La Metallurgia Italiana
International Journal of the Italian Association for Metallurgy

Influenza delle condizioni di trattamento sulla resistenza a corrosione di acciai inossidabili austenitici nitrurati a bassa temperatura

F. Borgioli, E. Galvanetto, S. Caporali, L. Gabellini, T. Bacci

La nitrurazione a bassa temperatura è un metodo efficace per la modificazione superficiale degli acciai inossidabili austenitici, che consente di incrementarne la durezza superficiale e le proprietà tribologiche, ma le condizioni di trattamento risultano strettamente dipendenti dalla composizione dell'acciaio. In questa ricerca è stata valutata l'influenza delle condizioni di nitrurazione sulle caratteristiche microstrutturali, meccaniche e di resistenza a corrosione degli strati superficiali modificati ottenuti su un acciaio inossidabile austenitico esente da nichel (Ni-free), UNS S29225, e, per confronto, sugli acciai AISI 316L e AISI 202. Gli strati superficiali modificati sono costituiti essenzialmente dalla cosiddetta fase S. L'acciaio Ni-free risulta più sensibile alla precipitazione di nitruri, rispetto all'acciaio AISI 316L, costringendo quindi ad operare a temperature più basse di 400 °C. Scegliendo temperatura e durata di trattamento è possibile ottenere un miglioramento significativo della resistenza a corrosione in soluzioni al 5% di NaCl rispetto alla lega tal quale.

PAROLE CHIAVE: NITRURAZIONE, FASE S, ACCIAI INOSSIDABILI AUSTENITICI, CORROSIONE LOCALIZZATA

INTRODUZIONE

Gli acciai inossidabili austenitici sono impiegati in molti settori industriali grazie alla loro elevata resistenza a corrosione in molti ambienti [1]. Tra questi, i cosiddetti acciai inossidabili esenti da nichel (Ni-free), in cui il Ni è sostituito da manganese (Mn) e azoto (N) come elementi austenitizzanti, sono particolarmente interessanti, in quanto hanno buone proprietà meccaniche, resistenza a corrosione e biocompatibilità [1,2].

La bassa durezza, le scarse proprietà tribologiche e l'insorgere di fenomeni di corrosione localizzata in alcuni ambienti, come quelli contenenti cloruri, costituiscono delle limitazioni all'utilizzo di questi acciai, che possono essere superate grazie a trattamenti di ingegnerizzazione delle superfici, come la nitrurazione a bassa temperatura. Questo trattamento è stato oggetto di numerosi studi negli ultimi anni, perché consente di incrementare in modo significativo la durezza e la resistenza ad usura, mantenendo o addirittura aumentando la resistenza a corrosione degli acciai inossidabili austenitici in soluzioni contenenti cloruri, grazie alla formazione di una fase soprassatura di N (fino a ~38 at.%) nel reticolo espanso e

F. Borgioli, E. Galvanetto,
S. Caporali, L. Gabellini, T. Bacci
Università di Firenze

distorto dell'austenite, nota come "austenite espansa" o "fase S" [1,3-6]. La possibilità di ottenere strati superficiali modificati senza la precipitazione di una quantità significativa di nitruri dipende non solo dalle condizioni di trattamento, ma anche dalla composizione degli acciai utilizzati. Mentre la nitrurazione su acciai Cr-Ni, come AISI 304 e AISI 316, è un processo largamente studiato e ormai ben consolidato, quella su acciai Ni-free è una vera sfida, che ha portato a concludere che sia difficile ottenere strati modificati costituiti da fase S senza la precipitazione di nitruri [4,7].

Nella presente memoria è valutata l'influenza delle condizioni di nitrurazione, effettuata con il processo in scarica ionica, sulle caratteristiche microstrutturali, meccaniche e di resistenza a corrosione degli strati superficiali modificati ottenuti su un acciaio inossidabile austenitico Ni-free, UNS S29225; per confronto, trattamenti sono stati effettuati in condizioni selezionate anche su un acciaio Cr-Mn a basso contenuto di Ni, AISI 202, e un acciaio Cr-Ni, AISI 316L.

