

Trattamenti termochimici di nitrurazione e post-ossidazione su acciai 17-4PH: ottimizzazione dei parametri di processo per massimizzare la resistenza a corrosione

R. Giovanardi, G. Poli, P. Veronesi, G. Parigi, N. Raffaelli

L'acciaio inossidabile 17-4PH viene solitamente trattato termicamente per incrementarne le proprietà meccaniche. Per migliorare ulteriormente la resistenza ad usura di tale acciaio è possibile sottoporlo a trattamenti termochimici, quali ad esempio la nitrurazione. Trattandosi di un acciaio inossidabile, in grado di presentare allo stato di fornitura una notevole resistenza a corrosione conferita dall'elevato contenuto di cromo presente in lega, viene spontaneo chiedersi se e quanto i trattamenti termici e termochimici possano influenzare questa proprietà.

Lo scopo del presente lavoro è quello di valutare come l'applicazione di trattamenti termici e termochimici, solitamente impiegati per incrementare proprietà meccaniche e anti-usura, influiscano sulla resistenza a corrosione dell'acciaio e di intervenire sulle variabili di processo degli stessi (oppure mediante trattamenti successivi quali la post-ossidazione) al fine di individuare le condizioni di trattamento ottimali per preservare una discreta resistenza a corrosione. A tale scopo sono state eseguite prove di corrosione accelerata, mediante acquisizione di curve di polarizzazione in cella elettrochimica, su provini sottoposti a diverse combinazioni di trattamenti termici e termochimici (invecchiamento H1025, nitrurazione, post-ossidazione) eseguiti in diverse combinazioni di tempi e temperature. Oltre alla caratterizzazione elettrochimica i provini sono stati sottoposti a prove di microdurezza HV superficiale ed in sezione, per valutare l'effettiva efficacia dei trattamenti applicati in termini di proprietà meccaniche ed antiusura. Nonostante i migliori risultati in termini di incremento della durezza superficiale e di profondità di indurimento siano stati raggiunti con trattamenti che compromettono notevolmente la resistenza a corrosione dell'acciaio, il lavoro svolto ha permesso di individuare ed ottimizzare sequenze di trattamenti che permettono di preservare quasi completamente la resistenza a corrosione dell'acciaio, pur incrementando la durezza superficiale fino a valori di oltre 850HV.

Parole chiave: Acciaio inossidabile - Corrosione - Trattamenti termici - Caratterizzazione materiali

INTRODUZIONE

Gli acciai inossidabili PH (precipitation hardening) trovano impiego in una varietà di applicazioni, quali raccordi aerei [1], ingranaggi e fasteners [2, 3], componenti per reattori nucleari [4-7], tuttavia il loro utilizzo è fortemente limitato dalla loro relativamente bassa durezza e soprattutto dal-

le scarse proprietà tribologiche. Per questo motivo risulta estremamente interessante la possibilità di applicare trattamenti superficiali o rivestimenti che possano incrementare le proprietà antiusura di tali acciai. In questo lavoro verranno sperimentati trattamenti termochimici di nitrurazione e post-ossidazione sull'acciaio 17-4PH, con lo scopo di incrementare le proprietà tribologiche di tale acciaio senza comprometterne eccessivamente la resistenza a corrosione. In particolare si cercheranno condizioni operative di trattamento che garantiscano:

- la formazione di composti ad elevata durezza in zona superficiale;
- il mantenimento di un elevato contenuto di cromo non legato (come carburo o nitruro) che possa garantire elevata resistenza a corrosione dell'acciaio.

In bibliografia sono presenti alcuni studi che riportano le modifiche strutturali subite dall'acciaio 17-4PH quando

R. Giovanardi, G. Poli, P. Veronesi
Università di Modena e Reggio Emilia,
Dipartimento di Ingegneria 'Enzo Ferrari',
Via Vignolese 905, 41125 Modena

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

sottoposto a trattamenti di nitrurazione a diverse temperature [4]. In particolare si ha che:

- i) per basse temperature di trattamento l'azoto diffonde nella fase α dell'acciaio, determinandone la saturazione e rendendo più stabile una struttura c.f.c. (vista la sua azione γ -gena); in queste condizioni è possibile ottenere una fase α' N (martensite contenente azoto sovrasatura).
- ii) già a temperature di 350°C è possibile la formazione di una fase S metastabile, costituita da austenite espansa (γ N).
- iii) per temperature pari o superiori ai 420°C la fase metastabile S scompare, a causa della formazione di nitruri di cromo (trasformazione fase-S \rightarrow α' N + CrN).
- iv) per temperature superiori ai 450°C si ha completa scomparsa anche della fase α' N a favore dei nitruri di cromo (trasformazione α' N \rightarrow α + CrN).

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.

Nel presente lavoro si ricerca tuttavia una condizione di trattamento che possa garantire sì un incremento della durezza superficiale, ma senza compromettere eccessivamente la resistenza a corrosione del materiale. Trattamenti che portano alla formazione di elevati tenori di CrN saranno pertanto da escludere, in quanto determineranno un impoverimento di cromo tale da rendere l'acciaio non più in grado di passivarsi.

Saranno pertanto possibili diverse strategie di trattamento:

- lavorare a temperature inferiori ai 450°C, cercando la giusta combinazione di tempi e temperature di trattamento tali da incrementare la microdurezza superficiale senza portare ad eccessivo impoverimento di cromo della matrice;
- lavorare nelle condizioni che garantiscono la maggior microdurezza superficiale (450°C o superiori) tentando di ripristinare la resistenza a corrosione mediante un post-trattamento di ossidazione.

Un'ulteriore variabile è costituita dal trattamento di invecchiamento artificiale. Gli acciai PH sono infatti quasi sempre sottoposti a tale trattamento, che induce la precipitazione di intermetallici estremamente fini, allo scopo di incrementarne la durezza (Precipitation Hardening). Il trattamento di invecchiamento, che può variare a seconda della composizione dell'acciaio, consiste solitamente in un riscaldamento a temperature nel range dei 500-600°C, mantenimento a tali temperature per un periodo di tempo di circa 4 ore e successivo raffreddamento in aria.

Per valutare l'influenza che il trattamento di invecchiamento può avere sui successivi trattamenti termochimici applicati, sono stati previsti trattamenti di nitrurazione (a parità di condizioni) sia su provini invecchiati (selezionando come invecchiamento standard l'H 1025¹) che su provini allo stato solubilizzato.

