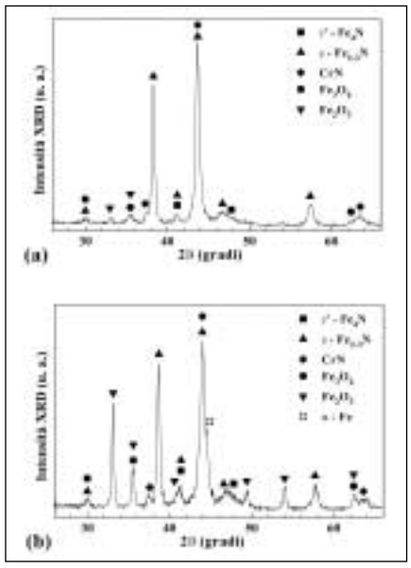

Fig. 5 – Diffrattogrammi di campioni di acciaio AISI H13 nitrurati e post-ossidati a 350 (a) e 500 (b) °C.

Fig. 5 – X-ray diffraction patterns of nitrided + 350-°C post-oxidised (a) and nitrided + 500-°C post-oxidised (b) AISI H13 steel samples.

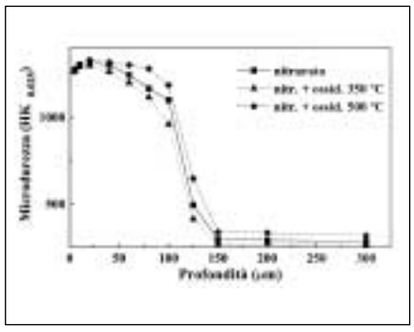

Fig. 6 – Profili di microdurezza Knoop di campioni di acciaio AISI H13 nitrurati e nitrurati e post-ossidati.

Fig. 6 – Knoop microhardness profiles of nitrided and nitrided + post-oxidised AISI H13 samples.

Tipo di trattamento	$HK_{0.1}$
Nitrurazione	1093 ± 30
Nitrurazione + post-ossidazione a 350 °C	1000 ± 54
Nitrurazione + post-ossidazione a 500 °C	767 ± 44

Tabella 2 - Valori di microdurezza superficiale di campioni nitrurati e nitrurati e post-ossidati.

Table 2 - Surface microhardness values of nitrided and nitrided + post-oxidised samples.

mostrato che lo spessore dello strato di nitruri sottostante non risulta influenzato dalla post-ossidazione a 350 °C, mentre tende a decrescere quando la post-ossidazione è effettuata a 500 °C. La diminuzione di spessore dello strato di nitruri nei campioni post-ossidati a 500 °C è presumibilmente legata all'elevata diffusività dell'azoto a questa temperatura [14]. Infatti, secondo quanto riportato in letteratura [15,16], lo strato di ossido si accresce a spese di quello di nitruri e, durante questo processo, si ha un rilascio di atomi di azoto che possono diffondere sia verso l'esterno che verso l'interno. Si può ipotizzare che, a 500°C, l'elevata velocità di diffusione [14] faccia sì che il flusso di atomi dall'interfaccia ossido-strato di nitruri verso l'interno sia inferiore a quello che si ha dall'interfaccia tra lo strato di nitruri e il substrato, cosicché gli atomi che diffondono nella matrice non siano completamente rimpiazzati e la trasformazione del nitruro γ'→ γ' + (α-Fe, N), indotta dalla diffusione, diventi rilevante.

Nello strato di diffusione di tutte le tipologie di campioni trattati si osserva una fine dispersione di nitruri precipitati nella matrice ferritica in cui è solubilizzato azoto; lo strato, così come evidenziato dall'attacco chimico (nital) risulta omogeneo in tutti i campioni trattati. Lo spessore dello strato di diffusione appare essere influenzato dalla post-ossidazione solo quando questa è effettuata a temperature più alte. Infatti, nei campioni nitrurati e nitrurati e post-ossidati a 350 °C gli strati di diffusione hanno spessori paragonabili, di circa 115 μm, mentre quando la post-ossidazione è effettuata a 500 °C si osserva un lieve aumento dello spessore fino a ~ 125 μm, in accordo con una maggiore diffusività dell'azoto a temperature più alte.