PROCEDURA SPERIMENTALE

Sono state utilizzate tre tipologie di acciaio, Ni-free UNS S29225 (% peso: C, 0.20; Cr, 17.7; Ni, 0.05; Mn, 10.5; Mo, 3.0; N, 0.53) (Pitting Resistance Equivalent Number, PREN: 36.1), in forma di dischi (diametro: 18 mm; spessore: 0.7 mm), AISI 316L (% peso: C, 0.029; Cr, 16.6; Ni, 10.3; Mn, 0.9; Mo, 2.01) (PREN 24.0) e AISI 202 (% peso: C, 0.065; Cr, 17.0; Ni, 4.1; Mn, 7.7; N, 0.15) (PREN: 19.4), entrambi in forma di parallelepipedi (39x16x0.7 mm). I campioni sono stati levigati con carte abrasive (SiC) e lappati con panni diamantati fino alla granulometria 6 μm.

I trattamenti di nitrurazione sono stati effettuati con il processo in scarica ionica [8]. Prima della nitrurazione i campioni sono stati sottoposti a sputtering catodico, per rimuovere lo strato di passività, a una pressione di 110 Pa in un'atmosfera contenente 80 vol. % N_2 e 20 vol. % H_2, fino a 300 °C. La pressione e la temperatura sono state quindi portate fino ai valori nominali per la nitrurazione. I parametri di trattamento sono stati i seguenti: temperatura, 360 e 380 °C; pressione, 340 Pa; durata, 1, 3 e 5 h; miscela di gas di trattamento (rapporto di volumi percentuali), 50/50 N_2/H_2, presa come condizione di riferimento, 40/60 N_2/H_2 e 40/50/10 N_2/H_2/Ar. Ulteriori trattamenti sono stati effettuati anche a 400 °C, 500 Pa, 3 h con 80/20 N_2/H_2.

La microstruttura dei campioni trattati è stata esaminata usando tecniche di microscopia ottica ed elettronica a scansione (SEM) e microanalisi (EDS). Le fasi presenti sono state determinate mediante analisi diffrattometrica di raggi X (configurazione: Bragg-Brentano; sorgente: Cu Kα). Misure di microdurezza sono state effettuate sulla superficie dei campioni trattati e non con un indentatore Knoop (carico: 10 e 50 gf). I valori di microdurezza forniti rappresentano la media di almeno dieci misure realizzate in zone diverse della superficie di ciascuna tipologia di campione.

Il comportamento a corrosione è stato valutato ponendo in contatto i campioni con una soluzione al 5% di NaCl, aerata, a temperatura ambiente, utilizzando una cella orizzontale in Pyrex in configurazione a 3 elettrodi, impiegando come riferimento un elettrodo Ag/AgCl (3.5 M KCl) e come controelettrodo una griglia di platino. La superficie del campione esposta all'elettrolita è stata 1 cm^2. Tutti i test sono stati effettuati dopo un periodo di stabilizzazione di 18 h. Le misure di spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS) sono state condotte al potenziale di circuito aperto (OCP) dei campioni, in un intervallo di frequenze tra 10 kHz e 25 mHz, con 10 punti per decade e un'ampiezza ac (rms) di 5 mV. Le curve di polarizzazione sono state ottenute con 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

Il trattamento di nitrurazione causa la formazione di uno strato superficiale modificato, costituito da due strati sovrapposti, in cui i bordi di grano sono la continuazione di quelli della matrice austenitica (Fig. 1). Nello strato più esterno si osservano sottili linee, associabili a linee di scorrimento, la cui quantità dipende sia dalle condizioni di nitrurazione sia dall'acciaio esaminato, mentre lo strato più interno risulta uniforme e senza caratteristiche distintive. L'analisi diffrattometrica ha mostrato che lo strato più esterno è costituito principalmente dalla cosiddetta fase S. Sono presenti anche i picchi di una soluzione solida di N nella martensite esagonale, ε_N' (e.c.). Questa fase, analoga alla martensite ε′ indotta da sforzi esterni, è legata alle deformazioni plastiche localizzate dovute alla formazione degli strati modificati [8-10]. Nello strato più interno è presente una soluzione solida di elementi interstiziali (azoto, carbonio) nel reticolo c.f.c. dell'austenite, γ(N,C). Negli strati modificati non è stata rilevata la presenza di carburi.

