

Nitrurazione di acciai inossidabili: processo combinato ionico-gassoso

R. Giovanardi, P. Veronesi, R. Sola, L. Borg, G. Parigi

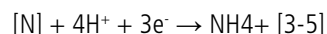
In questo lavoro è stato sperimentato un processo combinato per la nitrurazione di acciai inossidabili, dove un primo trattamento di nitrurazione al plasma, che funziona da "attivatore" della superficie, è seguito da una nitrurazione gassosa, per aumentare la diffusione dell'azoto e quindi la penetrazione del trattamento. Oggetto dello studio sono due diversi acciai inossidabili, AISI 304 e AISI 422, sottoposti al singolo trattamento di nitrurazione al plasma (NP) e al trattamento combinato nitrurazione al plasma seguito da gassosa (NPNZ). I provini ottenuti sono stati successivamente caratterizzati (e confrontati con i due materiali non trattati, NT) eseguendo profili di microdurezza in sezione, analisi metallografica (SEM), prove di usura (tribometro pin-on-disk) e prove di corrosione accelerate (polarizzazioni in ambiente acido, H_2SO_4 , e salino neutro, NaCl). I risultati ottenuti confermano che il trattamento combinato (NPNZ) è in grado di incrementare notevolmente le profondità di indurimento, senza compromettere in maniera eccessiva la resistenza a corrosione in cloruri degli acciai testati.

PAROLE CHIAVE: NITRURAZIONE – ACCIAI INOSSIDABILI – CORROSIONE

INTRODUZIONE

Gli acciai inossidabili sono ampiamente impiegati in ambienti corrosivi ma, come è ben noto, hanno proprietà meccaniche e tribologiche scarse. I trattamenti necessari ad incrementare la loro resistenza meccanica superficiale, come la nitrurazione, possono risultare poco efficaci e compromettere parzialmente la resistenza a corrosione. Gli acciai inossidabili infatti, grazie al loro elevato tenore di cromo in lega, possiedono uno strato di ossido di cromo superficiale continuo che conferisce loro buone proprietà di resistenza a corrosione; di contro tuttavia questo strato impedisce la diffusione sulla superficie del materiale di elementi chimici che possano migliorarne le proprietà meccaniche, quali ad esempio l'azoto. Altra difficoltà nel trattamento degli acciai inossidabili è data dal fenomeno della sensibilizzazione: se mantenuti per lunghi tempi ad una temperatura compresa fra 450° e 850°C (tempi e temperature tipici dei più comuni trattamenti termochimici e termodiffusivi) si ha la precipitazione dei carburi di cromo, con il rischio che ci sia una riduzione del tenore di cromo localizzato a bordo grano, con conseguente innesco della corrosione intergranulare; il cromo inoltre può combinarsi con l'azoto atomico (diffuso durante i trattamenti di nitrurazione) per formare nitruri che impoveriscono ulteriormente il tenore di cromo in soluzione solida, con conseguente peggioramento del comportamento a corrosione del materiale. Dal punto di vista esclusivamente tribologico, la comparsa di CrN determina un importante miglioramento delle proprietà superficiali dell'acciaio, innalzando la microdurezza fino a valori superiori ai 1250 HV, ma studi precedenti [1, 2] hanno sottolineato l'importanza di evitare la formazione di nitruri qualora si voglia preservare la resistenza a corrosione

dell'acciaio. Trattamenti che portano alla formazione di elevati tenori di CrN sono pertanto da escludere, in quanto determinano un impoverimento di cromo tale da rendere l'acciaio non più in grado di passivarsi. La presenza di elevati tenori di azoto in soluzione solida è invece risultata fondamentale per garantire un'elevata resistenza a pitting dell'acciaio trattato, in quanto l'azoto presente nell'acciaio è liberato durante il processo di corrosione e in grado di reagire con gli ioni H^+ e di abbattere l'acidità all'interno dei pit che si stanno formando:



R. Giovanardi, P. Veronesi, R. Sola, L. Borg

Università di Modena e Reggio Emilia,

Dipartimento di Ingegneria

'Enzo Ferrari', Via Vivarelli 10, 41125 Modena

G. Parigi

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

Trattamenti termici e rivestimenti

L'azoto agisce anche da stabilizzante per il film di passivazione dell'acciaio, rendendolo più resistente all'attacco degli ioni cloruro e può produrre ioni nitrato che aumentano la resistenza al pitting [6-8].

