POLITECNICO DI TORINO
Repository ISTITUZIONALE

# Influenza del trattamento di kolsterizzazione sulla resistenza a corrosione dell'acciaio inossidabile AISI 204Cu

*Original*
Influenza del trattamento di kolsterizzazione sulla resistenza a corrosione dell'acciaio inossidabile AISI 204Cu / Rosalbino, Francesco; Ubertalli, Graziano; DI SAVERIO, Davide. - In: LA METALLURGIA ITALIANA. - ISSN 0026-0843. - ELETTRONICO. - 12:(2016), pp. 115-125.

*Availability:*
This version is available at: 11583/2666867 since: 2017-03-10T18:19:52Z

*Publisher:*
Associazione Italiana di Metallurgia. - Brescia: Edimet

*Published*
DOI:

*Terms of use:*

This article is made available under terms and conditions as specified in the corresponding bibliographic description in the repository

*Publisher copyright*

(Article begins on next page)

28 April 2024

# Influenza del trattamento di kolsterizzazione sulla resistenza a corrosione dell'acciaio inossidabile AISI 204Cu

# Influence of kolsterization treatment on the corrosion resistance of AISI 204Cu stainless steel

*F. Rosalbino, G. Ubertalli, D. Di Saverio*
Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia (DISAT) – Politecnico di Torino

**RIASSUNTO**

*I trattamenti termochimici per incrementare la durezza superficiale degli acciai come cementazione e nitrurazione sono stati largamente studiati in passato; questi trattamenti portano ad ottenere una durezza superficiale che raggiunge anche i 1200 HV. Tuttavia, considerando gli acciai inossidabili austenitici (alti tenori di Cr e Ni), i trattamenti termochimici, se effettuati a temperature superiori ai 500°C, provocano la precipitazione di carburi o nitruri di cromo i quali, impoverendo la matrice nell'elemento che conferisce l'inossidabilità, riducono le proprietà anti-corrosive dei suddetti acciai. Negli ultimi tempi si sta diffondendo un nuovo tipo di trattamento termochimico chiamato Kolsterizzazione, che può definirsi una cementazione in bassa temperatura (< 470°C). Questo trattamento permette anch'esso l'arricchimento superficiale di C, tuttavia, essendo effettuato a temperature minori della classica cementazione, evita la precipitazione dei carburi di Cr che comprometterebbero la resistenza alla corrosione degli acciai austenitici.*

*Il presente lavoro ha inteso studiare le possibili modifiche superficiali indotte dal trattamento di Kolsterizzazione e il loro effetto sulla resistenza a corrosione di un particolare tipo di acciaio inossidabile austenitico al Cr-Mn, l' AISI 204Cu, introdotto nel 2001 come possibile sostituto dell'acciaio AISI 304. Il trattamento termochimico provoca la precipitazione di due differenti tipologie di carburi: $Fe_{2,5}C$ (carburo di Hagg) e $Fe_2C$. La loro presenza, tuttavia, non sembra incidere così negativamente sul comportamento a corrosione dell'acciaio kolsterizzato che risulta superiore a quella del materiale base.*

**ABSTRACT**

Low temperature carburizing, also known as Kolsterizing, is a surface engineering technique developed in recent years for austenitic stainless steels to achieve enhanced mechanical and tribological properties without compromising their good corrosion resistance. The process is normally carried out at temperatures below 500°C in order to avoid chromium carbide precipitation in the carburized layer. It has been established that during low temperature carburizing of austenitic stainless steels, carbon atoms diffuse into the surface region of the component and are incorporated in the fcc austenite lattices without chromium carbide precipitation, forming a hardened layer supersaturated with up to 3 wt.% carbon. Such a precipitation-free carburized structure, which is also termed the carbon expanded austenite or carbon S-phase, ensures that chromium remains in the free form, and thus maintains the corrosion resistant characteristics of stainless steels.

In the last decade Cr-Mn stainless steels have been put on the market. They are more economical compared to Cr-Ni stainless steels and offer very attractive lower life cycle cost.. The AISI 204Cu has been introduced in 2001 as a material with corrosion resistance comparable to type AISI 304 stainless steel. The crystalline structure of the

AISI 204Cu steel is austenite, which is stabilized due to the presence of copper in the alloy. The copper content in the alloy allows the nickel content to be lowered as low as 2%, which decreases the production costs.
The electrochemical corrosion behaviour of the carburized layer on AISI 204Cu austenitic stainless steel produced by Kolsterizing has been studied in 0.6 M NaCl solution. The results show that although the carburized surface exhibites deteriorated corrosion resistance due to the presence of iron carbides $Fe_2C$ and $Fe_{2.5}C$ (Hagg carbide), the corrosion behaviour is higher than that of the untreated surface.