Misure di microdurezza

Misure di microdurezza Knoop sono state effettuate sugli strati modificati e sulla matrice dei campioni trattati. I profili di microdurezza di campioni nitrurati e nitrurati e post-ossidati sono mostrati in Fig. 6. Tutte le tipologie di campioni presentano strati modificati con valori di durezza elevati (fino a ~ 1300 $HK_{0.025}$). Il profilo di durezza dei campioni post-ossidati a 350 °C risulta paragonabile a quello dei campioni solo nitrurati e lo spessore efficace dello strato indurito è di circa 120 μm, mentre per ciò che riguarda i campioni post-ossidati a 500 °C si osserva un lieve aumento dello spessore dello strato indurito fino a ~ 130 μm, in accordo con le osservazioni morfologiche.

Misure di microdurezza superficiale sono state inoltre effettuate sulla superficie di tutte le tipologie di campioni trattati; i risultati sono riportati in Tabella 2. Nei campioni nitrurati e post-ossidati si osserva una diminuzione dei valori di durezza superficiale, a causa della durezza relativamente bassa degli ossidi di ferro. Questa diminuzione di durezza risulta più elevata per i campioni post-ossidati a 500 °C, che hanno uno strato di ossido superficiale di spessore maggiore, ed è più contenuta per i campioni post-ossidati a 350 °C, a causa del piccolo spessore dello strato di ossido.

Comportamento a corrosione

Le curve di polarizzazione rappresentative di campioni non trattati, nitrurati e nitrurati e post-ossidati sono mostrate in Fig. 7.

I campioni non trattati presentano un comportamento attivo evidenziando un basso potenziale di corrosione (circa -630 mV Ag/AgCl) e a potenziali più alti mostrano valori di correnti anodiche, limitati soltanto da fenomeni di polarizzazione di concentrazione, dell'ordine di 10^5 μA cm^{-2}. L'indagine morfologica successiva alle prove ha evidenziato una tipologia di corrosione generalizzata e uniforme.

Sia il trattamento di nitrurazione che quelli di nitrurazione e post-ossidazione sono in grado di migliorare la resistenza a corrosione dell'acciaio AISI H13 nella soluzione utilizzata. Tutte le tipologie di campioni trattati mostrano una maggio-

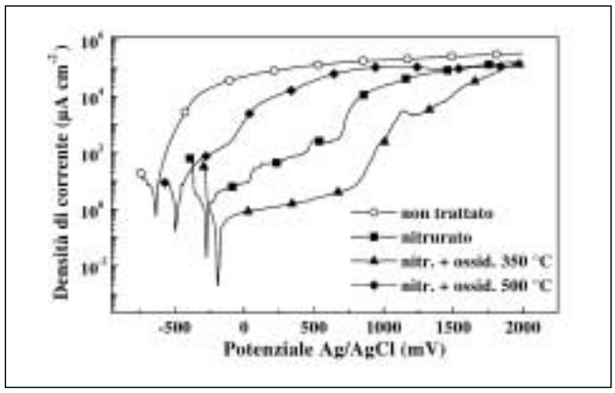

Fig. 7 – Curve di polarizzazione di campioni di acciaio AISI H13 non trattati, nitrurati e nitrurati e post-ossidati (soluzione di prova: 5 % NaCl, aerata).

Fig. 7 – Polarisation curves of untreated, nitrided and nitrided + post-oxidised AISI H13 steel samples (test solution: 5 % NaCl, aerated).