In questo lavoro verranno studiati due acciai inossidabili molto diversi per quanto riguarda il contenuto di carbonio (AISI 304 e AISI 422), entrambi capaci di creare un efficace strato di ossido di cromo superficiale continuo che conferisce loro buone proprietà di resistenza a corrosione ma che potrebbe impedire la diffusione dell'azoto all'interno del materiale. Per questo motivo il trattamento di nitrurazione ottimale dovrebbe essere quello supportato dal plasma, in cui si ha una fase di sputtering iniziale in grado di asportare lo strato di ossido presente e permettere la diffusione dell'azoto atomico. Inoltre, questo tipo di trattamento può operare a temperature più basse, in quanto l'energia necessaria per la scissione della molecola viene fornita dagli elettroni opportunamente accelerati. Di contro, operare a temperature non molto elevate riduce notevolmente la diffusione dell'azoto, che è già ostacolata dalla presenza di elevati tenori di elementi di lega (in particolare il nichel), portando ad avere profondità di penetrazione del trattamento

molto basse. In questo lavoro si è pensato pertanto di sperimentare un processo combinato dove un primo trattamento di nitrurazione al plasma, che funziona da "attivatore" della superficie, è seguito da una nitrurazione gassosa (ZeroFlow®), per aumentare la diffusione dell'azoto e quindi la penetrazione del trattamento. I due acciai oggetto dello studio (AISI 304 e AISI 422) saranno sottoposti al singolo trattamento di nitrurazione al plasma (NP) e al trattamento combinato nitrurazione al plasma seguito da gassosa (NPNZ).

PARTE SPERIMENTALE

I materiali impiegati nel presente lavoro sono l'AISI 304, a struttura austenitica, e l'AISI 422 a struttura martensitica, le cui composizioni sono riportate in Tabella 1. I campioni (dischetti di 40mm di diametro e 5mm di spessore) sono stati sottoposti ai seguenti trattamenti: NP = nitrurazione ionica alla temperatura di 430°C per una durata complessiva di 21 ore; NPNZ = attivazione con nitrurazione ionica a 430°C per 21 ore seguita da nitrurazione gassosa in impianto ZeroFlow® alla temperatura di 520°C per 15 ore.

Tab. 1 – Composizione degli acciai inossidabili oggetto di studio / Chemical composition of the studied stainless steels

	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V	W
AISI 304	≤0,07	≤2,00	≤1,00	17,00 19,50	8,00 10,50			
AISI 422	0,2 0,25	≤1,00	≤0,75	11,00 13,00	0,50 1,00	0,75 1,25	0,20 0,30	0,70 1,25

I campioni ottenuti sono stati sottoposti alle seguenti caratterizzazioni:

1. osservazione delle sezioni (esposte e lucidate mediante opportuna preparativa metallografica) al microscopio ottico e al microscopio elettronico a scansione (SEM);
2. valutazione delle fasi presenti in superficie tramite analisi di diffrazione dei raggi X;
3. acquisizione del profilo di durezza per determinare la profondità di nitrurazione efficace, con l'impiego di un durometro per prove di microdurezza Vickers, applicando un carico di 0.100 Kgf;
4. prova di usura in configurazione pin-on-disk, eseguita con un pin in allumina di diametro 6mm, carico costante di 10 N, velocità di strisciamento di 0.2 mm/s, per una distanza di 1000 m e in assenza di lubrificazione;
5. prova di corrosione accelerata (polarizzazione) secondo normativa ASTM-G5 per valutare la resistenza a corrosione in due diversi ambienti: soluzione di cloruro di sodio (NaCl) 3.5% m/m (che simula l'azione aggressiva degli ioni cloruro tipica di un'acqua marina) e soluzione di acido solforico (H₂SO₄) 0.5M (che simula un ambiente acido tipico da condensa in atmosfera

