

# INDURIMENTO SUPERFICIALE DI ACCIAI INOSSIDABILI AUSTENITICI MEDIANTE TIN-PVD E KOLSTERIZZAZIONE E LORO CARATTERIZZAZIONE

G. Ubertalli, G.M.M. Mortarino, F. Rosalbino, D. Firrao

*Sono stati caratterizzati gli strati superficiali ottenuti con due metodi per indurire superficialmente gli acciai inossidabili austenitici: un ricoprimento superficiale di TiN ottenuto mediante deposizione PVD e un trattamento effettuato dall'azienda Bodycote che consiste in un arricchimento superficiale di carbonio. Entrambi i trattamenti sono stati effettuati su acciai AISI 304 e AISI 316 e 316L. La durezza superficiale raggiunta è di circa 1150 HV per gli AISI 316 e 316L con entrambi i trattamenti, mentre nel caso dell'AISI 304 si hanno 1150 HV per il ricoprimento TiN e circa 1000 HV per l'arricchimento in C. Lo spessore degli strati è di circa 2,5 µm per il ricoprimento di TiN e tra 30 e i 40 µm per il trattamento di arricchimento in C. Per quest'ultimo trattamento non sono stati trovati carburi nella sezione trasversale dello strato ma mediante diffrazione di raggi x condotta in superficie è stata evidenziata la presenza di un composto tipo carburo di Hägg,  $Fe_5C_2$ , in particolare sul campione di AISI 304. L'analisi dei diffrattogrammi ha inoltre evidenziato l'aumento del parametro reticolare in seguito dell'inserimento di carbonio come elemento interstiziale. La resistenza alla corrosione degli acciai sottoposti ad arricchimento di carbonio è stata indagata mediante tracciamento delle curve di polarizzazione in soluzione acquosa contenente il 20% di alcol etilico e il 3% di acido acetico in volume: non si è notata una sostanziale differenza rispetto al comportamento dei campioni non trattati.*

**PAROLE CHIAVE:** trattamenti superficiali, caratterizzazione materiali, acciai inox, corrosione

## INTRODUZIONE

Gli acciai inossidabili austenitici, in particolare l'AISI 304 e l'AISI 316 (anche nelle varianti a basso tenore di carbonio), manifestano eccellenti proprietà in settori in cui è richiesta una elevata resistenza alla corrosione eventualmente accoppiata a caratteristiche estetiche e/o funzionali. Tali proprietà sono oltremodo importanti nella costruzione di attrezzature e macchinari per l'industria alimentare in cui bisogna poter effettuare lavaggi delle apparecchiature facili ed accurati, ottenuti garantendo una bassa rugosità superficiale ed una accurata progettazione [1]; bisogna inoltre garantire un bassissimo rilascio di sostanze verso gli alimenti (confronta l'elenco di acciai inossidabili, come previsto dal D.M. del 21/03/1973 e successivi aggiornamenti [2]). Una carenza tuttavia di tali acciai inossidabili austenitici risiede nella modesta resistenza meccanica e durezza superficiale, particolarmente sentita per le fenomenologie conseguenti l'usura, caratteristiche richieste in taluni accoppiamenti di organi meccanici, ma anche in applicazioni in cui risulti importante nel

tempo lo scorrimento relativo tra le superfici delle apparecchiature e le sostanze alimentari, caratterizzate talvolta da viscosità non indifferenti e/o presenza di particelle erodenti. Attualmente talune parti di apparecchiature che necessitano di durezza superficiale e resistenza ad usura vengono prodotte utilizzando inossidabili martensitici, che, anche rientrando nella classificazione del D.M. succitato, manifestano caratteristiche di resistenza alla corrosione inferiori agli inossidabili austenitici. La superficie dei componenti è inoltre particolarmente sollecitata qualora vi siano carichi di flessione, torsione e/o contatto hertziano: per aumentare la resistenza in questi casi è utile indurre uno stato tensionale residuo di compressione in superficie al fine di avere in esercizio una tensione superficiale risultante di minore intensità. Si ricordi infatti che le sollecitazioni di trazione sono le maggiori imputate nel fenomeno di nucleazione di cricche da difetti superficiali con successiva crescita e propagazione. In tali situazioni si deve quindi agire con tecniche di indurimento superficiale.

Presso il Dipartimento di Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica sono stati in passato condotti degli studi volti alla caratterizzazione di strati superficiali di acciai inossidabili austenitici sottoposti a trattamenti di nitrurazione in plasma [3, 4]. La presenza di strati superficiali contenenti fasi previste nel diagramma ternario Fe-C-N [5] ricche in azoto, permette effettivamente un incremento di caratteristiche di durezza, a discapito tuttavia di una sensibile perdita di

G. Ubertalli, G.M.M. Mortarino, F. Rosalbino, D. Firrao  
Politecnico di Torino,  
Dip. Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica

Acciaio	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Fe
<b>AISI 304</b>	0,06	1,86	0,56	17,20	8,37	—	Resto
<b>AISI 316</b>	0,06	1,55	0,77	17,26	10,28	2,26	Resto
<b>AISI 316L</b>	0,03	1,43	0,46	17,18	10,15	2,54	Resto

▲  
Tab. 1

**Analisi chimica dei campioni non trattati. Percentuali in peso.**  
*Chemical analysis of not treated samples. Weight percent.*

resistenza alla corrosione.