re resistenza alla corrosione generalizzata rispetto ai campioni non trattati, anche se si osserva una modificazione della morfologia di corrosione, che diventa localizzata (pitting). I campioni nitrurati presentano un potenziale di corrosione più alto (circa -270 mV (Ag/AgCl)) e valori di correnti anodiche più bassi dei campioni non trattati. Dopo le prove di corrosione la superficie dei campioni mostra la presenza di numerosi e profondi pit.
I campioni post-ossidati a 500 °C presentano un potenziale di corrosione più basso (circa -490 mV (Ag/AgCl)) e valori delle correnti anodiche maggiori di quelli dei campioni solo nitrurati. Inoltre, le curve di polarizzazione di questa tipologia di campioni non presentano un valore del potenziale di pitting ben definito. Dopo la polarizzazione i campioni presentano molti pit distribuiti in modo omogeneo sulla superficie. La densità di pit è maggiore di quella osservata sui campioni solo nitrurati, ma i pit sono meno profondi. L'elevata densità di pit formatisi durante le prove di corrosione può essere dovuta ad un numero molto alto di siti in cui si la nucleazione e crescita dei pit è favorita. Il comportamento a corrosione qui osservato può essere dovuto allo spesso strato superficiale di ossido, costituito essenzialmente da ematite. Infatti, come riportato in letteratura, l'ematite, cresciuta durante l'ossidazione, tende a essere porosa, con un'aderenza al substrato relativamente bassa e quindi non molto protettiva per il substrato stesso [17,18].
I campioni nitrurati e post-ossidati a 350 °C mostrano un comportamento passivo quasi perfetto con potenziali di corrosione di circa -180 mV (Ag/AgCl) e valori delle correnti anodiche dell'ordine di 1 ÷ 3 $\mu A\ cm^{-2}$. In corrispondenza degli stessi potenziali di polarizzazione, fino a circa +850 mV (Ag/AgCl), le densità di corrente presentano una riduzione significativa (fino a circa due ordini di grandezza) rispetto ai campioni solo nitrurati; al di sopra di tale potenziale i valori di corrente aumentano sensibilmente. Dopo le prove di corrosione i campioni mostrano la presenza di pit in numero inferiore e di profondità minore rispetto a tutti gli altri campioni trattati, indice di un numero inferiore di siti in cui si ha la nucleazione e crescita dei pit. Questo comportamento è presumibilmente dovuto al sottile strato di ossido superficiale costituito essenzialmente da magnetite, che risulta essere molto protettivo, così come osservato anche da altri autori [6,7]. Il trattamento di nitrurazione e post-ossidazione a 350 °C risulta dunque essere particolarmente efficace nel migliorare la resistenza a corrosione dell'acciaio da utensili AISI H13 rispetto al trattamento di sola nitrurazione. Occorre inoltre sottolineare il fatto che i valori del potenziale di corrosione e delle correnti anodiche di questa tipologia di campioni sono paragonabili ai dati presenti in letteratura, relativi a campioni post-ossidati in atmosfere con concentrazioni di ossigeno inferiori e a temperature paragonabili o più basse [6,7,10].

CONCLUSIONI

I trattamenti di nitrurazione e post-ossidazione in scarica ionica producono, su campioni di acciaio da utensili AISI H13, strati superficiali modificati, costituiti da uno strato di composizione, più esterno, e da uno strato di diffusione, più interno. Con la post-ossidazione, effettuata successivamente alla nitrurazione a 350 °C o a 500 °C, per 1 ora, utilizzando aria come atmosfera di trattamento, si ottiene uno strato di composizione costituito da uno strato superficiale di ossidi al di sopra dello strato di nitruri. Quando la post-ossidazione è effettuata a 350 °C lo strato di ossidi è sottile (< 0.5 μm) e costituito essenzialmente da magnetite, mentre quando la post-ossidazione è condotta a 500 °C lo strato è più spesso (~ 1.7 μm) ed è costituito essenzialmente da ematite. Nello strato sottostante sono presenti nitruri di ferro (γ'-Fe_4N e ε-$Fe_{2-3}N$) e di cromo (CrN). Lo strato di diffusione consiste di nitruri precipitati uniformemente nella matrice ferritica in cui è solubilizzato azoto. In seguito a una post-ossidazione a 350 °C lo strato di diffusione ha uno spessore di circa 115 μm ed è paragonabile a quello prodotto con la sola nitrurazione; quando la post-ossidazione è effettuata a 500°C si osserva un lieve aumento dello strato (~ 125 μm), dovuto alla maggiore diffusività dell'azoto a temperature più elevate.
In tutte le tipologie di campioni trattati si osservano, negli strati superficiali modificati, elevati valori di microdurezza (fino a ~ 1300 $HK_{0.025}$), che decrescono fino ai valori della matrice (~ 300 $HK_{0.025}$). I profili di microdurezza dei campioni post-ossidati a 350 °C risultano paragonabili a quelli dei campioni solo nitrurati (spessore efficace: ~ 120 μm), mentre nei campioni post-ossidati a 500 °C lo spessore efficace appare più elevato (~ 130 μm), in accordo con le osservazioni morfologiche. Inoltre i trattamenti di post-ossidazione riducono la microdurezza superficiale rispetto alla nitrurazione, e questo effetto è tanto più marcato quanto più spesso è lo strato di ossido, ovvero quanto più alta è la temperatura di post-ossidazione.
Le prove di corrosione, effettuate in una soluzione acquosa di NaCl al 5 %, hanno mostrato che sia la sola nitrurazione che i trattamenti di nitrurazione e post-ossidazione sono in grado di migliorare la resistenza a corrosione dell'acciaio AISI H13 non trattato: i campioni trattati sono più resistenti alla corrosione generalizzata ma sono soggetti a pitting. Rispetto ai campioni nitrurati, quelli post-ossidati presentano una maggiore nobiltà pratica e valori di correnti anodiche più bassi solo se il trattamento di post-ossidazione è effettuato a 350°C. I campioni post-ossidati a 350 °C presentano un comportamento passivo quasi perfetto con un potenziale di corrosione di circa -180 mV (Ag/AgCl) e valori delle correnti anodiche dell'ordine di 1 ÷ 3 $\mu A\ cm^{-2}$; inoltre dopo le prove di corrosione in questi campioni la densità di pit è inferiore e i pit sono meno profondi rispetto alle altre tipologie di campioni. Questo comportamento può essere dovuto al sottile strato di magnetite altamente protettivo formato durante il trattamento di post-ossidazione. Il trattamento di post-ossidazione effettuato a 350 °C per 1 ora consente dunque di avere un effettivo miglioramento della resistenza a corrosione nella soluzione di prova non solo rispetto ai campioni non trattati ma anche rispetto a quelli solo nitrurati.