industriale e che rappresenta l'ambiente tipico di prova per gli acciai inossidabili secondo normativa ASTM-G5); nelle prove di corrosione è stata esposta un'area superficiale di campione pari ad 1cm² ed applicata una polarizzazione secondo il seguente ciclo: a) polarizzazione catodica dal potenziale di riposo del campione (Er) fino al potenziale (Er - 0.4)V; b) polarizzazione catodica dal valore raggiunto precedentemente, (Er - 0.4)V, fino al valore (Er + 1.6)V; le velocità di scansione applicate sono di 0.0004 V/s e tutti i potenziali sono stati misurati rispetto ad un elettrodo di riferimento Ag/AgCl/KCl(saturo).

RISULTATI E DISCUSSIONE

In Figura 1a,b,c,d sono riportate le microstrutture ottenute in sezione (in prossimità della superficie) sui diversi provini nitrurati; le immagini, oltre a mostrare la tipica microstruttura austenitica per l'AISI304 e martensitica per l'AISI 422, permettono di valutare la profondità raggiunta dal trattamento di nitrurazione sui diversi acciai e con le due diverse tecniche. Per entrambi i materiali il trattamento NPNZ si dimostra molto più efficace in termini di profondità di trattamento (oltre 60 µm per AISI304, contro i circa 10 µm ottenuti con il trattamento NP, e quasi 100

Heat treatments & coatings

μm per AISI422, contro i circa $15 \mu\text{m}$ ottenuti con il trattamento NP), anche se nel caso dell'acciaio a struttura martensitica si

nota la presenza di cricche subsuperficiali, che possono comportare il distacco degli strati nitruati.

^a Nel caso della prova in H_2SO_4 i potenziali applicati sono diversi, per assicurarsi di raggiungere la completa transpassivazione dell'acciaio durante la prova: a) polarizzazione fino a $(E_r - 0.2)\text{V}$; b) polarizzazione fino a $(E_r + 1.8)\text{V}$