**Parole chiave:** Kolsterizzazione; AISI 204Cu; Resistenza a corrosione

## 1. INTRODUZIONE

Gli acciai inossidabili austenitici sono leghe Fe-Cr-Ni con alti tenori di Cr (dal 12 al 30%) e di Ni (7-35%), i quali possiedono una struttura cubica a facce centrate in tutto il loro campo di esistenza; ciò è reso possibile dall'esatta combinazione di opportuni tenori degli elementi in lega. La presenza del cromo rende possibile la formazione in superficie di uno strato "passivato" che protegge il materiale dalla corrosione rendendo possibile il loro utilizzo in quei settori industriali dove la resistenza alla corrosione è un requisito molto importante.
Negli ultimi anni si è assistito allo sviluppo e diffusione di acciai inossidabili austenitici al Cr-Mn, più economici rispetto ai classici acciai al Cr-Ni. In particolare, l'acciaio inossidabile AISI 204Cu è stato introdotto nel 2001 come materiale caratterizzato da una resistenza a corrosione comparabile a quella del più noto AISI 304 [1]. La presenza del Cu in lega stabilizza l'autenite consentendo di ridurre il tenore di Ni a valori inferiori al 2% [2]. Purtroppo, però, questo acciaio, come tutti gli inossidabili austenitici, possiede anche una scarsa durezza superficiale ed una scarsa resistenza all'usura ed è per questi motivi che non si è ancora ampliato il suo campo di utilizzo.
I trattamenti termochimici, come cementazione e nitrurazione, consentono di ottenere durezze superficiali oltre i 1000HV però, nonostante l'alta durezza superficiale, sono trattamenti "nocivi" per quanto riguarda il fenomeno della corrosione: infatti, se effettuati a temperature superiori ai 500 °C causano la precipitazione di carburi o nitruri di cromo. Tali precipitati portano a una significativa riduzione del contenuto in Cr della matrice diminuendo sensibilmente la capacità dell'acciaio di passivarsi. Al fine di evitare la formazione di queste fasi secondarie è necessario effettuare il trattamento a temperature inferiori ai 470 °C e porre molta attenzione alla sua durata; a queste temperature, tramite diffusione di C o N si genera in superficie una fase austenitica distorta metastabile, sovrassatura di C, molto dura. Il trattamento di Kolsterizzazione, che si può considerare come una cementazione in bassa temperatura, permette di aumentare la durezza superficiale dell'austenite senza intaccare le capacità anti-corrosive dell'acciaio [3 - 6].
Il presente lavoro è stato svolto con l'intento di studiare le modifiche superficiali che il trattamento di Kolsterizzazione induce sull'acciaio inossidabile austenitico AISI 204Cu, nonché l'influenza del trattamento stesso sulla resistenza a corrosione del materiale considerato.

## 2. PROCEDURA SPERIMENTALE

Da lastre laminate a freddo dell'acciaio in esame, la cui composizione chimica è riportata in Tabella 1, sono stati ricavati campioni aventi dimensioni 50 x 25 mm e spessore 1 mm, successivamente elettrolucidati e sottoposti al trattamento di kolsterizzazione. Tale trattamento, di cui non sono state rivelate le condizioni operative, è risultato

essere una cementazione in bassa temperatura che viene usualmente condotta nelle seguenti condizioni [4]: T = 470 °C ; t = 246 h ; Atmosfera: $CO + N_2 + H_2$

**Tabella1**: Composizione chimica (wt. %) dell'acciaio AISI 204Cu
**Table 1**: Chemical composition (wt. %) of AISI 204Cu steel

| C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Mo | N | Cu | Fe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.05 | 0.30 | 8.01 | 0.02 | 0.004 | 16.55 | 1.97 | 0.32 | 0.14 | 2.72 | Bilancio |