In questo studio si sono valutati nello specifico gli effetti di una deposizione con tecniche PVD di un rivestimento di (TiN), correntemente utilizzata in alcune applicazioni industriali in special modo come rivestimento degli utensili da taglio, in quanto si ottiene un indurimento della superficie con conseguente incremento di resistenza all'usura, elevata resistenza alla temperatura (velocità di lavorazione maggiori) e basso coefficiente d'attrito (riduzione della potenza dissipata e, soprattutto, del riscaldamento delle parti in strisciamento relativo) [6-8], e di un trattamento di Kolsterizzazione (secondo processo della Bodycote Spa) [9] che consiste in una introduzione e diffusione di atomi di carbonio nell'acciaio, ottenendo maggiori caratteristiche di durezza superficiale, senza pregiudicare quelle di resistenza alla corrosione del componente, garantendo le tolleranze dimensionali e la possibilità di ottenere un indurimento anche in fori ciechi di modeste dimensioni. Una limitazione per le applicazioni, in questo ultimo caso, è la massima temperatura operativa che non deve essere superiore a quella di precipitazione di carburi.

## PARTE SPERIMENTALE

Sono state preparate varie serie di placchette di acciai inossidabili del tipo AISI 304, 316 e 316L di dimensioni 60x45x3 (in mm) ricavate da piastre laminate. L'analisi chimica dei tre acciai è riportata in Tab. 1. Tre placchette per tipo sono state sottoposte a trattamenti di indurimento superficiale.

In un caso si è adottato un processo effettuato dalla ditta Bodycote, di cui non si hanno indicazioni precise circa le modalità di trattamento per ragioni di segretezza industriale. Partendo dai pochi dati

forniti e sulla base dei risultati ottenuti, il trattamento è risultato causare un marcato arricchimento superficiale di carbonio; nel resto dell'articolo tale trattamento verrà citato con la notazione "arricchimento di carbonio". Prima di effettuare il trattamento, i campioni sono stati sottoposti ad un attacco elettrochimico, sia per eliminare l'eventuale presenza superficiale di ferrite  $\delta$  che sarebbe risultata deleteria, sia per permettere una depassivazione della superficie.

Per confronto, viste le elevate durezza ottenibili col suddetto trattamento, altre tre placchette per tipo sono state sottoposte ad un processo PVD con deposizione di un riporto di TiN utilizzando un forno industriale alla pressione di  $5 \cdot 10^{-2}$  millibar, alla temperatura di 450 °C, per tempi di 60 minuti con una miscela di N<sub>2</sub> e Ar.

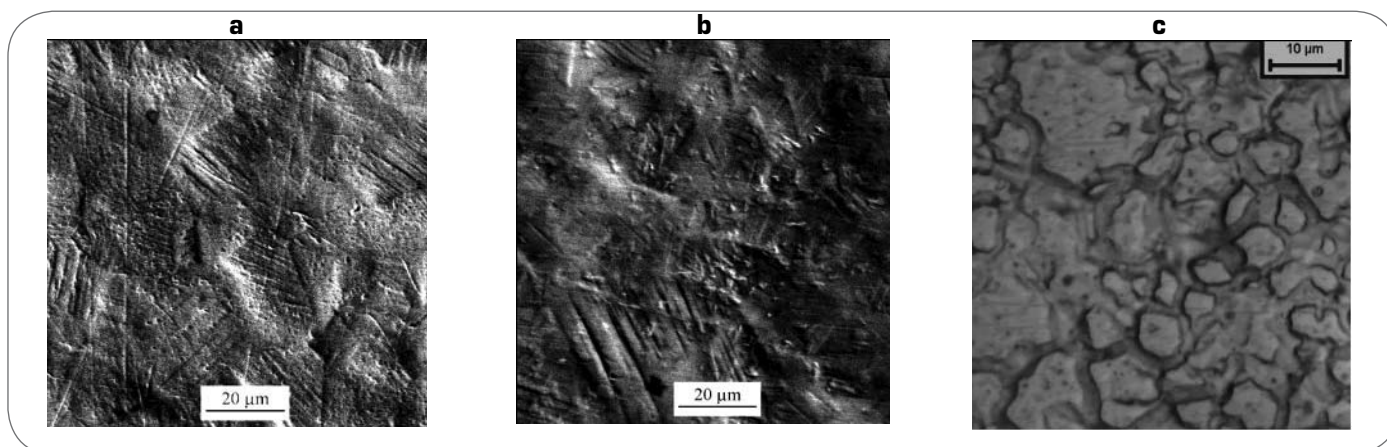
I campioni sono stati sottoposti ad osservazione morfologica delle superfici ottenute in seguito al trattamento effettuato sia utilizzando il microscopio ottico che quello elettronico.

Tale analisi è stata svolta anche su un campione non trattato in modo da avere indicazione della morfologia della superficie prima di entrambi i trattamenti.

I campioni sono stati successivamente sottoposti ad analisi diffrattometrica sulla superficie, utilizzando un anticatodo di cobalto (K  $\alpha = 0,179$  nm), per identificare le fasi presenti; sono inoltre state effettuate, sempre con metodi diffrattometrici (anticatodo Cr, K  $\alpha = 0,229$  nm) valutazioni di tensione residua su alcuni campioni sottoposti ad arricchimento di carbonio.