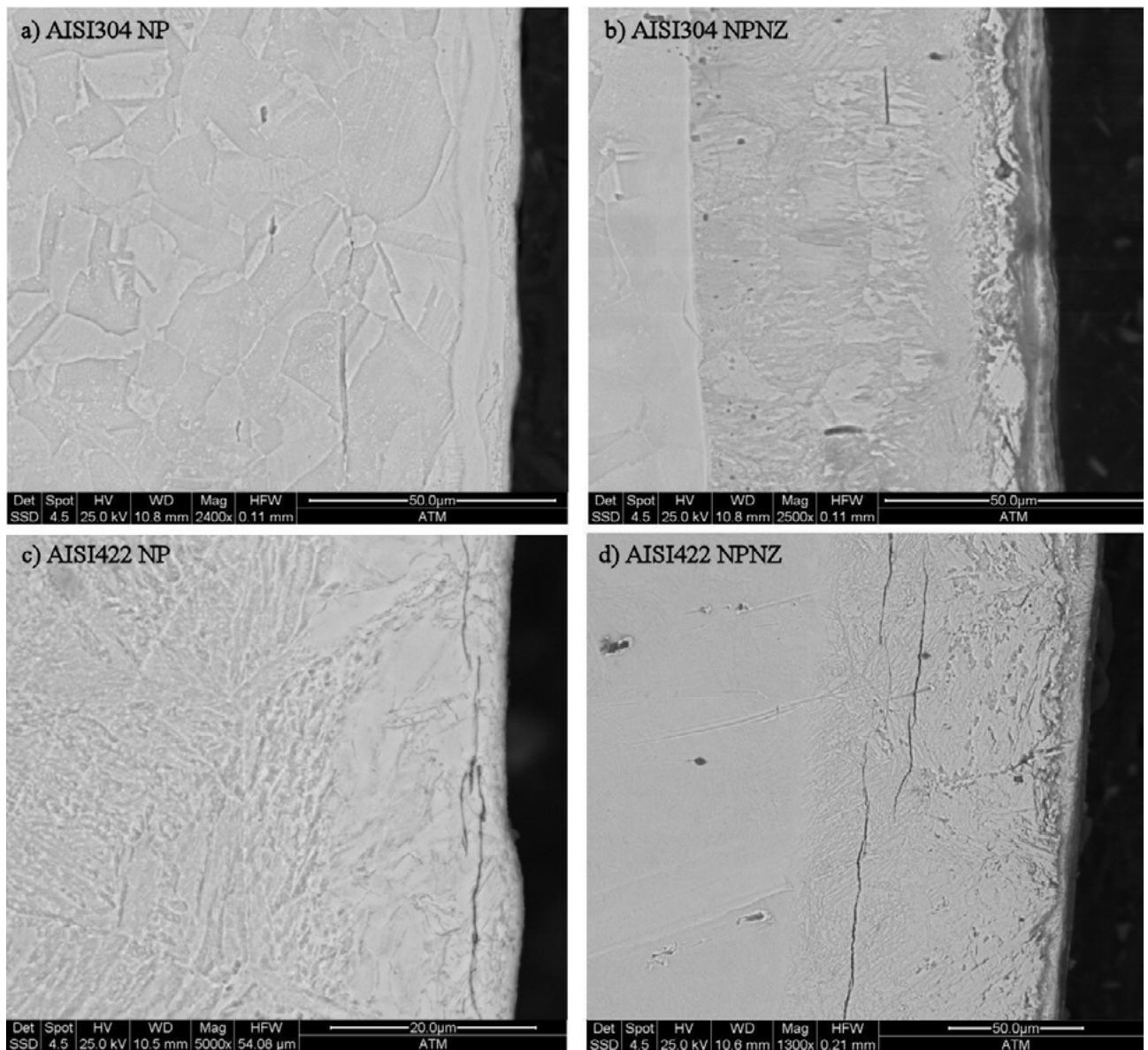


Fig. 1 – Micrografie SEM ottenute sulle sezioni dei campioni nitruati AISI304 NP (a), AISI304 NPNZ (b), AISI422 NP (c) ed AISI422 NPNZ (d) / SEM micrographs acquired on the cross section of the following nitrided samples: AISI304 NP (a), AISI304 NPNZ (b), AISI422 NP (c), AISI422 NPNZ (d)

I profilo di microdurezza HV, riportati in Figura 2a,b,c,d, confermano quanto osservato al microscopio, infatti nel caso della sola niturazione al plasma si ottiene una profondità di niturazione efficace, per entrambi i materiali, inferiore ai $40 \mu\text{m}$.

Dopo il trattamento combinato si ottiene una profondità di niturazione efficace di circa $75 \mu\text{m}$ per l'acciaio AISI 304 e di circa $115 \mu\text{m}$ per l'AISI 422.

^b calcolata come distanza tra la superficie esterna dello strato indurito ed il punto in cui la durezza di questo assume il valore convenzionale di 100HV superiore alla durezza a cuore del materiale