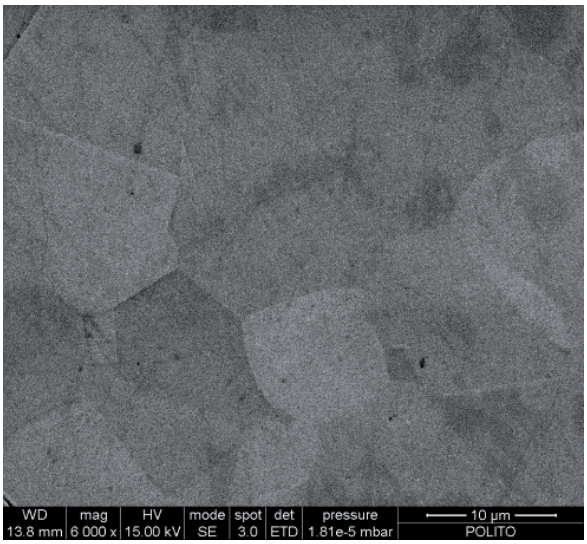
Dopo il trattamento di kolsterizzazione alcuni campioni sono stati inglobati in resina termoindurente per essere sottoposti a caratterizzazione morfologica mediante microscopia ottica ed elettronica. Per confronto, la stessa caratterizzazione è stata condotta su alcuni campioni non sottoposti al trattamento di cementazione in bassa temperatura. Tali campioni sono stati sottoposti a operazione di lucidatura, dapprima con carte abrasive a granulometria decrescente, da P80 a P4000, e successivamente utilizzando panni e paste diamantate da 9 μm a 1 μm. L'operazione di lucidatura non è stata, al contrario, effettuata sui campioni kolsterizzati poichè il trattamento origina una superficie perfettamente speculare. Allo scopo di identificare le fasi eventualmente presenti nello strato ottenuto dopo il trattamento di cementazione in bassa temperatura, i campioni sono stati sottoposti ad analisi diffrattometrica, condotta anche su campioni non kolsterizzati per confronto, utilizzando un anticatodo di Cobalto (Kα = 0.179 nm). Al termine della caratterizzazione morfologica e diffrattometrica, sulla sezione trasversale dei campioni cementati in bassa temperatura, preventivamente lucidata, sono stati rilevati profili di microdurezza Vickers utilizzando un carico variabile tra 15 e 25 g.

La valutazione della resistenza a corrosione dell'acciaio in esame prima e dopo il trattamento di kolsterizzazione è stata condotta mediante l'effettuazione di misure di impedenza utilizzando un elettrodo a calomelano saturo (SCE) come riferimento. Quale ambiente aggressivo si è impiegata una soluzione aerata di NaCl 0.6 M. Gli spettri di impedenza sono stati registrati applicando un segnale sinusoidale di ampiezza pari a 10 mV e frequenza variabile da 10 kHz a 10 mHz con 7 punti/decade. Le misure sono state effettuate in funzione del tempo di esposizione all'ambiente aggressivo considerato.

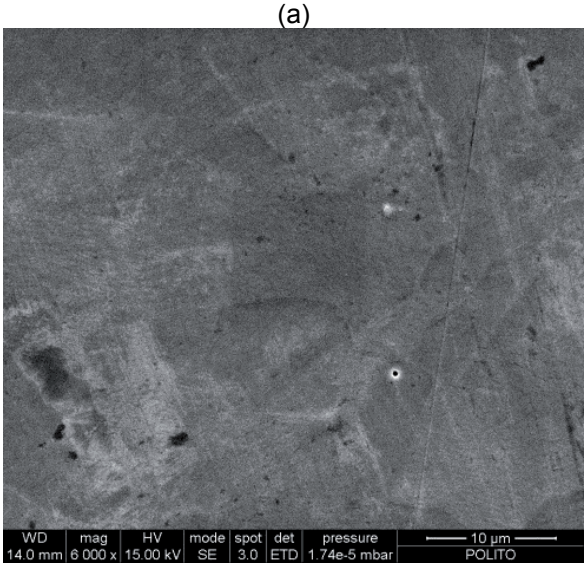
## 3. RISULTATI E DISCUSSIONE

In Figura 1 sono riportate le micrografie SEM della superficie dell'acciaio AISI 204Cu prima e dopo il trattamento di kolsterizzazione.

E' possibile notare come sulla superficie del materiale cementato in bassa temperatura (Fig. 1b) non siano presenti precipitati indotti dal trattamento termochimico, mentre si osserva la presenza di striature attribuibili ad una marcata deformazione plastica dovuta alla distorsione reticolare indotta dalla massiccia introduzione di carbonio in posizione interstiziale [7, 8].




(a)




(b)

**Figura 1**: micrografie SEM della superficie dell'acciaio AISI 204Cu prima (a) e dopo (b) il trattamento di cementazione in bassa temperatura.

**Figure 1**: SEM micrographs of the surface of AISI 204Cu steel before (a) and after (b) the low temperature carburizing treatment

Mediante microscopia ottica è stato possibile valutare lo spessore dello strato ottenuto in seguito al processo di kolsterizzazione. A tale riguardo la Figura 2 illustra la sezione trasversale dell'acciaio AISI 204Cu dopo attacco metallografico.