¹ invecchiamento alla T di 550° (\pm 8°C) per un tempo di 4 ore e successivo raffreddamento in aria

Sigla campione	Tipo di trattamento
A	solubilizz. + invecchiamento H1025
B	solubilizz. + nitrurazione 520° 12h + post-ossidazione a 470°
C	solubilizz. + invecchiamento H1025 + nitrurazione 520° 12h + post-ossidazione a 470°
D	solubilizz. + nitrurazione 470° 4h + post-ossidazione a 470°
E	solubilizz.+ invecchiamento H1025 + nitrurazione 470° 4h + post-ossidazione a 470°
H	solubilizz.+ nitrurazione 400° 16h
I	solubilizz. + invecchiamento H1025 + nitrurazione 400° 16h
L	solubilizzazione (stato di fornitura)
M	solubilizz. + nitrurazione 440° 16h + post-ossidazione a 440°
N	solubilizz. + nitrurazione 440° 16h

Tab. 1: codifica campioni e specifiche trattamenti termici e termochimici applicati.

Tab. 1: samples identification, in term of thermal and thermochemical treatments applied

In Tabella 1 sono riportati i trattamenti individuati per condurre la ricerca. Oltre al campione allo stato di fornitura, cioè privo di trattamenti (campione L) sono state previste diverse combinazioni di trattamenti che prevedono appunto: i) invecchiamento H1025, ii) nitrurazione ionica, iii) post-ossidazione. In particolare la nitrurazione è stata condotta introducendo in camera per primo l'idrogeno, gas riducente in grado di agire sugli ossidi passivanti dell'acciaio inossidabile e garantire pertanto un'adeguata preparazione delle superfici dei provini, consentendo la giusta diffusione di azoto durante il processo di nitrurazione.

PARTE SPERIMENTALE

Tutti i campioni allo stato di fornitura sono stati lucidati superficialmente prima di eseguire i trattamenti. A seguito del trattamento di invecchiamento H1025 i provini si ricoprono di una patina superficiale bluastro (ossidi iridescenti). Come prassi si è deciso di rimuovere meccanicamente (rilucidatura) tale patina prima di eseguire gli ulteriori trattamenti previsti (vedi Tabella 1).

Per il solo campione allo stato di fornitura (L) è stata eseguita un'analisi chimica mediante quantometro allo scopo di verificare se la composizione dell'acciaio è in linea con quanto previsto dalla denominazione 17-4PH.

Per l'intero set di campioni sono state eseguite prove di

Composition		Elemento	% (in peso)
Carbon	0.07 max.	Carbonio	0.030
Manganese	1.00 max.	Manganese	0.642
Phosphorus	0.040 max.	Fosforo	0.024
Sulfur	0.030 max.	Zolfo	0.012
Silicon	1.00 max.	Silicio	0.525
Chromium	15.00-17.50	Cromo	15.42
Nickel	3.00-5.00	Nichel	4.32
Copper	3.00-5.00	Rame	3.56
Carbonium		Tantalo	0.005
plus Tantalum	0.15-0.45	Niobio (colombio)	0.259

Tab. 2: composizione chimica tipica di un acciaio 17-4PH (colonna a sinistra) e composizione chimica di un provino L ottenuta a seguito di analisi al quantometro (colonna di destra).

Tab. 2: typical chemical composition of 17-4PH stainless steel (left column) and chemical composition of sample L obtained by quantometer analysis (right column)

microdurezza Vickers superficiale (carico applicato 1kg forza) per valutare gli incrementi di durezza ottenuti a seguito dei diversi trattamenti. I valori di HV1 sono stati ottenuti come media di 10 misure eseguite in diverse zone della superficie del provino.

Sono inoltre stati acquisiti profili di microdurezza, eseguendo indentazioni Vickers con carichi di 100 g forza sulle sezioni dei campioni preventivamente spianate e lucidate (sequenza di carte abrasive e panni con sospensioni diamantate).

La resistenza a corrosione è stata valutata, per ciascun campione di Tabella 1, mediante due prove di corrosione accelerata secondo normativa ASTM-G5, operando sul lato lucido e variando, nelle due prove, l'ambiente corrosivo: nella prima prova è stata utilizzata una soluzione di cloruro di sodio (NaCl) 3.5%^{m/m} (che simula l'azione aggressiva degli ioni cloruro tipica di un'acqua marina), nella seconda è stata utilizzata una 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)

Di seguito vengono riportate brevemente le specifiche della prova di corrosione accelerata:

- area superficiale di campione analizzata: 1cm²;
 - ambiente: soluzione di NaCl 3.5%^{m/m} oppure soluzione di H₂SO₄ 0.5M;
 - polarizzazione eseguita mediante il seguente ciclo:
- a) polarizzazione catodica dal potenziale di riposo del

² Nel caso della prova in H₂SO₄ i potenziali applicati sono diversi, per assicurarsi di raggiungere la completa transpassivazione dell'acciaio durante la prova: a) polarizzazione fino a (Er - 0.2)V; b) polarizzazione fino a (Er + 1.8)V

Sigla campione	Tipo di trattamento	Durezza superficiale HV1
A	solubilizz. + invecchiamento H1025	375 ± 2
B	solubilizz. + nitrurazione 520° 12h + post-ossidazione a 470°	751 ± 113a
C	solubilizz. + invecchiamento H1025 + nitrurazione 520° 12h + post-oss. a 470°	628 ± 193b
D	solubilizz. + nitrurazione 470° 4h + post-ossidazione a 470°	477 ± 14
E	solubilizz.+ invecchiamento H1025 + nitrurazione 470° 4h + post-oss. a 470°	527 ± 23
H	solubilizz.+ nitrurazione 400° 16h	555 ± 19
I	solubilizz. + invecchiamento H1025 + nitrurazione 400° 16h	480 ± 17
L	solubilizzazione (stato di fornitura)	335 ± 3
M	solubilizz. + nitrurazione 440° 16h + post-ossidazione a 440°	870 ± 30
N	solubilizz. + nitrurazione 440° 16h	860 ± 24

Tab. 3: microdurezze superficiali HV1. (a) elevata deviazione standard in quanto la superficie del provino presenta due zone a diversa durezza (una che fornisce valori di poco superiori ai 600, l'altra con valori superiori a 800) (b) elevata deviazione standard in quanto la superficie del provino presenta due zone a diversa durezza (una che fornisce valori compresi fra 450 e 500, l'altra con valori di poco inferiori agli 800).