I campioni tagliati trasversalmente, inglobati e sottoposti a preparazione metallografica, dopo attacco con reattivo "acetico-regia" (HNO<sub>3</sub> - 10 ml, HCl - 20 ml, acido acetico - 30 ml), sono stati osservati con microscopio ottico ed elettronico, ottenendo dei dati sullo spessore degli strati e rilevando la microstruttura dei medesimi. Sempre sulle sezioni trasversali sono stati effettuati profili di microdurezza, mentre sulla parte di campioni non inglobata sono state condotte, sulla superficie esterna, serie di misure di durezza a carichi crescenti per valutare il comportamento dello strato indurito o di riporto ed il carico di sfondamento.

Campioni non trattati e campioni arricchiti in carbonio sono stati sottoposti a prove di resistenza alla corrosione mediante la deter-



▲  
Fig. 1

**Morfologia delle superfici di alcuni campioni sottoposti a indurimento superficiale mediante "arricchimento di carbonio" (1a e 1b) o PVD-TiN (1c). a: AISI 304 - SEM b: AISI 316 - SEM c: AISI 316 - TiN - Ottico OM.**

*Surface morphology of some samples after surface treatment by carbon enrichment (1a e 1b) or PVD-TiN (1c).*

minazione delle curve di polarizzazione utilizzando una soluzione acquosa contenente 20% di alcol etilico e 3% di acido acetico in volume. Tale miscela è una modifica, effettuata per analizzare il comportamento di soluzioni alcoliche a contatto con acciai inossidabili austenitici, rispetto a quella suggerita dalla normativa italiana [2], inerente il contatto di tali acciai con sostanze alimentari, per valutarne la cessione.

Sulle sezioni metallografiche e sulla superficie frontale dei campioni trattati sono inoltre state effettuate indagini microanalitiche per ottenere le composizioni locali ed i profili di composizione utilizzando una microsonda JEOL JXA 8600. I profili del carbonio, Ni e Cr sono stati ottenuti utilizzando gli spettrometri a dispersione di lunghezza d'onda (cristalli LDEC e LiF), mentre la concentrazione degli altri elementi è stata calcolata dallo spettro EDS dopo taratura con campioni standard; questo per massimizzare la precisione, dal momento che un'analisi completa permette di ottenere i più appropriati fattori di correzione ZAF per ogni elemento.

## RISULTATI

Le indagini effettuate sulla superficie dei campioni hanno permesso di evidenziare un cambio di morfologia modesto nei campioni sottoposti ad arricchimento di carbonio. Sono evidenti le dimensioni dei grani, all'interno dei quali sono riscontrabili delle striature attribuibili a scorrimento o geminazione. La superficie dei campioni di AISI 304 ha la particolarità di manifestare una evidente microporosità distribuita omogeneamente (Fig. 1a). Sulla superficie dei campioni di AISI 316 e 316L, si riscontra invece la presenza di piccole particelle (2-3  $\mu\text{m}$ ) (Fig. 1b), che tuttavia non hanno evidenziato differenze di composizione chimica.

I campioni sottoposti a PVD-TiN manifestano una ridotta porosità con uno strato che cresce a placche di dimensioni comprese tra 10 e 25  $\mu\text{m}$  (Fig. 1c). La superficie dei campioni non trattati superficialmente è risultata essere caratterizzata da una rigatura parallela probabilmente conseguente ad una spazzolatura meccanica.

Le osservazioni metallografiche condotte sul trasverso hanno permesso di evidenziare nei campioni sottoposti ad arricchimento di C una microstruttura a grani poligonali tipici dell'austenite sia nella matrice che nello strato superficiale, senza tuttavia evidenziare la presenza di precipitati, ma con evidenti striature all'interno dei cristalli nello spessore dello strato modificato. La Fig. 2a (ottenuta dal

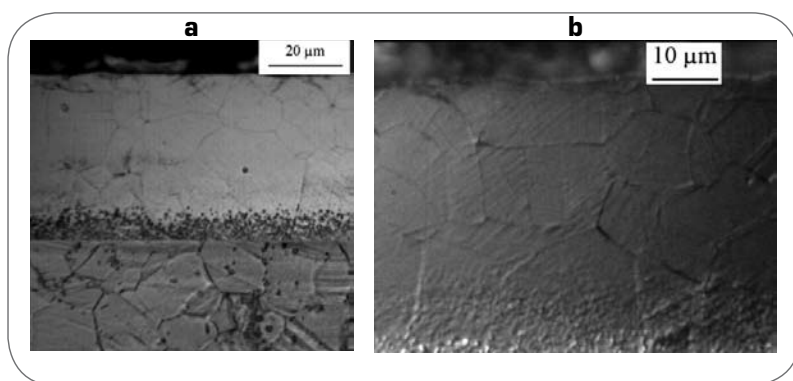


Fig. 2

**a:** Immagine composta che evidenzia la morfologia superficiale dell'AISI 316L arricchito in carbonio e quella del sottostrato. (Metallografia ottica). **b:** Dettaglio dello strato arricchito in carbonio in cui sono particolarmente evidenti le striature. (Metallografia ottica).  
**a:** Composed picture showing the surface morphology of carbon enriched AISI 316L and that of substrate. (Optical microscopy). **b:** Detail of carbon enriched layer with evident striations. (Optical microscopy).

montaggio di due immagini riprese allo stesso ingrandimento, in analoghe posizioni della superficie trasversale, la superiore ottenuta con tempi di attacco più prolungati che porterebbero a corrosione troppo intensa della matrice) evidenzia queste caratteristiche. La Fig. 2b è un dettaglio dello strato trattato in cui sono maggiormente evidenti le striature.