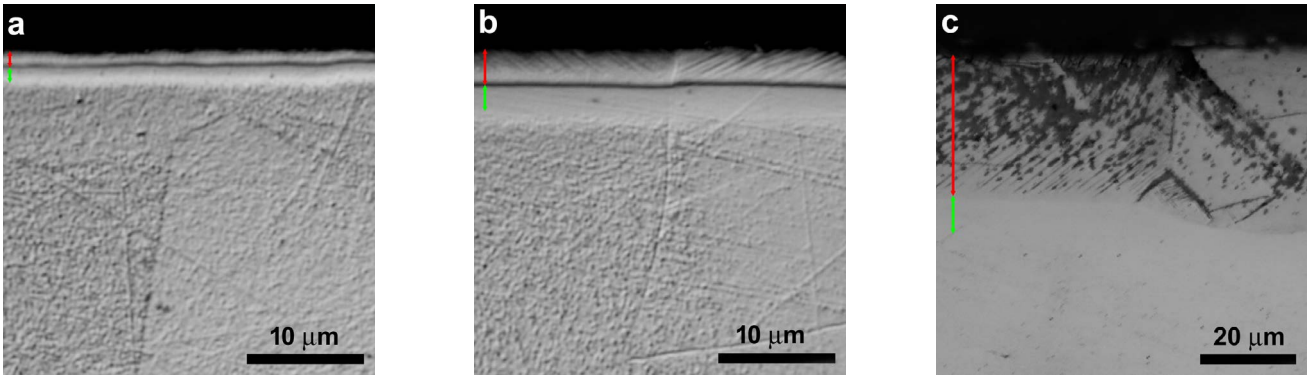

Fig.1 - Micrografie di campioni di acciaio Ni-free nitrurati a 360°C (a), 380 °C (b), e 400 °C (c) per 3 h (i marker rossi e verdi indicano, rispettivamente, lo strato modificato più esterno e quello più interno) / Micrographs of Ni-free steel specimens nitrided at 360°C (a), 380 °C (b), and 400 °C (c) for 3 h (the red and green markers indicate the outer and inner modified layers, respectively)

Nei campioni di acciaio Ni-free nitrurati a 360 °C lo strato più esterno presenta poche linee di scorrimento (Fig. 1a), che tendono ad aumentare con la durata del trattamento. Lo spessore dello strato modificato nel suo complesso aumenta con l'aumentare della durata di trattamento e varia da ~ 2.3 μm (t = 1 h) a ~ 3.7 μm (t = 5 h). Con un trattamento a 380 °C, nello strato più esterno le linee di scorrimento diventano ben evidenti e molto numerose nell'acciaio Ni-free (Fig. 1b). Sebbene l'analisi metallografica non evidenzi la presenza di nitruri, non si può completamente escludere la precipitazione del nitruro ε, $M_{2-3}N$ (M = Fe, Cr, Mn, Mo), che si può formare dalla fase ε_N' in seguito a una disposizione ordinata degli atomi di N e a una distorsione del reticolo e.c. [9]. Lo spessore complessivo dello strato è, per un trattamento di 3 h, di ~ 6.9 μm. Analoghi trattamenti effettuati sull'acciaio AISI 202 hanno evidenziato la formazione di strati modificati dalle caratteristiche simili a quelle osservate nell'acciaio Ni-free, con uno strato più esterno con numerose linee di scorrimento, mentre nell'acciaio AISI 316L si osservano solo poche linee di scorrimento. Ulteriori trattamenti sono stati effettuati a 380 °C in un'atmosfera contenente 40/60 N_2/H_2 o 40/50/10 N_2/H_2/Ar. La morfologia degli strati modificati non cambia, rispetto ai trattamenti fatti con 50/50 N_2/H_2, così come le fasi presenti, ma si nota una riduzione dello spessore complessivo dello strato (~ 5.5 μm), a causa della minore quantità di N disponibile per la diffusione.