Tab. 3: surface HV1 microhardness. (a) high standard deviation due to the presence, on the sample surface, of two regions with different hardness (a region with values of almost 600, another region with values higher than 800) (b) high standard deviation due to the presence, on the sample surface, of two regions with different hardness (a region with values ranging between 450 and 500, another region with values of almost 800).

- campione (Er) fino al potenziale (Er - 0.4)V²;
- b) polarizzazione catodica dal valore raggiunto precedentemente, (Er - 0.4)V, fino al valore (Er + 1.6)V²;
- velocità di scansione applicata: 0.0004 V/s;
- potenziali misurati rispetto ad elettrodo di riferimento Ag/AgCl/KCl(saturo);

Al termine di ciascuna prova di corrosione sono state ac-

quisite immagini della zona sottoposta a polarizzazione mediante stereomicroscopio ottico, al fine di valutare la morfologia di corrosione e la severità dell'attacco subito a livello qualitativo. Tale indagine è utile per capire se vi è presenza di corrosione localizzata e se la localizzazione segue particolari punti di innesco (ad esempio bordi grano).

RISULTATI E DISCUSSIONE

Composizione chimica

In Tabella 2 sono mostrate la composizione tipica di un acciaio 17-4PH (colonna a sinistra) e la composizione riscontrata sul provino L analizzato al quantometro (colonna a destra). I risultati ottenuti al quantometro confermano che la composizione chimica dell'acciaio soddisfa le specifiche dettate dalla designazione 17-4PH.

Microdurezza superficiale HV1

In Tabella 3 sono riportati i valori di microdurezza superficiale (HV1) con relativo errore (deviazione standard associata alla serie di misure eseguite).

Osservando i risultati è possibile notare che:

- il trattamento H1025, applicato sul campione solubilizzato (L) come unico trattamento incrementa la durezza superficiale di circa 40 unità HV;
- i trattamenti D, E, H, I portano a valori di HV che, considerando le deviazioni standard, possono essere ritenuti confrontabili (spaziano in un range centrato intorno ai 500 HV); il valore migliore si ottiene sul provino H, nitrurato a bassa temperatura per tempi lunghi e senza aver precedentemente subito il trattamento di invecchiamento.
- i trattamenti B e C, che prevedono l'applicazione della maggior T di nitrurazione, portano ai valori di HV maggiori ma sono caratterizzati da una spiccata disomogeneità del trattamento; si ottengono infatti deviazioni standard molto elevate motivate dal fatto che entrambi i provini presentano zone ad elevata durezza (800 HV) e zone a durezza più contenuta. Probabilmente queste sono le condizioni ottimali per massimizzare l'indurimento superficiale derivante dalla nitrurazione (formazione di CrN in elevata quantità) ma sembra che l'acciaio inossidabile non sia in grado di subire questo trattamento in maniera omogenea: il trattamento di disossidazione della superficie applicato prima di introdurre in camera l'azoto (quindi in presenza di solo idrogeno) non sembra pertanto adeguato per garantire omogeneità di trattamento quando si nitrura ad elevata temperatura.
- i trattamenti M ed N, eseguiti a temperature intermedie ma per tempi elevati, sembrano essere i più performanti, portando a valori di microdurezza superficiale confrontabili con quelli ottenuti con i trattamenti a più elevata temperatura, ma assicurando una maggiore omogeneità di trattamento.

- il trattamento di invecchiamento H1025, quando seguito da trattamenti termochimici di nitrurazione, sembra ostacolare l'efficacia. Confrontando le coppie di provini che hanno subito gli stessi trattamenti ma che differiscono per l'applicazione o meno dell'invecchiamento H1025 (B con C, D con E ed H con I) si nota come le durezze superficiali raggiunte siano sempre maggiori in assenza di invecchiamento (unica eccezione la coppia D con E dove i valori sono comunque molto simili). Questo risultato fa supporre che i fenomeni attivati durante l'invecchiamento influenzino il successivo trattamento di nitrurazione; evidenze a riguardo emergono in letteratura [8] anche se non sono riportati modelli esaustivi che spieghino il fenomeno.

Profili di microdurezza

In Figura 1 sono mostrati i profili di microdurezza HV0.1 ottenuti sulla sezione lucidata dei campioni trattati secondo Tabella 1. I risultati confermano le evidenze ottenute dalle microdurezze superficiali, in quanto:

- gli unici trattamenti in grado di determinare elevati valori di durezza e una discreta profondità di indurimento sono quelli eseguiti alle temperature maggiori (B) oppure a temperature di 440°C per tempi estremamente lunghi (M ed N);
- il trattamento di invecchiamento H1025, quando seguito da trattamenti termochimici di nitrurazione, sembra ostacolare l'efficacia, mentre in assenza di post-trattamenti di nitrurazione comporta un incremento della durezza del materiale di oltre 50 punti HV (vedi confronto L-A).
- i trattamenti eseguiti a bassa temperatura (400°C, H ed I) non modificano in maniera sostanziale la durezza degli strati superficiali del materiale, risultando di fatto poco efficaci per gli scopi previsti.

PROVE DI CORROSIONE

Provini A ed L

In Figura 2 sono mostrate le curve di polarizzazione ottenute sui provini A ed L in ambiente salino (NaCl 3.5% in peso). Le curve mostrano un potenziale di pitting notevolmente differente: circa 0.15 V per il provino L e circa -0.05 V per il provino A. Il processo di invecchiamento sembra quindi compromettere la resistenza a pitting in ambiente clorurato, abbassando il potenziale di pitting dell'acciaio di quasi 200mV. Il peggioramento è confermato anche dalla corrente media nell'intervallo di passivazione che, per il provino A (curva blu in figura) è leggermente superiore.