Gli spessori di strato indurito sono omogenei e risultano essere di circa 30  $\mu\text{m}$  per l'acciaio AISI 304 e circa 40  $\mu\text{m}$  per gli acciai del tipo AISI 316 e 316L.

Nel caso dei campioni sottoposti a rivestimento con TiN lo strato superficiale, visibile anche senza attacco, risulta abbastanza omogeneo e di modesto spessore (circa 2,5  $\mu\text{m}$ ).

I risultati delle prove di microdurezza (HV0,025) effettuate sulla sezione trasversale sono riportate in Fig. 3.

Nel caso dei campioni sottoposti ad arricchimento di carbonio i profili risultano continuamente decrescenti dalla superficie verso l'interno in modo progressivo senza cambi repentini di durezza. I campioni sottoposti a rivestimento PVD-TiN, manifestano in superficie una elevata microdurezza, valutata tuttavia solo sulla superficie esterna vista l'esiguità dello strato, che tuttavia decade in modo repentino già appena sotto lo strato di riporto (come da misure effettuate sulla sezione).

I valori massimi ottenuti sono in tutti i campioni e trattamenti dell'ordine di 1150 HV0,025, eccetto per l'AISI 304 arricchito in carbonio che ha ottenuto valori medi in superficie di 1000 punti Vickers.

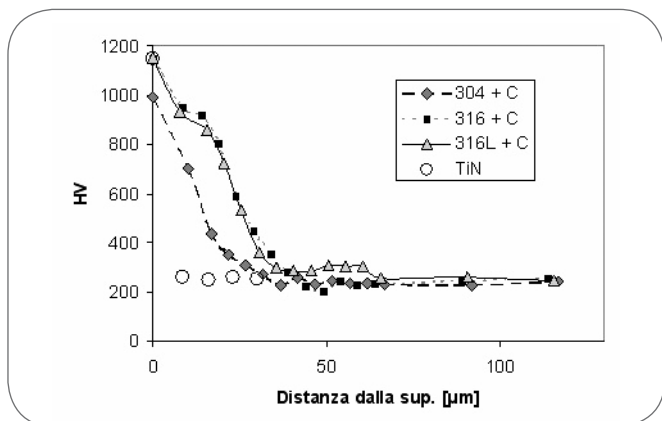
Le indagini effettuate a carichi crescenti sulla superficie hanno permesso di valutare, nel caso di campioni rivestiti con TiN, un carico di sfondamento compreso tra 25 e 50 grammi (con 50 g si manifesta sfondamento con cricche circonferenziali), mentre nei campioni sottoposti ad arricchimento di carbonio tale carico risulta essere di circa 200 g nel caso dei campioni di AISI 304, con successivo marcato incremento delle dimensioni dell'impronta, ma senza il manifestarsi di evidenti cricche attorno all'impronta superficiale.

I diffrattogrammi ottenuti sulla superficie dei campioni arricchiti in carbonio (Fig. 4) evidenziano i picchi della fase austenitica ( $\gamma$ ), insieme ad alcuni picchi di modesto valore relativo che sono stati identificati come rappresentativi di un composto tipo carburo di Hägg ( $\text{Fe}_5\text{C}_2$ ). Più probabilmente tale carburo contiene anche gli altri elementi metallici presenti, nella stessa percentuale presente nella matrice, che in parte sostituiscono il Fe. In particolare i picchi riferentesi a tale carburo sono più evidenti nell'acciaio AISI 304, ancora rilevabili nei campioni di AISI 316L e quasi assenti nell'AISI 316.

Le posizioni dei picchi più intensi relativi alla fase austenitica risultano notevolmente anticipati nel caso degli acciai del tipo AISI 316 rispetto a quelli dell'AISI 304, sia nel caso dei campioni trattati che nel caso di quelli non trattati, indicando una maggiore dimensione della cella CFC dell'inossidabile contenente Mo. Utilizzando la correzione proposta da Nelson-Riley, la valutazione del  $\cos^2\Theta$  e quella del  $\cos^2\Theta/\sin\Theta$  per la determinazione precisa del parametro di cella [11], sono stati calcolati i valori corretti di tale grandezza, ottenendo un incremento percentuale della costante reticolare  $a_v$  valutata per i campioni prima e dopo trattamento, del 2,7% per l'AISI 304 e del 3,2% per l'AISI 316 e 316L.

Le indagini diffrattometriche effettuate sui campioni sottoposti a trattamento PVD-TiN ha permesso di evidenziare i picchi del composto TiN, insieme a quelli della fase austenitica sottostante, confermando l'esiguità dello strato di riporto.

Le misure diffrattometriche, condotte sul campione AISI 316 sottoposto ad arricchimento di carbonio, ed effettuate



**Fig. 3** Profili di microdurezza dei campioni induriti. I valori sulla superficie sono stati ottenuti da misure effettuate sulla faccia del campione trattato. Depth profile of microhardness detected on treated samples. Surface values are measured on the as-treated surface.