Effettuando la nitrurazione a 400 °C l'aspetto dello strato modificato cambia significativamente. Utilizzando condizioni di trattamento (80/20 N_2/H_2, 500 Pa, 3 h), che per l'acciaio AISI 316L consentono di produrre strati superficiali modificati costituiti essenzialmente da fase S senza la precipitazione di nitruri [6], per l'acciaio Ni-free si ottiene una significativa formazione di nitruri, CrN e ε-$M_{2-3}N$, che tendono a precipitare sia a bordo grano che in corrispondenza delle linee di scorrimento, come evidenziato dall'attacco chimico (Fig. 1c).

Tutti i trattamenti esaminati consentono di aumentare significativamente la durezza superficiale, rispetto alla lega non trattata (340 ± 6 $HK_{0.05}$). Con un carico di 10 g_f è possibile ottenere valori di durezza di ~1200 $HK_{0.01}$ o superiori, mentre con un carico di 50 g_f la durezza dipende dallo spessore degli strati modificati. Ad esempio, nitrurazioni a 360 °C consentono di avere durezze che variano tra 493 ± 6 $HK_{0.05}$ (t = 1 h) e 614 ± 22 $HK_{0.05}$ (t = 5 h), mentre effettuando il trattamento a 380 °C, 3 h, si raggiunge una durezza di 1009 ± 29 $HK_{0.05}$ (50/50 N_2/H_2), che si riduce quando il contenuto di azoto nell'atmosfera di trattamento viene diminuito, a causa del minor spessore dello strato (622 ± 18 $HK_{0.05}$ (40/60 N_2/H_2), 590 ± 19 $HK_{0.05}$ (40/50/10 N_2/H_2/Ar)).

Il comportamento a corrosione dei campioni nitrurati è stato valutato ponendoli in contatto con una soluzione al 5% di NaCl, aerata. In Fig. 2a sono mostrati i diagrammi di Nyquist rappresentativi delle impedenze di campioni nitrurati a 360 e 380 °C (t = 3 h) e a 400 °C, insieme a quello di un campione non trattato. Per i campioni nitrurati a 360 e 380 °C si osserva un andamento tendente a un semicerchio con ampiezza maggiore rispetto a quello dei campioni non trattati, fatto che suggerisce che la resistenza a corrosione di questi campioni nitrurati sia maggiore rispetto a quella della lega tal quale. Di contro, per i campioni nitrurati a 400 °C il semicerchio è significativamente più piccolo, indice di un peggioramento della resistenza a corrosione imputabile alla presenza di nitruri nello strato modificato.