In Figura 3 sono mostrate le curve di polarizzazione ottenute sui provini A ed L in ambiente acido (H_2SO_4 0.5M). In questo ambiente il trattamento di invecchiamento sembra non influenzare minimamente la resistenza a corrosione dell'acciaio, e le due curve appaiono (pur nella loro complessità, cioè con almeno due picchi di attivazione ben de-

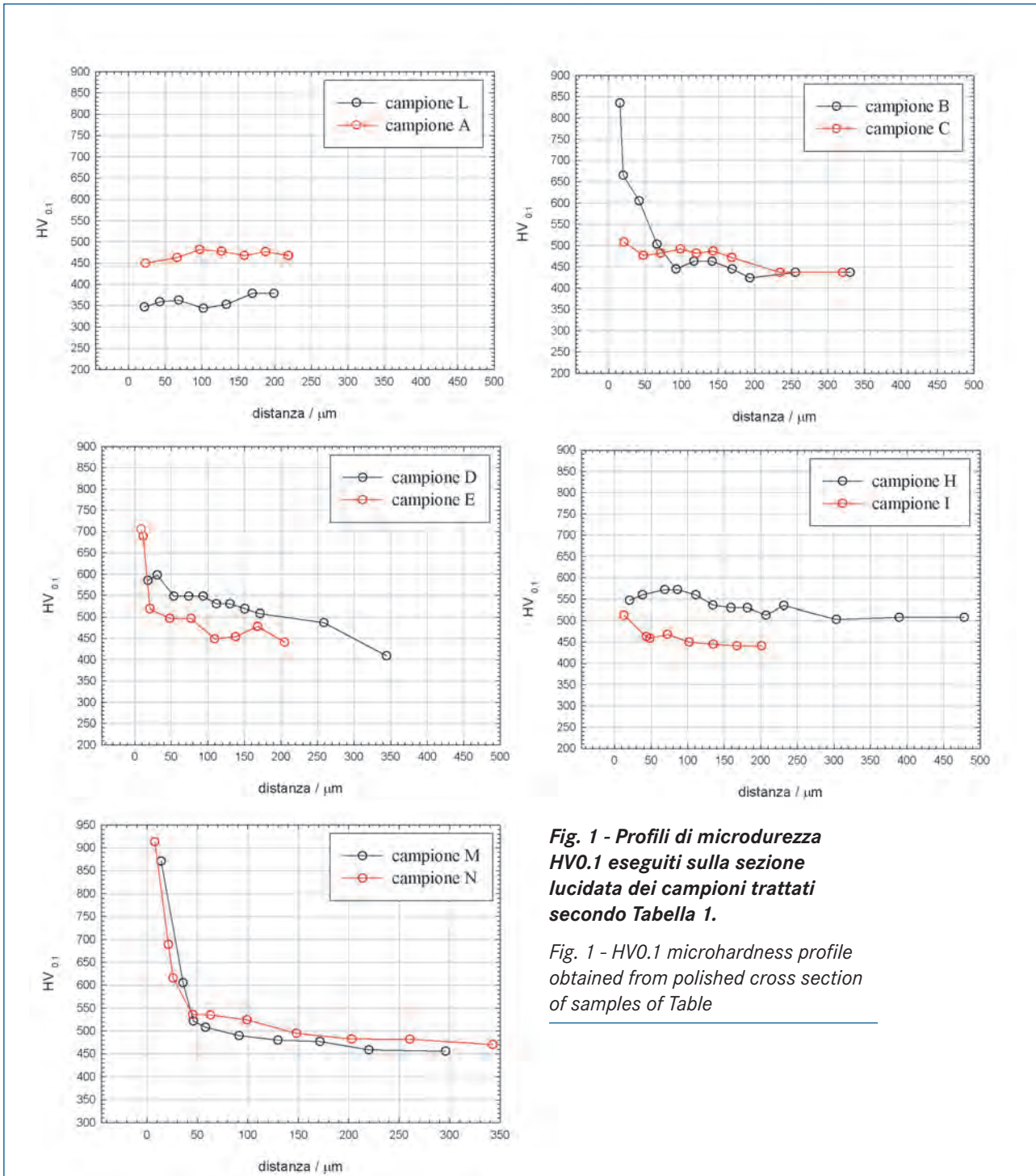
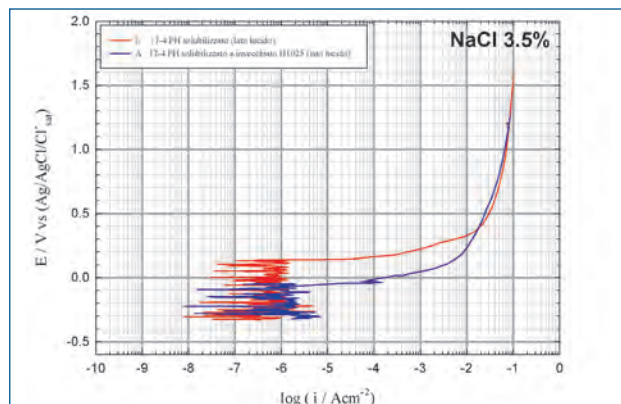


Fig. 1 - Profili di microdurezza HV_{0.1} eseguiti sulla sezione lucidata dei campioni trattati secondo Tabella 1.

Fig. 1 - HV_{0.1} microhardness profile obtained from polished cross section of samples of Table

Fig. 2 - Curve di polarizzazione ottenute in NaCl 3.5%

Fig. 2 - Polarization curves obtained in NaCl 3.5% solution



lineati) perfettamente sovrapponibili.

I dati facilmente estrapolabili dalle curve di Figura 3, e che permettono di delineare la resistenza a corrosione dell'acciaio 17-4PH in questo ambiente, sono:

- il potenziale di transpassivazione (circa 0.95 V per entrambi i provini);
- la corrente media nell'intervallo di passivazione (varia nel range $5 \div 7 \times 10^{-6} \text{ Acm}^{-2}$ per entrambi i provini);
- la corrente massima raggiunta dal principale picco di attivazione (circa $6 \times 10^{-4} \text{ Acm}^{-2}$ per entrambi i provini);

I risultati emersi dall'analisi dei provini A ed L mostrano pertanto che il trattamento di invecchiamento H1025 determina una diminuzione della resistenza a pitting indotto da cloruri; il risultato può essere interpretato considerando una precipitazione di carburi di cromo a seguito del trattamento termico (nonostante la presenza di elevato tenore di elementi stabilizzanti quali niobio); questo peggioramento della resistenza a corrosione a seguito dell'invecchiamento (trattamento eseguito prevalentemente per incrementare le proprietà meccaniche) valorizza il fatto di intervenire mediante successivi trattamenti termochimici superficiali che possano migliorare la resistenza a pitting (nitrazione ma soprattutto post-ossidazione).