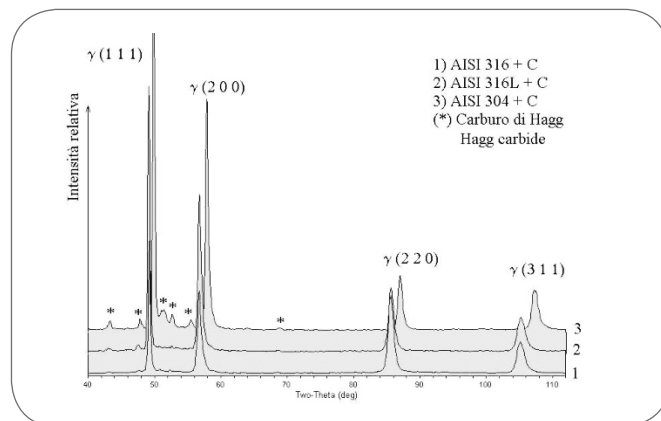
do la scansione nella direzione originale del campione laminato hanno permesso di calcolare valori di tensioni residue di compressione di circa 1450 MPa, con un errore di  $\pm 50$  MPa. Tale dato conferma ulteriormente la distorsione reticolare indotta dall'introduzione interstiziale di carbonio.

I risultati delle prove di corrosione sono riportati nella **fig. 5**. Dal confronto dei profili ottenuti sugli acciai senza e con arricchimento in carbonio si rileva che questi ultimi evidenziano un lieve peggioramento di comportamento sia come valore del potenziale di corrosione, che manifesta uno spostamento verso valori più negativi, sia nell'intervallo di passività, che risulta caratterizzato dalla presenza di un picco di attivazione centrato a circa 700 mV/SCE, la cui densità di corrente supera i  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Tale risultato è decisamente positivo rispetto a quanto riscontrato con indurimenti superficiali ottenuti mediante trattamenti di nitrurazione in plasma [3, 4], ma parzialmente in contrasto rispetto a quello riscontrabile in letteratura per tale tipo di indurimento superficiale [9-10].

I risultati ottenuti utilizzando la stessa metodologia sperimentale sui campioni rivestiti TiN-PVD, malgrado l'esiguo spessore dello strato che, tuttavia, risulta continuo ed omogeneo su tutta la superficie, evidenziano un sostanziale miglioramento di comportamento alla corrosione permesso da tale rivestimento, come confermato anche da alcuni dati della letteratura [12-14].

Le indagini microanalitiche effettuate su campioni metallografici non attaccati degli acciai inossidabili sottoposti ad arricchimento di carbonio hanno interessato spessori dell'ordine dei  $150 \mu\text{m}$ . Mentre non vengono evidenziate sostanziali modificazioni composizionali per quel che riguarda gli elementi pesanti, i profili dei quali non vengono riportati, il tenore di carbonio ha rivelato una variazione continua dalla superficie fino alle massime profondità raggiunte dallo strato indurito (**Fig. 6**).

In particolare gli inox del tipo AISI 316 hanno dei profili di carbonio molto simili, leggermente più profondi con tenore massimo superficiale di circa il 3,5-3,8% in peso di C. Il tipo AISI 304 ha un profilo leggermente meno profondo e che si mantiene costantemente un po' al di sotto rispetto a quello degli altri, tuttavia evidenziando un notevole incremento (circa 6% in peso di C) sulla superficie. Le determinazioni superficiali ( $0 \mu\text{m}$ ) sono state, in tutti i casi, effettuate sulla faccia dello strato. Tale differente misurazione, effettuata a causa di problemi al bordo riscontrati nella misurazione del campione



**Fig. 4** Diffratogrammi ottenuti sulle superfici degli acciai sottoposti ad arricchimento di carbonio. XRD scans obtained from surfaces of carbon enriched steels.

metallografico trasverso, non sembra tuttavia inficiare l'affidabilità dei risultati ottenuti.

## DISCUSSIONE

Entrambi i trattamenti effettuati hanno permesso di ottenere elevate durezza superficiali senza modificare marcatamente le caratteristiche di resistenza alla corrosione. Tuttavia, mentre lo strato di riporto PVD-TiN risulta di modesto spessore e caratterizzato da modesta duttilità, quello ottenuto in seguito ad arricchimento di carbonio manifesta caratteristiche opposte.

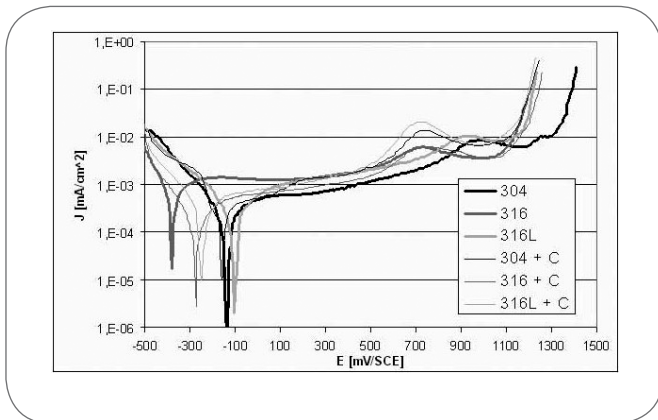
Tali caratteristiche sono state ottenute con una struttura austenitica che contiene elevate percentuali di carbonio, con valori che vanno ben al di là della massima solubilità del carbonio in tale fase del sistema Fe-Cr-Ni-C [15]. Riferendosi ai dati di Weiss e coll. [16], con tenori superiori allo 0,31 % di C si ha la formazione di carburi tipo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  alla temperatura di 1150K, i quali tuttavia alla temperatura di 750K iniziano a formarsi solo dopo circa 1000 ore. Nel diagramma di stato si rileva una minor solubilità del carbonio a temperature inferiori, ma i fenomeni cinetici risultano in questo caso controllanti, evitando, anche in presenza di un eccesso di C la formazione di carburi.