Trattamenti termici e rivestimenti

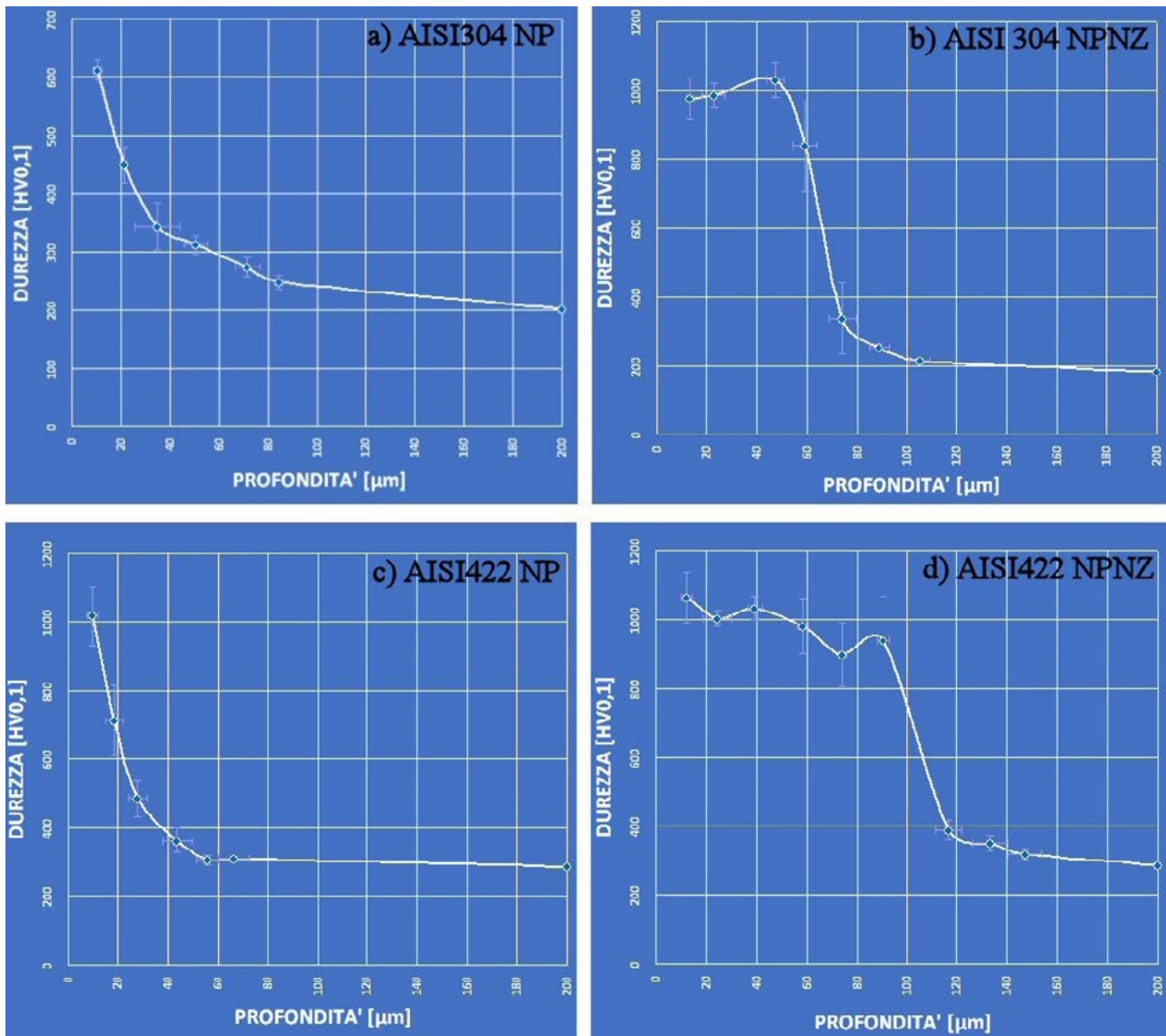


Fig. 2 – Profili di microdurezza HV0.1 ottenuti sulle sezioni dei campioni nitrurati AISI304 NP (a), AISI304 NPNZ (b), AISI422 NP (c) ed AISI422 NPNZ (d) / HV0.1 microhardness profiles obtained on the cross section of the following nitrided samples: AISI304 NP (a), AISI304 NPNZ (b), AISI422 NP (c), AISI422 NPNZ (d)

Dai risultati delle prove tribologiche, espressi come tasso di usura in Figura 3, si può notare come entrambi i trattamenti adottati (NP ed NPNZ) migliorino notevolmente le proprietà antiusura dei due materiali rispetto allo stato non trattato (NT), diminuendo il tasso di usura dei due materiali di oltre un ordine di grandezza. Il trattamento NPNZ si dimostra ancora una volta il più efficace, in quanto è in grado di portare entrambi gli acciai inossidabili al medesimo (ed estremamente ridotto) valore di tasso di usura (circa 1×10^{-6} mm³/Nm). Questo significa

che con il trattamento combinato NPNZ è possibile ottenere uno strato di nitruri superficiali sufficientemente omogeneo e spesso per entrambi i materiali, eliminando le differenze fra i due acciai legate al contenuto di carbonio in termini di proprietà tribologiche; questo non accade invece con il semplice trattamento NP, dove seppur la nitrurazione determini una notevole riduzione del tasso di usura permane una supremazia dell'acciaio a matrice martensitici (e ricco di carbonio) rispetto all'AISI304.