Provini B, C, D, E

In Figura 4 sono mostrate le curve di polarizzazione ottenute sul lato lucidato dei provini B, C, D, E in ambiente salino (NaCl 3.5% in peso); nello stesso grafico sono riportate le curve ottenute nel medesimo ambiente sui provini analizzati in precedenza: A ed L (non sottoposti a trattamenti termochimici). I provini B, C, D, E hanno subito un trattamento di nitrazione a temperature tipicamente utilizzate per massimizzare i risultati in termini di resistenza ad usura; al trattamento è seguito una post-ossidazione.

Purtroppo è piuttosto evidente dai grafici che per tutti e quattro questi provini l'intervallo di passivazione viene quasi a scomparire. Osservando le curve nei tratti iniziali (laddove i campioni A ed L mostravano un plateau di passivazione a valori di corrente prossimi ai 10^{-6} Acm^{-2}) si vede come i provini A, B, C, D evidenzino solamente un accenno di plateau di passivazione, a correnti molto più elevate (circa $5 \times 10^{-6} \text{ Acm}^{-2}$) e di lunghezza (in termini di potenziale) estremamente ridotta. Dal punto di vista dell'intervallo di passivazione i quattro campioni si classificano in questo modo:

- campioni B e D (curve verde e fucsia): mostrano un intervallo di passivazione di lunghezza compresa fra i 100 e i 150mV, emergendo quindi come leggermente migliori rispetto agli altri due;
- campioni C ed E (curve nera e azzurra): mostrano un intervallo di passivazione quasi inesistente (meno di 50mV di ampiezza, paragonabile quasi ad un flesso);

Osservando attentamente le curve è possibile notare che, a valori di potenziali maggiori (cioè una volta che il fenomeno di pitting è iniziato) tutte e quattro presentano una specie di picco dopo il quale la corrente si abbassa notevolmente. Il fenomeno è molto evidente per la curva fucsia (D), mentre è appena accennato per la curva azzurra (E). Questo fenomeno è molto interessante e può essere ricondotto ad un arresto del processo di pitting una volta che esso procede oltre la superficie dell'acciaio, ad opera dell'azoto presente in soluzione solida nell'acciaio. L'azoto presente nell'acciaio e liberato durante il processo di corrosione è in grado di reagire con gli ioni H^+ e di abbattere l'acidità all'interno dei pit che si stanno formando:

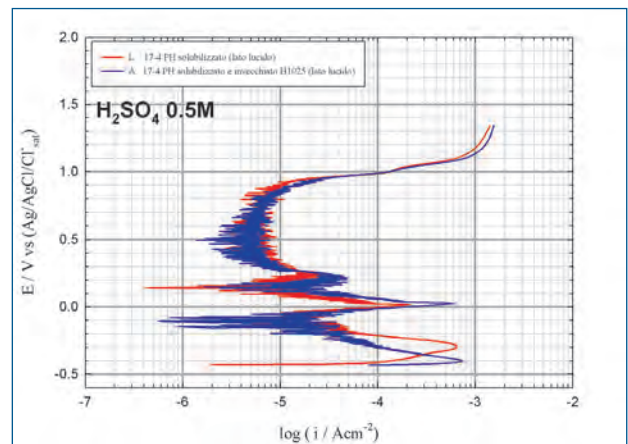


Fig. 3 - Curve di polarizzazione ottenute in H_2SO_4 0.5M

Fig. 3 - Polarization curves obtained in H_2SO_4 0.5M solution

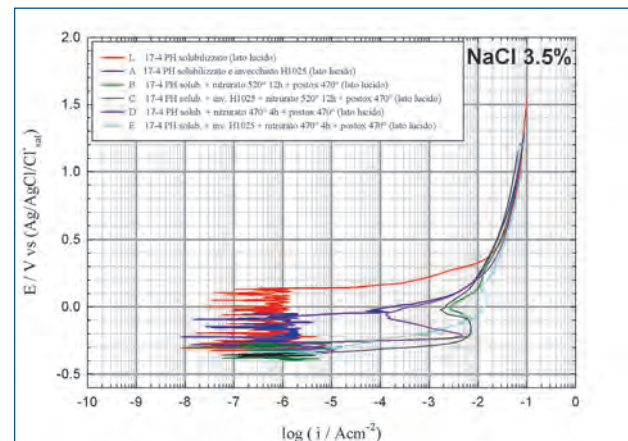
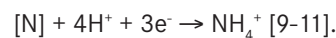


Fig. 4 - Curve di polarizzazione ottenute in NaCl 3.5% sui provini A, B, C, D, E, L

Fig. 4 - Polarization curves obtained from samples A, B, C, D, E, L in NaCl 3.5% solution

meno di pitting è iniziato) tutte e quattro presentano una specie di picco dopo il quale la corrente si abbassa notevolmente. Il fenomeno è molto evidente per la curva fucsia (D), mentre è appena accennato per la curva azzurra (E). Questo fenomeno è molto interessante e può essere ricondotto ad un arresto del processo di pitting una volta che esso procede oltre la superficie dell'acciaio, ad opera dell'azoto presente in soluzione solida nell'acciaio. L'azoto presente nell'acciaio e liberato durante il processo di corrosione è in grado di reagire con gli ioni H^+ e di abbattere l'acidità all'interno dei pit che si stanno formando:



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 [12-14].

Il provino che sembra beneficiare maggiormente di tale fenomeno protettivo è il D (curva fucsia) che sembra mostrare una vera e propria seconda zona di passivazione, seppur molto limitata.

Considerando entrambi i fenomeni (plateaux di passivazione iniziale e 'arresto del pit' dovuto all'azoto in soluzione solida) il campione D emerge come il più performante della serie dal punto di vista della resistenza a corrosione, anche se rispetto ai provini non trattati (A ed L) questa proprietà sembra essere stata notevolmente compromessa.

Ad ogni modo dall'analisi emerge che le migliori performance in termini di resistenza a corrosione sono state ottenute operando a T inferiori (470°C anziché 520°C) e senza invecchiare il materiale.

