

IN RESUMÉ

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

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

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

Procedimento

Campioni prismatici (30x17x3 mm) sono stati ricavati da una barra di acciaio AISI 304L ricotto (diametro: 60 mm); la composizione chimica dell'acciaio era la seguente (% peso): C 0.019, Cr 18.32, Ni 9.10, Mn 1.12, Si 0.67. I campioni sono stati levigati con carte abrasive (SiC) e lappati con panni diamantati fino ad una granulometria di 6 μm . L'analisi diffrattometrica ha

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

ab 1 – Caratteristiche degli strati modificati (fasi presenti nello strato modificato più esterno; spessore complessivo degli strati, d; microdurezza superficiale, HK_{0,05})

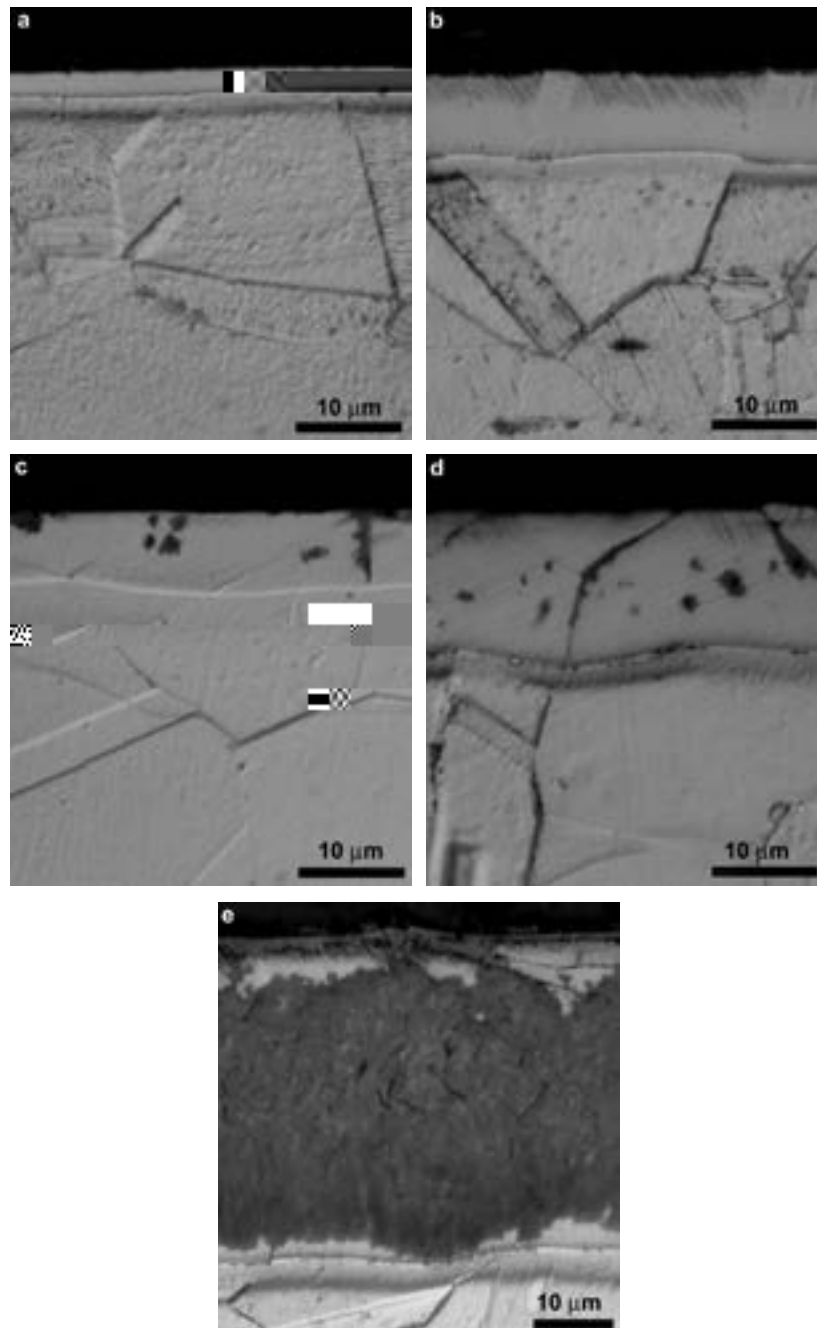
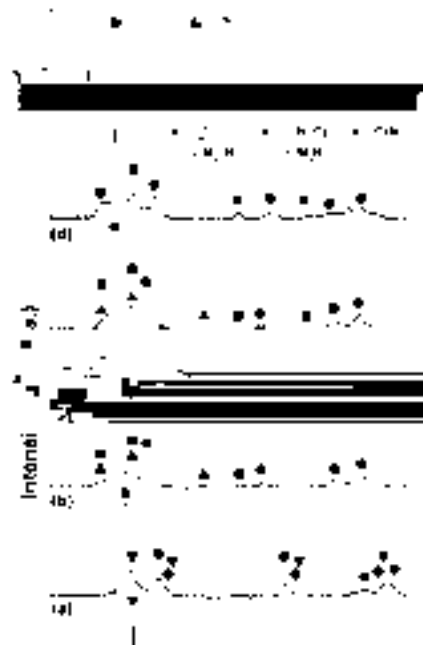