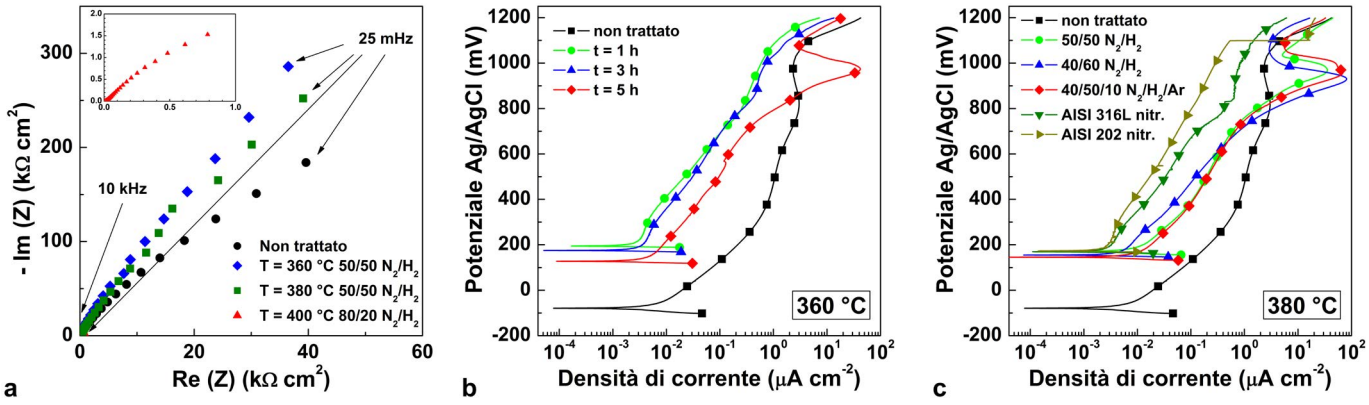

Fig.2 - Diagrammi di Nyquist di campioni non trattati e nitrurati (3 h) (a); curve potenziodinamiche di campioni non trattati e nitrurati (3 h) a 360 °C (b) e 380 °C (c) / Nyquist plots of untreated and nitrided (3 h) specimens (a); polarization curves of samples untreated and nitrided (3 h) at 360 °C (b) and 380 °C (c).

In Fig. 2b sono mostrate le curve potenziodinamiche di campioni nitrurati a 360 °C da 1 a 5 h. Per tutti i campioni l'andamento tensione-corrente è quello caratteristico di un materiale con comportamento passivo.

Tutte le durate di trattamento esaminate consentono di aumentare in modo significativo il potenziale di corrosione (E_{corr}) rispetto alla lega tal quale. Le correnti anodiche nel ramo di passività tendono ad essere significativamente più piccole rispetto a quelle della lega tal quale per i campioni nitrurati per 1 e 3 h, mentre per quelli nitrurati per 5 h si osservano valori bassi che aumentano a partire da circa +630 mV (Ag/AgCl) fino a circa +950 mV (Ag/AgCl), per poi tornare a valori inferiori. Dopo il test la superficie dei campioni tal quali presenta fenomeni di crevice in corrispondenza della guarnizione (Fig. 3a). I campioni nitrurati per 1 e 3 h non mostrano fenomeni di corrosione significativi (Fig. 3b). Nei campioni nitrurati a 5 h si osserva una regione più scura in corrispondenza di parte della guarnizione, suggerendo l'inizio di fenomeni di crevice.

In Fig. 2c sono mostrate le curve potenziodinamiche di campioni nitrurati a 380 °C (t = 3 h) utilizzando diverse composizioni di gas di trattamento; per confronto sono riportate anche le curve di campioni di AISI 316L e AISI 202 nitrurati (t = 3 h, 50/50 N_2/H_2). I campioni Ni-free presentano un andamento tensione-corrente simile a quello osservato per i campioni nitrurati a 360 °C, 5 h, così come è simile l'aspetto della superficie dopo il test (Fig. 3c). Per tutte le tipologie di trattamento, in qualche campione sono presenti anche pochi pit poco profondi. La diminuzione del contenuto di azoto nell'atmosfera di trattamento non comporta significative variazioni. Per i campioni nitrurati di AISI 316L e AISI 202 si osserva un marcato incremento della resistenza a corrosione, con E_{corr} confrontabili con quelli registrati per l'acciaio Ni-free nitrurato e basse correnti anodiche nel ramo di passività. Dopo il test, la superficie mostra la presenza solo di qualche pit poco profondo (Fig. 3d).