BIBLIOGRAFIA

[1] J. M. O'Brien, D. Goodman, "Plasma (Ion) Nitriding", in ASM Handbook, vol. 4, ASM International, Materials Park, OH (USA), 1997, p. 420-424.
[2] M. Uma Devi, T. K. Chakraborty, O. N. Mohanty, "Wear Behaviour of plasma nitrided tool steels", Surf. Coat. Technol. 116-119 (1999) 212-221.
[3] C. K. Lee, H. C. Shih, "The abrasive corrosion behavior of plasma nitrided alloy steels in chloride environments", J. Mater. Sci. 35 (2000) 2361-2369.
[4] C. Alves Jr., J. A. Rodrigues, A. E. Martinelli, "The effect of pulse width on the microstructure of d.c.-plasma nitrided layers", Surf. Coat. Technol. 122 (1999) 112-117.
[5] M. Berg, C.V. Budtz-Jørgensen, H. Reitz, K. O Schweitz, J. Chevallier, P. Kringøj, J. Bøttiger, "On plasma nitriding of steels", Surf. Coat. Technol. 124 (2000) 25-31.
[6] T. Bell, Y. Sun, A. Suhadi, "Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburising", Vacuum 59 (2000) 14-23.
[7] S. Detourbe, C. Leroy, A. Viola, H. Michel, M. Gantois, Y. Pourprix, H. Mazille, J. P. Millet, "Plasma nitriding and oxidizing to improve corrosion resistance of

mechanical components", Proceedings of the International Seminar "Plasma Heat Treatment: Science and Technology", 21-23 Sept. 1987, Senlis (France), 1987, pp. 211-225.
[8] U. Huchel, S. Bramers, J. Crummenauer, S. Dessler, S. Kinkel, "Single cycle, combination layers with plasma assistance", Surf. Coat. Technol. 76-77 (1995) 211-217.
[9] S. Hoppe, "Fundamentals and applications of the combination of plasma nitrocarburizing and oxidizing", Surf. Coat. Technol. 98 (1998) 1199-1204.
[10] T. Wierzchon, I. Ulbin-Pokorska, K. Sikorski, J. Trojanowski, "Properties of multicomponent surface layers produced on steels by modified plasma nitriding processes", Vacuum 53 (1999) 473-479.
[11] J. M. Hong, Y. R. Cho, D. J. Kim, J. M. Baek, K. H. Lee, "Plasma post-oxidation process for nitrocarburized layer", Surf. Coat. Technol. 131 (2000) 548-552.
[12] T. Bacci, F. Borgioli, E. Galvanetto, G. Pradelli, "Glow-discharge nitriding of sintered stainless steels", Surf. Coat. Technol. 139 (2001) 251-256.
[13] L. Lutterotti, R. Ceccato, R. Dal Maschio, E. Pagani, "Quantitative analysis of silicate glass in ceramic materials by the Rietveld method", Mater. Sci. Forum. 278-281 (1998) 87-92.
[14] T. Belmonte, M. Gouné, H. Michel, "Numerical modelling of interstitial diffusion in binary systems. Application to iron nitriding", Mater. Sci. Eng A A302 (2001) 246-257.
[15] P. C. J. Graat, M. A. J. Somers, E. J. Mittemeijer, "The initial oxidation of ε-Fe_2N_{1-x}: an XPS investigation", Appl. Surf. Sci. 136 (1998) 238–259.
[16] P. C. J. Graat, M. A. J. Somers, E. J. Mittemeijer, "The initial oxidation of ε-Fe_2N_{1-x}: growth kinetics", Thin Solid Films 353 (1999) 72-78.
[17] J. J. Senkevich, D. A. Jones, I. Chatterjee, "Measuring the growth of oxide films on low carbon steel at 500°C by impedance spectroscopy", Corros. Sci. 42 (2000) 201-210.
[18] J. Rezek, I.E. Klein, J. Yahalom, "Structure and corrosion resistance of oxides grown on maraging steel in steam at elevated temperatures", Appl. Surf. Sci. 108 (1997) 159-165.