La possibilità di ottenere una fase austenitica con elevato tenore di C senza avere una precipitazione di carburi era già stato ventilata introducendo il termine para-equilibrio [17, 18], ipotizzando la formazione di una fase metastabile caratterizzata da una elevata sovrassaturazione in interstiziali a temperature alle quali la mobilità dei soluti sostituzionali è praticamente trascurabile, mentre quella dei soluti interstiziali, è sì modesta, ma di ordini di grandezza superiore; è così possibile ottenere una fase austenitica con elevati tenori di carbonio.

I tenori di carbonio riscontrati sono compatibili con quelli ottenuti da altri autori [19], correlando le percentuali di carbonio e i valori di microdurezza ottenibili.

Nel caso di soluti interstiziali ed in particolare, con carbonio sciolto in austenite, c'è da attendersi un'espansione del reticolo CFC con una relazione lineare proposta da Roberts [20] che correla il tenore di carbonio al parametro di cella. Tale relazione porta a risultati congruenti tra i tenori di carbonio superficiali ottenuti e gli incrementi di parametro reticolare misurati dai diffratogrammi.

Inoltre il profilo di carbonio ottenibile mostra un andamento compatibile con processi di diffusione senza precipitazione.



▲  
Fig. 5

**Curve di polarizzazione ottenute a temperatura ambiente su inox AISI 304, 316 e 316L con e senza arricchimento di carbonio in soluzione acquosa di alcool (20%) e acido acetico (3%) (percentuali in volume).**

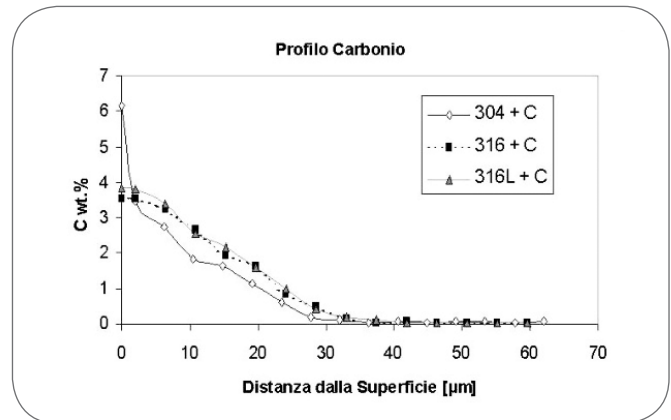
*Polarisation curves recorded at room temperature on AISI 304, 316 and 316L stainless steels with or without carbon enrichment in aqueous solution of alcohol (20%) and acetic acid (3%) (volume percent).*

Il trattamento di arricchimento in carbonio ha anche evidenziato un'influenza ed un comportamento lievemente differente tra le tipologie AISI 316, anche nel tipo a basso tenore di C, e l'AISI 304. Infatti tutti i risultati ottenuti concordano nell'evidenziare una maggiore capacità di solubilizzare C della matrice austenitica degli inox contenenti Mo, dal momento che l'incremento del profilo di tenore di carbonio (maggiore profondità e maggiore tenore) e di quello delle microdurezze massime ottenute vanno tutti nella stessa direzione. La maggiore solubilità del carbonio in austenite contenente Mo è stato riscontrato anche in processi di nitrurazione al plasma effettuati a bassa temperatura [21]. Tale indicazione potrebbe essere riconducibile alla maggior costante reticolare degli acciai tipo AISI 316 rispetto al tipo 304, ed alla conseguente maggiore dimensione della lacuna ottaedrica della cella CFC, permettendo conseguentemente anche una maggiore mobilità dei soluti interstiziali nel reticolo cristallino ed un maggiore coefficiente di diffusione a pari temperatura e potenziale di carbonio.

Il Mo viene aggiunto negli acciai inossidabili per incrementare la resistenza alla corrosione localizzata (vaiolatura) e per diminuire i problemi di sensibilizzazione, ritardando la formazione di carburi di Cr, in particolare a bordo grano.

Il trattamento superficiale, di cui si ribadisce non conosciamo i parametri di processo, è stato uguale per i tre differenti inox; di conseguenza l'AISI 304 che risulta manifestare una minore capacità di solubilizzazione del carbonio ha portato, a pari attività di carbonio dell'"atmosfera di processo", ad ottenere solo sulla superficie la fase metastabile, identificata, attraverso lo studio dei diffrattogrammi, come composto tipo carburo di Hägg ( $Fe_3C_2$ ) con reticolo monoclino [22]. La formazione di tale carburo potrebbe essere giustificata con motivi termodinamici e cinetici analogamente a quanto riscontrato nei processi di rinvenimento della martensite in cui a basse temperature, in seguito al passaggio dalla struttura martensitica da tetragonale a cubica è stata evidenziata da vari autori [23-27] la formazione di un "carburo di Hägg" con formula  $Fe_{2,24}C$  con reticolo cristallino ortorombico, monoclino o esagonale.

Tale carburo, con circa il 30 % atomico di C, contiene mediamente l'8,5 % in peso di tale interstiziale; questo dato risulta congruente con le determinazioni microanalitiche ottenute sulla superficie



▲  
Fig. 6

**Profili di carbonio nei campioni arricchiti superficialmente in C.**

*Carbon profiles of carbon enriched specimens.*

dell'acciaio AISI 304, ipotizzando su questa la contemporanea presenza della fase austenitica arricchita in carbonio con tenori del 3,5 % in peso. La presenza del carburo di Hägg accanto alla fase  $\gamma$  non ha tuttavia trovato riscontro negli strati immediatamente sottostanti e una precipitazione di seconda fase a livello sub-microscopico può pertanto solo essere ipotizzata.