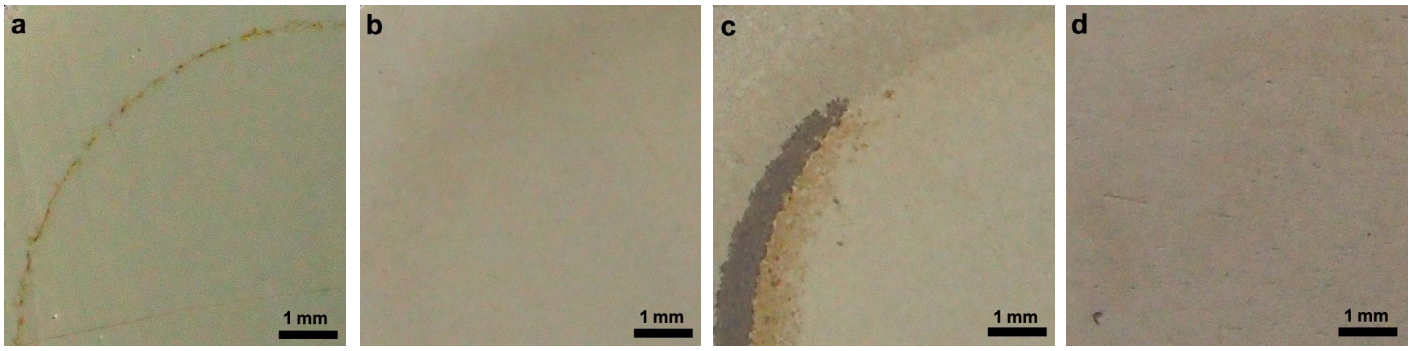

Fig.3 - Morfologia superficiale dopo prove potenziodinamiche: acciaio Ni-free tal quale (a), nitrurato (3 h) a 360 (b) e 380 (c) °C; AISI 316L nitrurato (3 h) a 380 °C (d) / Surface morphology after potentiodynamic tests: Ni-free steel untreated (a) and nitrided (3 h) at 360 (b) and 380 (c) °C; AISI 316L nitrided (3 h) at 380 °C (d).

I risultati ottenuti indicano che, come l'AISI 202 [6,8], anche l'acciaio Ni-free UNS S29225 è particolarmente sensibile alla temperatura di nitrurazione, presumibilmente a causa dell'elevato contenuto di Mn, che tende a formare nitruri. Di conseguenza, per ottenere strati modificati con quantità trascurabili di nitruri e mantenere, o addirittura incrementare, la resistenza a corrosione, occorre operare a temperature inferiori a 400 °C. Si può supporre che il picco di correnti anodiche e la formazione di crevice ad esso associata, rilevati su campioni di acciaio Ni-free trattati a 360 °C per tempi lunghi (5 h) o a 380 °C, siano legati alla struttura eterogenea costituita dalla fase S e dalla martensite ε_N' e/o nitruri precipitati, che rende più difficile la ripassivazione quando insorgono fenomeni corrosivi. Simili andamenti delle correnti anodiche sono stati osservati anche su campioni di acciai AISI 316L, AISI 304L e AISI 202 nitrurati a bassa temperatura [8], e su campioni di acciai inossidabili austenitici non trattati di tipo Ni-free, 22Cr-18Mn-0.83N [11], e superaustenitico, UNS S31254 [12], e possono essere attribuiti principalmente all'ossidazione di Cr(III) a Cr(VI) [12].

CONCLUSIONI

La nitrurazione a bassa temperatura, effettuata sull'acciaio inossidabile austenitico Ni-free UNS S29225 consente di ottenere strati superficiali modificati costituiti essenzialmente da fase S purché si operi a temperature inferiori a 400°C. Questo acciaio, infatti, risulta particolarmente sensibile alla formazione di nitruri, al contrario di quanto osservato per l'acciaio AISI 316L. I trattamenti effettuati a 360 e 380 °C consentono un incremento della durezza superficiale. La resistenza a corrosione in una soluzione al 5% di NaCl risulta significativamente aumentata soprattutto per i campioni nitrurati a 360 °C per tempi brevi. All'aumentare della durata del trattamento o operando a 380 °C si osserva l'insorgere di fenomeni di crevice, presumibilmente legati alla presenza, insieme alla fase S, della martensite ε_N' e/o nitruri precipitati, che rendono più difficile la ripassivazione.