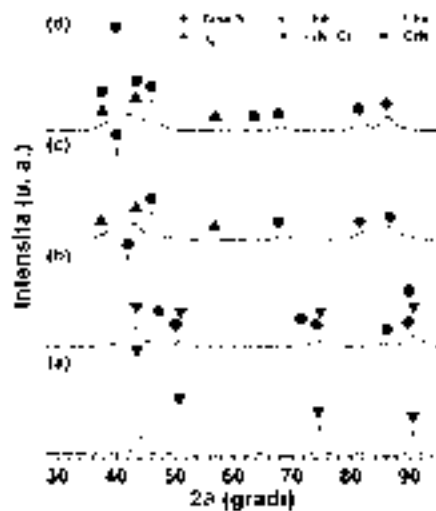
Fig – Micrografie degli strati superficiali modificati di campioni niturati nelle seguenti condizioni: 400 °C e 10 mbar (a), 430 °C e 10 mbar (b), 430 °C e 2.5 mbar (c), 450 °C e 10 mbar (d), 500 °C e 10 mbar (e) (durata del trattamento: 5 h) /Micrographs of the modified surface layers of samples nitrided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

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

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



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



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

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

L'effetto della temperatura sulle caratteristiche degli strati modificati è stato valutato mantenendo costanti pressione (10 mbar) e durata (5 h) del trattamento. Quando i campioni sono