Heat treatments & coatings

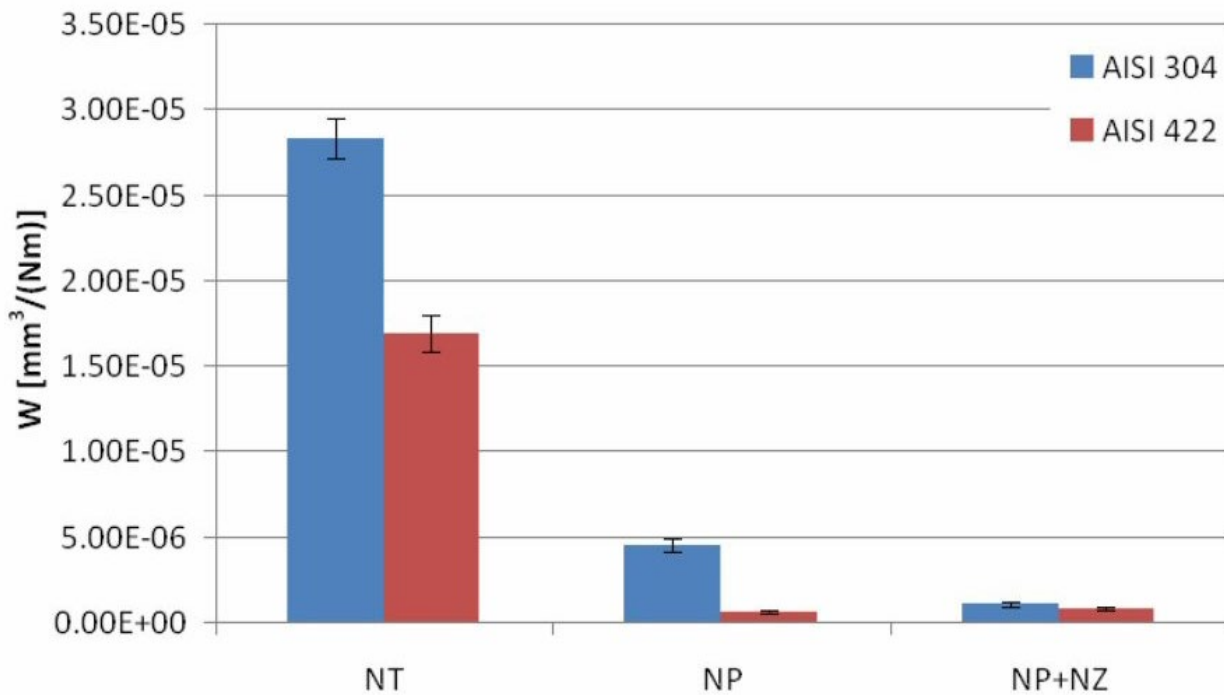


Fig. 3 –Tassi di usura calcolati per i diversi campioni nitrurati e confrontati con quelli dei relativi materiali non trattati, NT / Wear rates of the nitrided samples compared with the wear rate of the untreated materials, NT.

In Figura 4 sono riportati i risultati delle prove di corrosione accelerata (curve di polarizzazione) ottenuti per i due materiali

nei diversi stati studiati (NT = non trattato, NP = nitrurazione al plasma, NPNZ = processo combinato ionico-gassoso).