BIBLIOGRAFIA

[1] Lo KH, Shek CH, Lai JKL. Recent developments in stainless steels. Mater Sci Eng R. 2009;65:39–104.
[2] Patnaik L, Maity SR, Kumar S. Status of nickel free stainless steel in biomedical field: A review of last 10 years and what else can be done. Mater Today: Proc. 2020;26:638–634.
[3] Bell T. Current Status of Supersaturated Surface Engineered S-Phase Materials. Key Eng Mater. 2008;373–374:289–295.
[4] Dong H. S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys. Int Mater Rev. 2010;55:65–98.
[5] Somers MAJ, Christiansen TL. Low temperature surface hardening of stainless steel. In Thermochemical Surface Engineering of Steels; Mittemeijer EJ, Somers MAJ (Eds.). Oxford: Woodhead Publishing; 2015. 557–579 p.
[6] Borgioli F. From Austenitic Stainless Steel to Expanded Austenite-S Phase: Formation, Characteristics and Properties of an Elusive Metastable Phase. Metals. 2020;10:187(46 pp.).
[11] Sun S, Wei S, Wang G, Jiang Z, Lian J, Ji C. The Synthesis and Electrochemical Behavior of High-Nitrogen Nickel-Free Austenitic Stainless Steel. J Mater Eng Perform. 2014;23:3957-3962.
[12] Afonso MLCA, Jaimes RFVV, Nascente PAP, Rogero SO, Agostinho SML. Surface characterization, electrochemical behaviour and cytotoxicity of UNS S31254 stainless steel for orthopaedic applications. Mater Lett. 2015;148:71-75.
[7] Buhagiar J, Li X, Dong H. Formation and microstructural characterisation of S-phase layers in Ni-free austenitic stainless steels by low-temperature plasma surface alloying. Surf Coatings Technol. 2009;204: 330–335.
[8] Borgioli F, Galvanetto E, Bacci T. Low temperature nitriding of AISI 300 and 200 series austenitic stainless steels. Vacuum. 2016;127:51–60.
[9] Lei MK, Huang Y, Zhang ZL. In situ transformation of nitrogen-induced h.c.p. martensite in plasma source ion-nitrided austenitic stainless steel. J Mater Sci Lett. 1998;17:1165–1167.
[10] Tao X, Liu X, Matthews A, Leyland A. The influence of stacking fault energy on plasticity mechanisms in triode-plasma nitrided austenitic stainless steels: Implications for the structure and stability of nitrogen-expanded austenite. Acta Mater. 2019;164:60–75
[11] Sun S, Wei S, Wang G, Jiang Z, Lian J, Ji C. The Synthesis and Electrochemical Behavior of High-Nitrogen Nickel-Free Austenitic Stainless Steel. J Mater Eng Perform. 2014;23:3957-3962.
[12] Afonso MLCA, Jaimes RFVV, Nascente PAP, Rogero SO, Agostinho SML. Surface characterization, electrochemical behaviour and cytotoxicity of UNS S31254 stainless steel for orthopaedic applications. Mater Lett. 2015;148:71-75.

Influence of treatment conditions on the corrosion resistance of low temperature nitrided austenitic stainless steels

Low temperature nitriding is an effective method of surface modification of austenitic stainless steels, which allows to improve their surface hardness and tribological properties, but the treatment conditions depend on steel composition. In this research the influence of nitriding conditions on the microstructural, mechanical and corrosion resistance characteristics of the modified surface layers has been evaluated for a Ni-free steel, UNS S29225, and, for comparison, for AISI 316L and AISI 202 steels. The modified surface layers consist mainly of the so called S phase. Ni-free steel is more sensitive to nitride precipitation than AISI 316L, so that treatments should be carried out at temperatures lower than 400 °C. By choosing the appropriate nitriding temperature and duration it is possible to obtain a significant increase of corrosion resistance in a 5% NaCl solution, in comparison with the untreated alloy.

KEYWORDS: NITRIDING, S PHASE, AUSTENITIC STAINLESS STEELS, LOCALISED CORROSION