La presenza del carburo metastabile non sembra tuttavia apportare benefici dal punto di vista delle caratteristiche micromeccaniche, dal momento che i valori di durezza ottenibili non subiscono in superficie sostanziali incrementi, anzi, risultano sempre inferiori a quelli ottenibili nel caso degli acciai tipo AISI 316. Di conseguenza ciò che permette di incrementare la microdurezza risulta essere la elevata percentuale di C in soluzione solida che introduce un notevole stato di costipazione atomica. Tale affermazione è suffragata dai risultati ottenuti sull'AISI 316L arricchito in carbonio in cui sono stati determinati stati tensionali residui di compressione molto elevati.

La presenza di striature visibili sulla superficie dei campioni sottoposti ad arricchimento di carbonio è pertanto riconducibile all'elevato stato tensionale associato all'elevata percentuale di atomi di carbonio interstiziali. Questa elevata costipazione atomica ha portato alla formazione, nella superficie arricchita in carbonio di evidenti striature, visibili sia in superficie sia sul traverso, riconducibili a scorrimenti lungo piani a elevato impaccamento con la formazione di un'elevata concentrazione di dislocazioni [28] e/o ad un incremento del numero di difetti di impilamento (geminati).

Nelle ipotizzate condizioni di trattamento la formazione di scorrimenti multipli sembra favorita dal momento che essi posseggono una tensione tangenziale inferiore a quella necessaria alla formazione di geminati [29].

La resistenza alla corrosione dei campioni sottoposti ad arricchimento superficiale di carbonio risulta ancora decisamente elevata e paragonabile a quella dei campioni non trattati. Nel caso dell'inox AISI 304 la presenza, non rilevabile metallograficamente, dei carburi metastabili potrebbe avere influito sul lieve peggioramento riscontrato nelle curve di polarizzazione. Anche la presenza di pori potrebbe avere giocato un ruolo importante in tale risultato, insieme all'ipotizzabile elevato stato tensionale residuo di compressione.

## CONCLUSIONI

Gli acciai inossidabili austenitici tipo AISI 304 e AISI 316, anche nelle tipologie a basso tenore di carbonio, possono favorevolmente essere sottoposti a rivestimento superficiale PVD-TiN e a trattamento

di arricchimento di carbonio secondo il processo dell'azienda Bodycote, ottenendo elevata durezza superficiale e non peggiorando le caratteristiche di resistenza alla corrosione. Nel caso di rivestimento PVD-TiN gli strati ottenuti sono continui ed omogenei con modesta porosità, con uno spessore medio di circa  $2,5 \mu\text{m}$  per tutti gli acciai. Il trattamento di arricchimento di C ha permesso di ottenere strati omogenei, con struttura CFC con elevato tenore di C che, inducendo elevate tensioni residue di compressione, permette di incrementare le caratteristiche meccaniche. Malgrado l'elevata percentuale di carbonio riscontrata, non sono stati osservati i precipitati di equilibrio previsti nei diagrammi di stato ( $\text{Me}_{23}\text{C}_6 - \text{Me}_7\text{C}_3$ ). Solo nel caso dell'acciaio AISI 304 si è avuta la formazione di composti tipo carburi di Hägg nello strato immediatamente superficiale.

I profili di microdurezza, rapidamente decrescenti nel caso dei campioni con riporto Ti-N, manifestano invece una discesa graduale nel caso dei campioni arricchiti in carbonio, fino alla massima profondità dello strato ( $30-40 \mu\text{m}$ ).