Osservando il comportamento in acido solforico, Figura 5, queste indicazioni vengono ulteriormente confermate:

- il provino C (invecchiato e trattato ad alta T, 520°C) emerge come il peggiore della serie; oltre ad avere valori di corrente media di passivazione molto elevati questo provino presenta un restringimento dell'intervallo di passivazione notevole;
- confrontando i provini non invecchiati (D con B, curve fucsia e verde) si nota bene come la resistenza a corrosione peggiori con il trattamento ad alta T (520°C, provino B curva verde); il peggioramento si ha soprattutto in termini di corrente sul picco di attivazione e di corrente media di passivazione;
- lo stesso risultato emerge confrontando i provini invecchiati (E con C, curve azzurra e nera): ancora una volta la resistenza a corrosione peggiora con il trattamento ad alta T (520°C, provino C curva nera);

Analizzando i risultati ottenuti fino a questo punto emerge in modo chiaro come la T dei trattamenti influisca fortemente sulla resistenza a corrosione degli acciai trattati. Le alte temperature compromettono la resistenza a corrosione sia in ambiente clorurato che in ambiente acido; questo accade sia per il trattamento di invecchiamento (che essendo condotto a T di 550°C determina un peggioramento della resistenza a corrosione) che per il trattamento di nitrurazione (i risultati ottenuti a 470° sono da preferire a quelli ottenuti a 520°C).

Provini H ed I

In Figura 6 sono mostrate le curve di polarizzazione ottenute dai provini H ed I in ambiente salino (NaCl 3.5% in peso); nello stesso grafico sono riportate le curve ottenute nel medesimo ambiente su tutti i provini analizzati in precedenza.

Dal grafico emerge in maniera chiara che:

- entrambi i provini (H ed I) presentano una zona di passivazione iniziale (plateaux) più ampia rispetto a tutti i provini trattati visti in precedenza (B, C, D E), ma ancora inferiore, e a correnti maggiori, rispetto a quella dei provini non trattati (L ed A). Questo risultato è comunque molto importan-

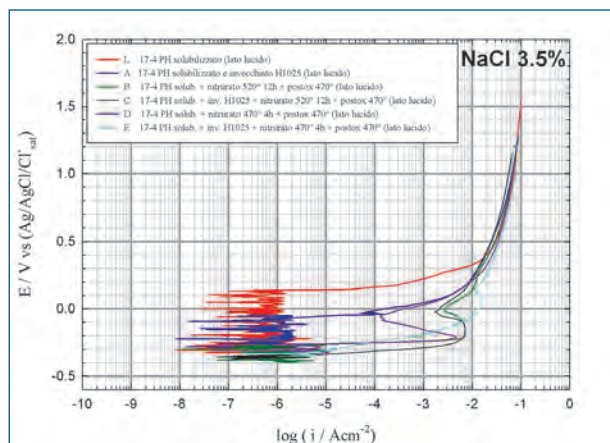


Fig. 5 - Curve di polarizzazione ottenute in H_2SO_4 0.5M sui provini A, B, C, D, E, L

Fig. 5 - Polarization curves obtained from samples A, B, C, D, E, L in H_2SO_4 0.5M solution

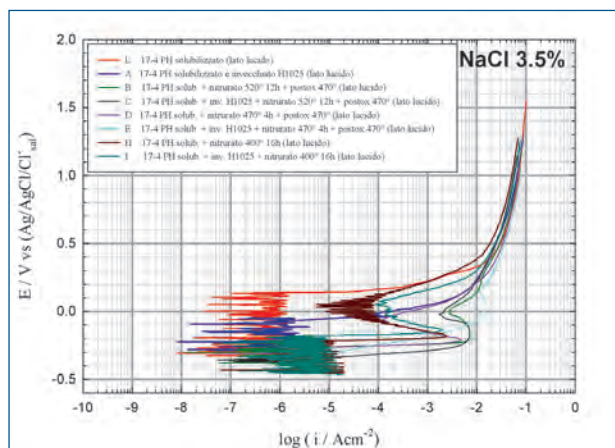


Fig. 6 - Curve di polarizzazione ottenute in NaCl 3.5% sui provini A, B, C, D, E, H, I, L

Fig. 6 - Polarization curves obtained from samples A, B, C, D, E, H, I, L in NaCl 3.5% solution

te in quanto mostra come un trattamento di nitrurazione eseguito a bassa T possa garantire una migliore preservazione della resistenza a corrosione mostrata inizialmente dall'acciaio. Da questo punto di vista i due provini H ed I sembrano comportarsi in modo molto simile fra di loro.

- entrambi i provini (H ed I) presentano una notevole estensione della seconda zona di passività individuata nei provini precedenti ed attribuita all'arresto del processo di pitting a causa dell'effetto benefico dell'azoto presente in soluzione solida nell'acciaio. Questo effetto è particolarmente evidente sul provino H e si estende fino a potenziali prossimi a quelli di transpassivazione originali del provino non trattato L.

In Figura 7 sono mostrate le curve di polarizzazione otte-

nute dai provini H ed I in ambiente acido (H_2SO_4 0.5M); nello stesso grafico sono riportate le curve ottenute nel medesimo ambiente su tutti i provini analizzati in precedenza. Dal grafico è possibile notare che le curve relative ai provini trattati a bassa T possiedono:

- un intervallo di passivazione esteso quanto quello del provino non trattato (L);

- una corrente media nell'intervallo di passivazione più elevata di quella del provino non trattato, ma posizionata a valori minimi fra quelli riscontrati sui provini trattati. Per vedere meglio questo comportamento è stato realizzato il grafico di Figura 8 dove le curve caratterizzate dalle oscillazioni più ampie sono state trattate con un filtro passa-basso per permettere di individuare meglio il valore di corrente media di passivazione. Dal grafico si nota come il provino I si collochi a valori minimi di corrente media (paragonabili a quelli del provino D visto in precedenza) mentre il provino H a valori lievemente superiori.

- assenza quasi completa del primo picco di attivazione; da questo punto di vista i provini H ed I sembrano comportarsi meglio rispetto a tutti i provini analizzati, compresi i non trattati.

Provini M ed N

In Figura 9 sono mostrate le curve di polarizzazione ottenute dai provini M ed N in ambiente salino (NaCl 3.5% in peso); nello stesso grafico sono riportate le curve ottenute nel medesimo ambiente su i campioni non nitrurati (A ed L) e sui provini che in precedenza avevano mostrato i migliori risultati in tale ambiente (H ed I).