A B S T R A C T

GLOW-DISCHARGE POST-OXIDISING TREATMENTS OF AISI H13 STEEL

KEY WORDS:
steel, corrosion, surface treatments, materials characterisation

The corrosion resistance of nitrided steel components can be improved by post-oxidising treatments. The glow-discharge process appears particularly suitable, since it allows to perform the post-oxidising treatment subsequently after the nitriding treatment, simply varying the treatment atmosphere and working parameters. In the present research the possibility of using plane air as treatment atmosphere of glow-discharge post-oxidising treatments, performed on AISI H13 (UNI X40CrMoV5 1 1 KU) steel samples subsequently after the nitriding treatments, has been studied. Glow-discharge nitriding treatments were carried out at 500 °C, at 10 mbar, for 5 h, using a gas composition of 80 vol. % N_2 and 20 vol. % H_2; post-oxidising treatments were performed subsequently after the nitriding process at two different temperatures, 350 and 500 °C, at 10 mbar, for 1 h. All the treatment types produce modified surface layers, consisting of an outer compound layer and an inner diffusion layer (Figs. 1, 2). When the nitriding treatment is performed, the compound layer consists of iron (ε-$Fe_{2-3}N$ and γ'-Fe_4N) and chromium (CrN) nitrides (Fig. 3). The nitriding + post-oxidising treatments produce a compound layer consisting of a surface oxide layer on the top of the nitride layer (Fig. 4). The 350-°C post-oxidised samples show a thin (< 0.5 μm) oxide layer, consisting essentially of magnetite, Fe_3O_4, (Fig. 5 a), while on 500-°C post-oxidised samples a thicker (~ 1.7 μm) oxide layer is formed, consisting mainly of hematite, Fe_2O_3 (Fig. 5 b). In the inner nitride layer iron (ε-$Fe_{2-3}N$ and γ'-Fe_4N) and chromium (CrN) nitrides are present. The diffusion layer consists of nitride precipitates dispersed in the ferritic matrix enriched in nitrogen. In 350-°C post-oxidised samples the diffusion layer thickness is about 115 μm and is comparable with the one of nitrided samples; after a nitriding + 500-°C post-oxidising treatment the thickness of this layer slightly increases up to ~ 125 μm, owing to the higher nitrogen diffusion rate at higher temperatures.
For all the treated samples the modified surface layers have high hardness values (up to ~ 1300 $HK_{0.025}$), which decrease to matrix values (~ 300 $HK_{0.025}$) (Fig. 6). The case depth of 350-°C post-oxidised samples is comparable with the one of nitrided samples (~ 120 μm), while for 500-°C post-oxidised samples a slight increase is observed (case depth: ~ 130 μm), in accordance with morphological observations. Moreover, a decrease of surface microhardness values is observed after the post-oxidising treatments, in respect of nitriding, and this effect is greater as the oxide layer is thicker, i.e. when the oxidising temperature is higher (Table 2).
The potentiodynamic tests, performed in a 5 % NaCl aerated solution, show that both nitriding and nitriding + post-oxidising treatments are able to improve the corrosion resistance of the untreated AISI H13 steel (Fig. 7): all the treated sample types are more resistant to general corrosion but are subjected to pitting corrosion. When the post-oxidising treatment is performed at 350 °C the samples show higher corrosion potential and lower anodic current values in respect of nitrided samples. The 350-°C post-oxidised samples show a quasi-perfect passive behaviour with a corrosion potential of about - 180 mV (Ag/AgCl) and anodic current values of about 1 ÷ 3 μA cm^{-2}. Moreover, after the tests the samples show the presence of fewer and smaller pits, in comparison with the other treated samples, presumably owing to the high protective magnetite oxide layer. Thus, the 350-°C post-oxidising treatment allows to significantly improve the corrosion resistance of AISI H13 steel samples in comparison with both untreated and nitrided samples.