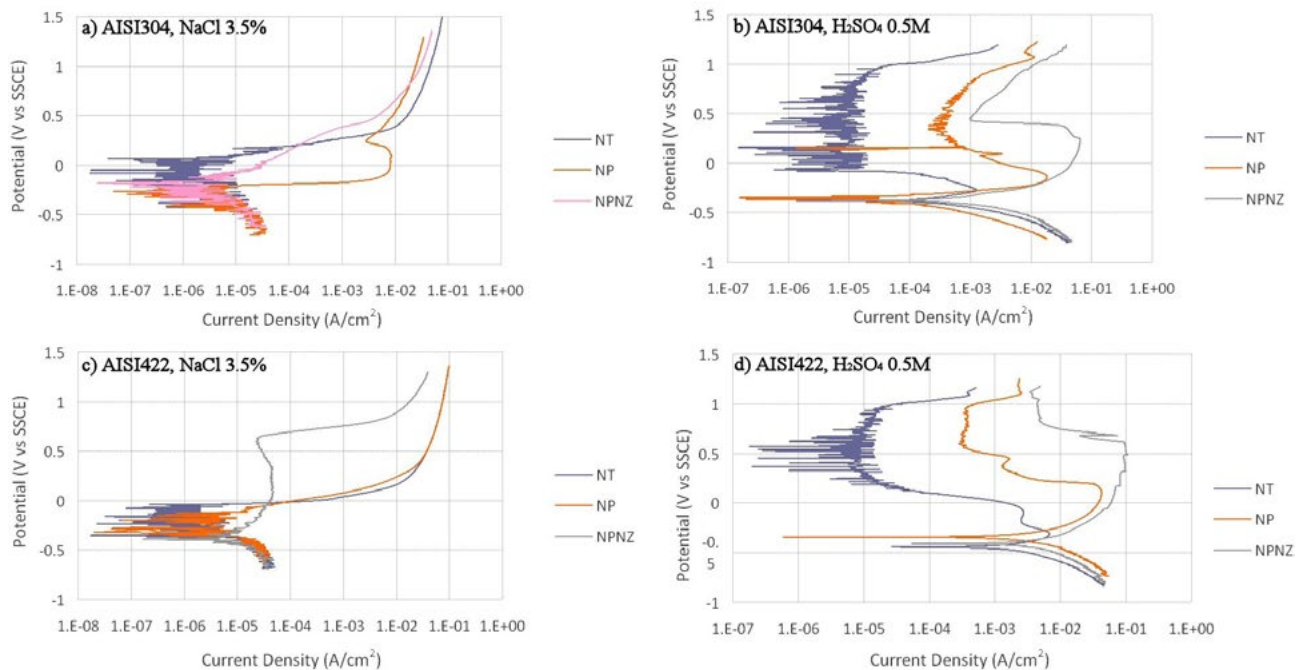


Fig. 4 – Curve di polarizzazione ottenute per i diversi campioni in due ambienti di test (NaCl 3.5% in peso ed H₂SO₄ 0.5M) / Polarization curves obtained for the different samples in two different testing solutions (NaCl 3.5% in weight and H₂SO₄ 0.5M).

Dai grafici è possibile osservare come entrambi i trattamenti termochimici applicati (NP ed NPNZ) vadano a modificare in maniera contenuta la resistenza a corrosione dei due materiali in ambiente salino (NaCl 3.5%); il risultato può essere interpretato come un bilanciamento fra gli effetti di i) impoverimento di cromo della matrice (determinato dalla precipitazione di carburi di cromo e di nitruri di cromo durante il trattamento), che dovrebbe portare ad una notevole diminuzione dell'intervallo di passivazione dei due inossidabili, e di ii) arricchimento superficiale di azoto in soluzione solida, in grado di migliorare la resistenza a pitting del materiale come riportato nell'introduzione [3-8]. Questo è da considerare come un ottimo risultato, in quanto a fronte del notevole miglioramento delle proprietà tribologiche ottenuto il prezzo da pagare in termini di riduzione di resistenza a corrosione è estremamente contenuto in ambiente salino.

Diversi i risultati in ambiente acido, in quanto in questo caso l'azoto in soluzione solida non porta benefici in termini di resistenza a corrosione, quindi prevale l'effetto di impoverimento di cromo che determina un notevole peggioramento della resistenza a corrosione dei due acciai (sia in termini di ampiezza dell'intervallo di passivazione che in termini di corrente media di passivazione); il trattamento più lungo (NPNZ), come logico aspettarsi, porta al peggioramento più marcato (in quanto si

può ipotizzare che la precipitazione di nitruri e carburi di cromo sia maggiore incrementando il tempo di permanenza dei materiali ad alta T in atmosfera nitrurante).