Dal grafico emerge che:

- entrambi i provini (M ed N) presentano una zona di passivazione iniziale più ampia e a correnti inferiori rispetto ai migliori risultati ottenuti in precedenza (H ed I) e, per la prima volta, si hanno curve confrontabili con il campione non nitrurato (ma invecchiato) A. Questi risultati sono i migliori ottenuti sull'intera serie di trattamenti testati, e possono essere messi in relazione con l'ottenimento di una microstruttura che, in accordo con i dati bibliografici [4] presenta un elevato tenore di azoto disciolto (struttura α' N).

- minima invece la differenza fra i due provini M ed N, risultato che consente di affermare che, ottenendo una nitrurazione performante in termini di resistenza a corrosione, non è necessario applicare un post-trattamento di ossidazione.

In Figura 10 sono mostrate le curve di polarizzazione ottenute dai provini M ed N in ambiente acido (H_2SO_4 0.5M); nello stesso grafico sono riportate le curve ottenute nel medesimo ambiente su tutti i provini analizzati in precedenza. Dal grafico è possibile notare che le curve relative ai provini M ed N non risultino particolarmente performanti in ambiente acido. Mentre per il provino M tale com-

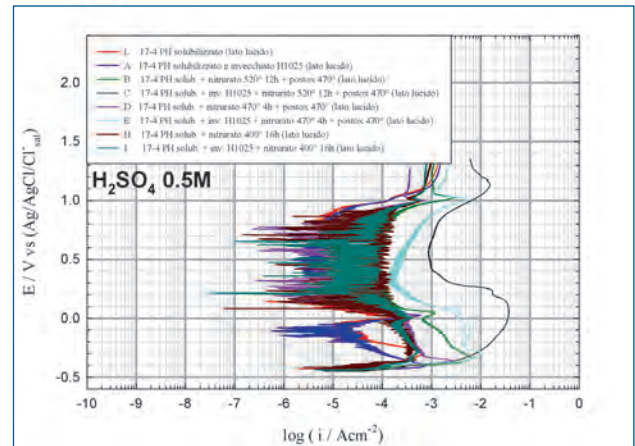


Fig. 7 - Curve di polarizzazione ottenute in H_2SO_4 0.5M sui provini A, B, C, D, E, H, I, L

Fig. 7 - Polarization curves obtained from samples A, B, C, D, E, H, I, L in H_2SO_4 0.5M solution

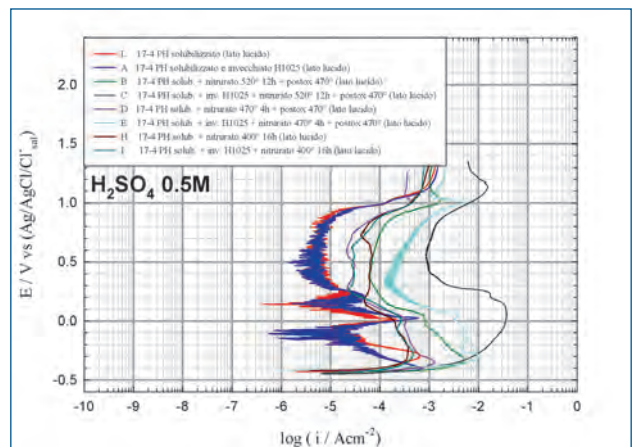


Fig. 8 - Curve di polarizzazione ottenute in H_2SO_4 0.5M sui provini A, B, C, D, E, H, I, L (smoothing applicato alle curve con oscillazioni più ampie utilizzando un filtro passa-basso)

Fig. 8 - Polarization curves obtained from samples A, B, C, D, E, H, I, L in H_2SO_4 0.5M solution (the curves that showed large current oscillations were smoothed with a low-pass filter)

portamento è probabilmente attribuibile ad un incremento dell'area superficiale attiva a causa del post-trattamento di ossidazione, per il provino N si hanno risultati simili a quelli ottenuti per il provino D (trattato a $470^\circ C$).

Questi risultati permettono di concludere che le ottime performance di resistenza a corrosione in ambiente clorurato ottenute con i trattamenti M ed N derivano da una struttura ad elevato contenuto di azoto disciolto, e non dall'assenza di formazione di precipitati CrN.

L'azoto disciolto, come visto in precedenza, è in grado di rendere meno severi gli attacchi di tipo caverniforme (pitting) [9-14], mentre in un ambiente decisamente acido

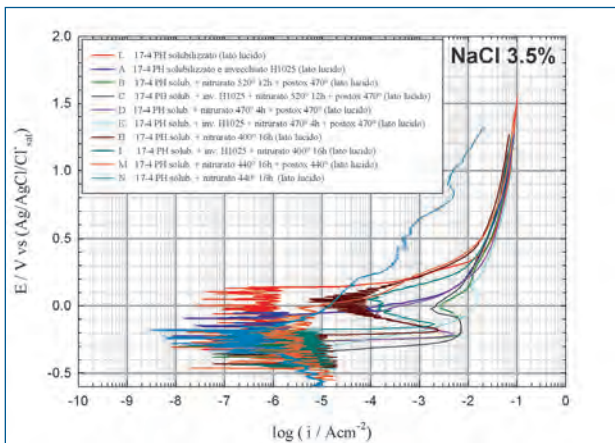


Fig. 9 - Curve di polarizzazione ottenute in NaCl 3.5% sui provini A, H, I, L, M, N

Fig. 9 - Polarization curves obtained from samples A, H, I, L, M, N in NaCl 3.5% solution

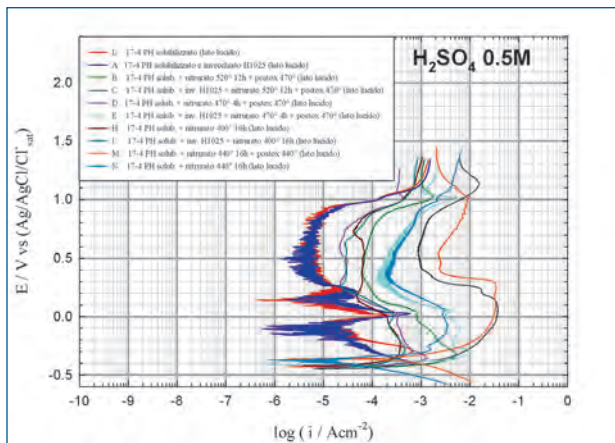


Fig. 10 - Curve di polarizzazione ottenute in H₂SO₄ 0.5M sui provini A, B, C, D, E, H, I, L, M, N