Il molibdeno gioca un ruolo importante nell'aumentare la solubilità del carbonio nell'austenite sovrassatura, oltre a favorire la diffusione del medesimo, permettendo di ottenere strati di maggiore profondità.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) F. CAPELLI, Corso: L'industria alimentare e gli acciai inossidabili - Milano - 24 nov. 1999.
- 2) D.M. del 21/03/1973 e succ. aggiornamenti inerenti i "Materiali a contatto con gli alimenti".
- 3) E. ANGELINI, B. DE BENEDETTI, F. ROSALBINO, G. UBERTALLI, Proc. Euromat '92 Int. Conf. on materials development in rail, tire wing and hull transportation, Genova (1992), AIM, Milano, p. 217.
- 4) B. DE BENEDETTI, E. ANGELINI, F. ROSALBINO, G. UBERTALLI, La Metallurgia Italiana, 85 (1993), p. 315.
- 5) F.K. NAUMANN, G. LANGENSCHIED, Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965), p. 677.
- 6) S. KALPAKJIAN, Manufacturing Processes for Engineering Materials, Addison-Wesley, Menlo Park (1997), p. 506.
- 7) L.A. DOBRZANSKI, M. POLOK, P. PANJAN, S. BUGLIOSI, M. ADAMIK, J. Mater. Process. Technol.155-156 (2004), p. 1995.
- 8) G.E. D'ERRICO, R. CALZAVARINI, B. VINCENZI, J. Mater. Process. Technol., 78 (1998), p. 53.
- 9) R.H. VAN DER JAGT, Proc. Stainless Steel 2000, Osaka (2000), MANEY, London (2001) p. 415.
- 10) L. CESCHINI, E. LANZONI, G. SAMBOGNA, V. BORDIGA, T. SCHILD, J. ASTM Int., 3 (2006) pp. 1-9.
- 11) B.D. CULLITY, Elements of X ray diffraction, Addison-Wesley, Reading (1978), p. 358.
- 12) J. DE DAMBORENEA, C. NAVAS, J.A. GARCÍA, M.A. ARENAS, A. CONDE, Surf. Coat. Technol. 201 (2007), p. 5751
- 13) H.W. WANG, M.M. STACK, Surf. Coat. Technol.105 (1998), p. 141
- 14) S. KORABLOV, M. YOSHIMURA, Corrosion Science 45 (2003), p. 531.
- 15) P. LACOMBE, B. BAROUX, G. BERANGER, Stainless Steel, Les Editions de Physique, Les Ulis Cedex, (1993), p. 45.
- 16) B. WEISS, R. STICKLER, Metall. Trans, 3 (1972), p. 851.
- 17) A. HULTGREN, Trans. ASM, 39 (1947), p. 915.
- 18) M. HILLERT, Jernkontorets Ann., 136 (1952), p. 25.
- 19) Y. SUN, X. LI, T. BELL, Surf. Eng., 15 (1999), p. 49.
- 20) C.S. ROBERTS Journal of Metals - Trans. AIME, 197 (1953), p. 203.
- 21) Y. SUN, T. BELL, Z. KOLOSVARY, J. FLIS, Heat Treat. Met. 26 (1) (1999), p. 9.
- 22) K.H.JACK, S.WILD, Nature - 212 (1966), p. 248.
- 23) Y. HIROTSU, S. NAGAKURA, and S.OKÉTANI, Proc. Int. Conf. Tech. Iron Steel Tokyo (1971), p. 1140.
- 24) Y. HIROTSU, S. NAGAKURA, Acta Metall. 20 (1972), p. 645.
- 25) D.L. WILLIAMSON, K. NAKAZAWA, and G. KRAUSS, Met. Trans. A 10A (1979), p. 1351.
- 26) J.CHIPMAN, Met. Trans. 3 (1972), p. 55.
- 27) E.W: LANGER, Met. Sci. J. 2 (1968), p. 59.
- 28) K.AOKI, T.SHIRAHATA, M.TAHARA, K.KITANO, Proc. Stainless Steel 2000, Osaka (2000), MANEY, London (2001), p. 389.
- 29) D. FIRRAO, P. MATTEIS, C. POZZI, Accademia delle Scienze di Torino - Memorie della classe di Scienze Fisiche - V Serie, 29 (2005), p. 3.

## ABSTRACT

### **SURFACE HARDENING OF AUSTENITIC STAINLESS STEELS BY TIN-PVD AND KOLSTERIZING AND LAYERS CHARACTERIZATION**

*Keywords: surface treatments, material characterization, stainless steels, corrosion*

*Austenitic stainless steels (AISI 304, AISI 316 and AISI 316L) are widely employed when a high corrosion resistance is required eventually associated with aesthetic and/or functional properties. These properties are very important in construction of equipments and machines for foodstuffs industry, where both corrosion resistance and low substances release to ailments are required.*

*Nevertheless these steels have a relatively low surface hardness and wear resistance, it is therefore important to improve these characteristics without depleting corrosion behaviour (martensitic type).*

*In this research two industrial treatments of surface hardening of AISI 304, 316 and 316L stainless steels were characterised; a TiN-PVD deposition and a treatment performed by Bodycote International plc. concerning in a surface carbon enrichment.*

*Metallographic observations reveal a homogeneous depth of the layers as for carbon enriched and TiN coated. Treatment depth is of about  $2.5 \mu\text{m}$  for TiN-PVD treatment and between  $30$  and  $40 \mu\text{m}$  for carbon enrichment.*

*A surface hardness of almost  $1150 \text{HV}$  is reached on AISI 316 and 316L*

*by both treatments; on AISI 304, a hardness of  $1150 \text{HV}$  is obtained only by the TiN-PVD deposition whereas carbon enrichment leads to a surface hardness of about  $1000 \text{HV}$  (Fig. 3). A continuous rate decrease towards the underlayer is shown in all samples carbon enriched. Concerning this treatment no carbides were detected by metallographic observations in the enriched layer, whereas the Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> Hägg carbide was found (mainly on AISI 304 samples) by XRD analysis effected on the surface (Fig. 4). The spectral analysis has shown an austenite lattice with an increase of lattice parameter subsequent to the carbon interstitial element insertion. Residual stress analysis, effected on AISI 316 stainless steel, performed by XRD tests, evidences a high compressive stress (about  $1450 \text{MPa}$ ). Microprobe analysis were performed to detect the carbon profile in the layer of carbon enriched samples (Fig. 6).*

*The carbon content in the enriched layer is larger and goes deeper in AISI 316 and 316L stainless steels than in AISI 304. Only on the surface of this last, carbon content results greater, due to the precipitation of Hägg carbide, evidenced by XRD tests. These results could be explained by the presence in the AISI 316 type steels of molybdenum, which causes an increase of the lattice parameter and, consequently, promotes carbon diffusion.*

*Corrosion resistance of all carbon enriched steels was investigated by polarisation curves in aqueous solution containing 20 % ethyl alcohol and 3 % acetic acid (volume percentages). They haven't shown a substantial difference in respect to those obtained on the untreated samples (Fig.5), thus confirming the good corrosion resistance of these hardened layers.*