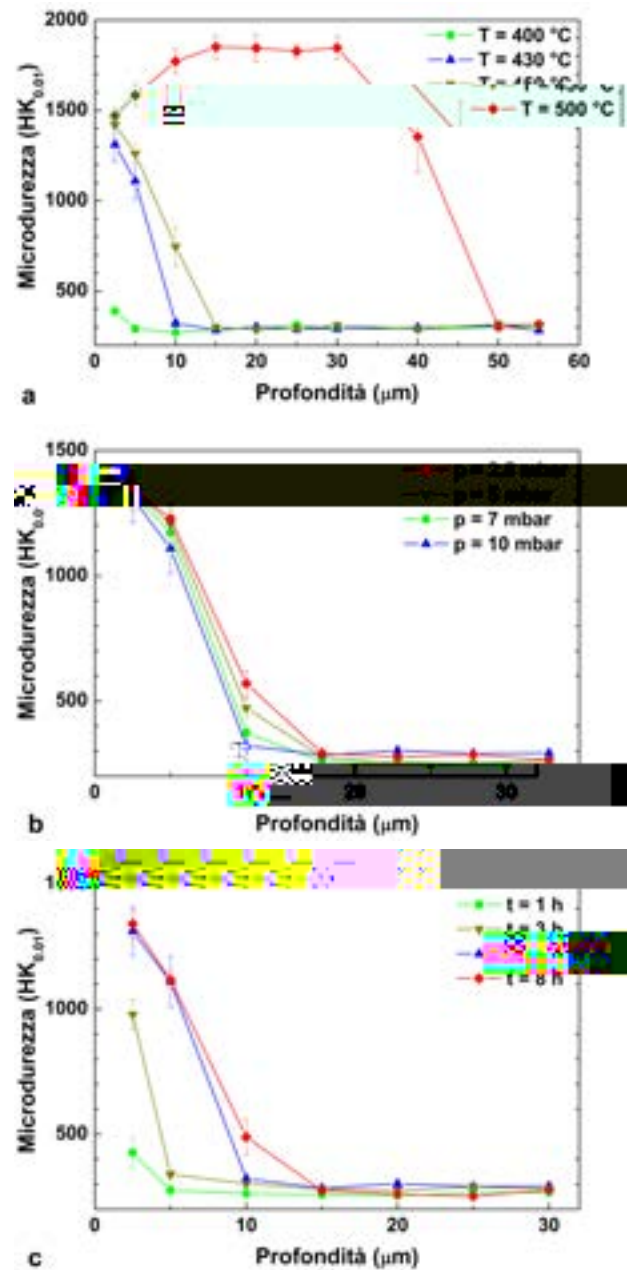


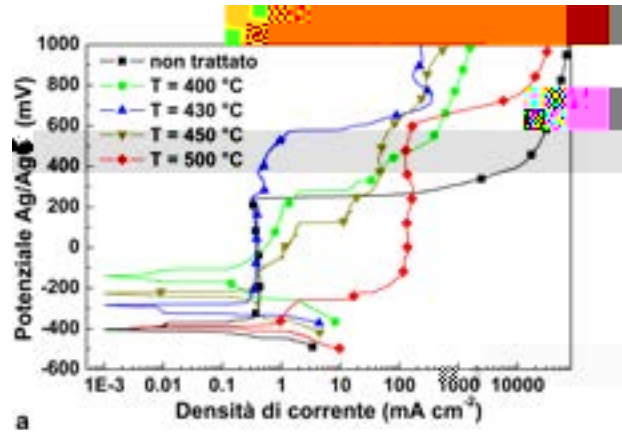
Fig 5 – Profili di microdurezza di campioni nitrurati a diverse temperature (pressione: 10 mbar; durata: 5 h) (a), pressioni (temperatura: 430 °C; durata: 5 h) (b) e durate (temperatura: 430 °C; pressione: 10 mbar) (c) / Microhardness profiles of samples nitrided using different temperatures (pressure: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

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

pressione di nitrurazione, in accordo con le osservazioni morfologiche.

Co... o... n

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



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

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

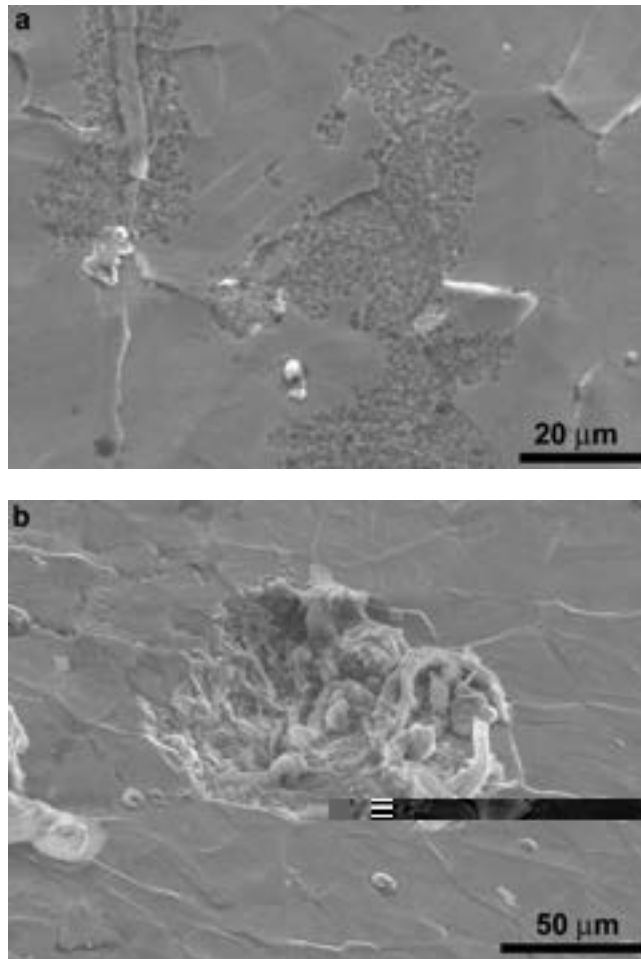


Fig 7 – Particolari della morfologia della superficie dopo il test di corrosione di campioni nitrurati a 430 (a) e 500 (b) °C / Details of the surface morphology after corrosion test of samples nitrided at 430 (a) and 500 (b) °C.

Quantità maggiori di nitruri causano una diminuzione di E_{pit}

Lo scenario globale di carenze idriche