CONCLUSIONI

I risultati ottenuti permettono di affermare che l'innovativo trattamento combinato di nitrurazione ionica-gassosa (siglato NPNZ) applicato ad acciai inossidabili sia a matrice austenitica (AISI304) che martensitica (AISI422) porta a:

- un notevole incremento della profondità di nitrurazione efficace, con conseguente netto miglioramento delle proprietà tribologiche (tasso di usura) dei materiali, soprattutto per quanto riguarda l'AISI304;
- una resistenza a corrosione in ambiente salino (NaCl 3.5%) pressoché invariata rispetto ai materiali non trattati, grazie alla presenza di azoto in soluzione solida in grado di ostacolare il meccanismo di corrosione di tipo pitting;
- un netto peggioramento, atteso, della resistenza a corrosione in ambiente acido (H₂SO₄ 0.5M), in quanto in tale ambiente il meccanismo di corrosione (generalizzata) non trova beneficio nella presenza di azoto in soluzione solida, ma è legato soprattutto alla quantità di cromo disponibile in matrice per la passivazione superficiale, quantità sicuramente ridotta a causa della formazione di carburi e nitruri di cromo in fase di nitrurazione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R. Giovanardi, G. Poli, P. Veronesi, G. Parigi, N. Raffaelli. Trattamenti termochimici di nitrurazione e post-ossidazione su acciai 17-4PH: ottimizzazione dei parametri di processo per massimizzare la resistenza a corrosione. *La Metallurgia Italiana* 2015;107:15-23.
- [2] R. Giovanardi, G. Poli, P. Veronesi, G. Parigi. Trattamenti termochimici di nitrurazione ionica su acciai inossidabili: ottimizzazione dei parametri di processo per massimizzare la resistenza a corrosione. *Giornate nazionali sulla corrosione e protezione XI edizione*. 2015 Jun 15-17 Ferrara.
- [3] C.X. Li, T. Bell, Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. *Corrosion Science* 2004;46:1527-1547.
- [4] S.D. Chyou, H.C. Shih, The Effect of Nitrogen on the Corrosion of Plasma-Nitrided 4140 Steel. *Corrosion* 1991;47:31-34.
- [5] H.J. Grabke, The Role of Nitrogen in the Corrosion of Iron and Steels. *ISIJ International* 1996;36:777-786.
- [6] I. Olefjord, L. Wegrelius, The influence of nitrogen on the passivation of stainless steels. *Corrosion Science* 1996;38:1203-1220.
- [7] H. Baba, T. Kodama, Y. Katada, Role of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steels. *Corrosion Science* 2002;44:2393-2407.
- [8] U. Kamachi Mudali, P. Shankar, S. Ningshen, R.K. Dayal, H.S. Khatak, B. Raj, On the pitting corrosion resistance of nitrogen alloyed cold worked austenitic stainless steels. *Corrosion Science* 2002; 44:2183-2198.

Nitriding of stainless steels: combined plasma-gaseous process

R. Giovanardi, P. Veronesi, R. Sola, L. Borg, G. Parigi

In this work a combined process for the nitriding of stainless steels was developed, applying a first plasma nitriding treatment, which acts as an "activator" of the surface, then followed by a gaseous nitriding step, to increase the diffusion of the nitrogen and therefore the penetration of the treatment. The substrates for the process are two different stainless steels, AISI 304 and AISI 422, subjected to the single treatment of plasma nitriding (NP) and to the combined treatment of plasma nitriding followed by gaseous nitriding (NPNZ). The samples obtained were characterized (and compared with the two non-treated materials, NT) by cross-section micro-hardness profiles, metallographic analysis (SEM), wear tests (pin-on-disk tribometer) and accelerated corrosion tests (polarizations in acidic environment, H₂SO₄, and neutral saline, NaCl). The results obtained confirm that the combined treatment (NPNZ) is able to significantly increase the hardening depths, without excessively compromising the corrosion resistance in chlorides of the tested steels.

KEYWORDS: NITRIDING – STAINLESS STEELS – CORROSION