Fig. 10 - Polarization curves obtained from samples A, H, I, L, M, N in H₂SO₄ 0.5M solution

(H₂SO₄) risulta fondamentale il contenuto di cromo disponibile in lega (non legato sotto forma di carburi e nitruri). I campioni H ed I, ottenuti a bassa temperatura, rispondono bene a corrosione anche in ambiente acido in quanto risulteranno privi di precipitati di CrN (come confermato anche dalle scarse proprietà di indurimento superficiale riscontrate dalle misure di HV superficiale ed in sezione), mentre i campioni M ed N rispondono bene a corrosione solo in ambiente clorurato in quanto, essendo stati trattati per tempi lunghi a T superiori (440°C) mantengono sì un elevato contenuto di N disciolto, ma avranno sicuramente dato luogo anche alla precipitazione di nitruri di cromo (fenomeno ancora una volta confermato dagli ottimi valori di HV riscontrati per questi provini).

CONCLUSIONI

L'attività di ricerca ha permesso di caratterizzare dal punto di vista della resistenza a corrosione in due differenti ambienti (clorurato ed acido) diverse combinazioni di trattamenti termici e termochimici applicati all'acciaio 17-4PH allo scopo di migliorarne la resistenza meccanica e le proprietà tribologiche. I risultati più importanti emersi dalla ricerca sono di seguito riportati:

1) i trattamenti che permettono di ottenere il miglior compromesso fra durezza superficiale, profondità di indurimento e resistenza a corrosione sono quelli condotti per tempi lunghi (16 ore) alla temperatura di 440°C; in tali condizioni è possibile ottenere un elevato tenore di azoto disciolto e una minima formazione di nitruri di cromo, risultato che porta ad un'ottima resistenza a corrosione in ambiente clorurato e ad una notevole microdurezza superficiale (superiore ad 800HV). In tali condizioni non si evita comunque l'impoverimento di cromo della matrice dato dalla precipitazione dei CrN, fenomeno che porta ad avere una resistenza a corrosione in ambiente acido discretamente compromessa rispetto a trattamenti analoghi eseguiti a più bassa temperatura (400°C).

2) i trattamenti a bassa temperatura (400°C) permettono di mantenere ottime proprietà di resistenza a corrosione sia in ambiente acido che clorurato, ma determinano un incremento della durezza superficiale molto modesto.

3) il trattamento di invecchiamento H1025, se applicato prima di eseguire la nitrurazione, influenza negativamente i risultati ottenibili dal trattamento termochimico. L'incremento di durezza a cuore ottenibile con il trattamento H1025 è comunque perseguibile anche durante il normale processo di nitrurazione (che opera a temperature tali da consentire i fenomeni di precipitation hardening), pertanto risulta conveniente trattare termochimicamente provini di acciaio 17-4PH allo stato solubilizzato.

BIBLIOGRAFIA

- [1] W.T. Chien, C.S. Tsai, J. Mater. Proc. Technol. 140 (2003) 340.
- [2] P. Li, Q. Cai, B. Wei, X. Zhang, J. Iron. St. Res. 13 (2006) 73.
- [3] P. Kochmanski, J. Nowacki, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 6558.
- [4] G. Li, J. Wang, C. Li, Q. Peng, J. Gao, B. Shen, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 266 (2008) 1964.
- [5] J. Wang, H. Zou, C. Li, Y. Peng, S. Qiu, B. Shen, Nucl. Eng. Design 236 (2006) 2531.
- [6] J. Wang, H. Zou, C. Li, S. Qiu, B. Shen, Mater. Charact. 57 (2006) 274.
- [7] F. Christien, R. Le Gall, G. Saindrenan, Scripta Mater. 48 (2003) 11.
- [8] P. Kochmański, J. Nowacki, Surface & Coatings Technology 202 (2008) 4834.
- [9] C.X. Li, T. Bell, Corrosion Science 46 (2004) 1527.
- [10] S.D. Chyou, H.C. Shih, Corrosion 47 (1991) 31.
- [11] H.J. Grabke, The role of nitrogen in the corrosion of iron and steels, ISIJ International 36 (1996) 777.
- [12] I. Olefjord, L. Wegrelius, Corrosion Science 38 (1996) 1203.
- [13] H. Baba, T. Kodama, Y. Katada, Corrosion Science 44 (2002) 2393.
- [14] U. Kamachi Mudali, P. Shankar, S. Ningshen, R.K. Dayal, H.S. Khatak, B. Raj, Corrosion Science 44 (2002) 2183.

Nitriding and post-oxidation treatments on 17-4PH stainless steel: optimization of the process to preserve high corrosion resistance

Keywords: Stainless Steel - Corrosion - Thermal Treatment - Material Characterization

17-4PH stainless steel is usually heat treated to increase its mechanical properties. In order to obtain a further improvement of the wear resistance of this steel, it is possible to apply thermochemical treatments, such as nitriding. The untreated 17-4 PH stainless steel has a remarkable corrosion resistance conferred by the high chromium of this alloy, so it's important to evaluate how the application of a thermal or thermochemical treatment can affect this property.

The aim of this work is to check how the application of thermochemical treatments, usually used to increase the mechanical and wear properties of iron alloys, affect the corrosion resistance of this steel and to optimize the process variables (considering also the possibility to add subsequent treatments, such as post-oxidation) in order to identify the best treatment conditions in order to preserve a good corrosion resistance.

For this purpose accelerated corrosion tests were performed, through the acquisition of polarization curves in an electrochemical cell, on specimens subjected to different combinations of heat and thermochemical treatments (H1025 aging, nitriding, post-oxidation). In addition to the electrochemical characterization, the specimens were characterized by surface HV microhardness tests and by HV microhardness profiles along their cross-section, to assess the effectiveness of the applied treatments in terms of mechanical properties and wear resistance.

Despite the best results (in terms of increasing of surface hardness and depth of hardening) have been achieved with treatments that significantly compromise the corrosion resistance of the steel, the work has allowed to identify and optimize sequences of treatments that preserve almost completely the corrosion resistance of the steel, while increasing the surface hardness up to values of 850HV.