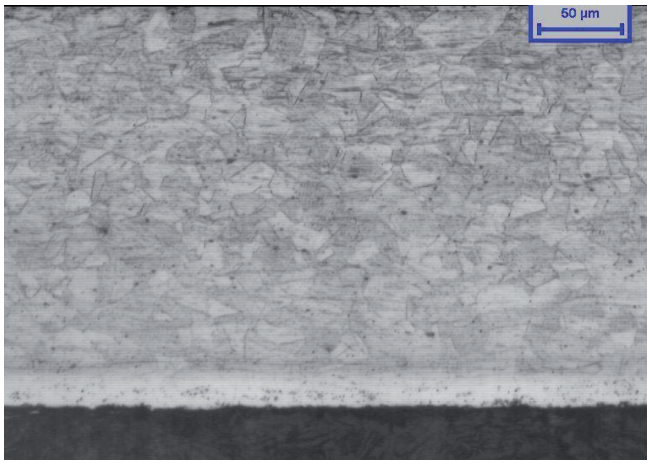



**Figura 2**: Micrografia ottica della sezione trasversale dell'acciaio AISI 204Cu, evidenziante lo strato superficiale indurito. Attacco gliceregia

**Figure 2**: Optical micrograph of the cross section of AISI 204 Cu steel showing the hardened surface layer. Gliceregia attack

Lo spessore medio dello strato ottenuto in seguito al trattamento di cementazione in bassa temperatura, visibile in Figura 2 e contraddistinto da una tonalità più brillante rispetto al cuore del campione, è risultato essere pari a 27 µm.

In Figura 3 sono illustrati gli spettri di diffrazione X dell'acciaio in esame prima e dopo il trattamento di kolosterizzazione. Si osserva come i picchi relativi all'austenite (A) dell'acciaio sottoposto al trattamento di kolsterizzazione risultino spostati a sinistra a seguito della distorsione del reticolo cristallino che evidenzia la fase austenitica sovrassatura in carbonio, la cosiddetta fase S, e presentino una intensità ridotta rispetto a quelli del materiale base; tali picchi possiedono, tuttavia, una maggiore larghezza, indice, questo, di una minore dimensione del grano cristallino dal punto di vista diffrattometrico. Sono, inoltre, presenti i picchi diffrattometrici relativi a due differenti tipologie di carburi: $Fe_{2.5}C$ (carburo di Hagg, H) e $Fe_2C$ (I) . La formazione di questi carburi è da attribuirsi al trattamento termochimico subito dall'acciaio. Non si rileva, al contrario, la presenza dei carburi di Cr, a riprova dell'efficacia del trattamento nell'impedirne la formazione evitando, di conseguenza, l'impoverimento della matrice nell'elemento passivante per eccellenza.

In Figura 4 è riportato il profilo di microdurezza Vickers ottenuto sulla sezione trasversale dell'acciaio kolsterizzato. Come si può osservare, il trattamento di cementazione in bassa temperatura induce un modesto incremento della durezza. Si evidenzia, infatti, un valore di circa 700 HV in prossimità della superficie contro un valore di circa 300 HV relativo al materiale non sottoposto a kolsterizzazione.

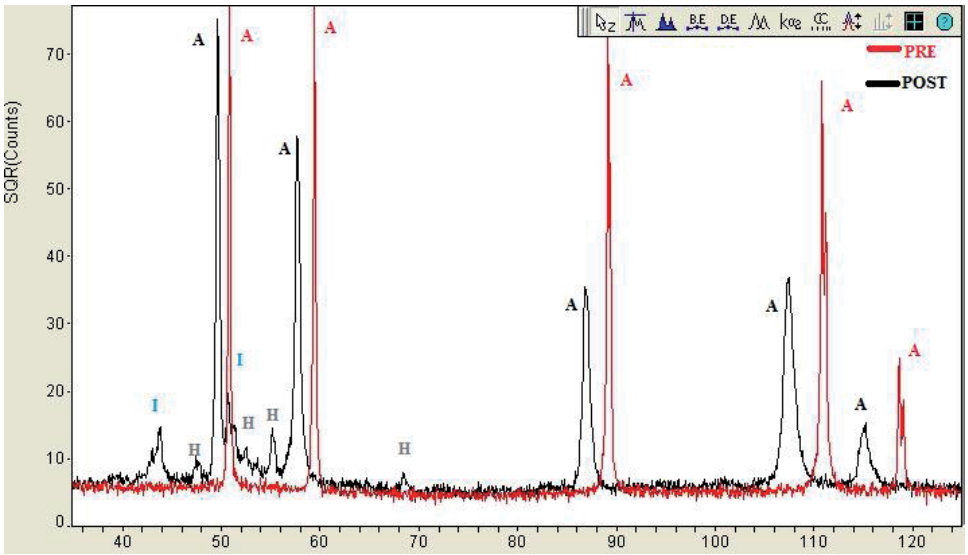



**Figura 3**: Spettri di diffrazione ai raggi X dell'acciaio AISI 204Cu prima (pre) e dopo (post) il trattamento di cementazione in bassa temperatura
**Figure 3**: X-ray diffraction spectra of AISI 204Cu steel before (pre) and after (post) the low temperature carburizing treatment

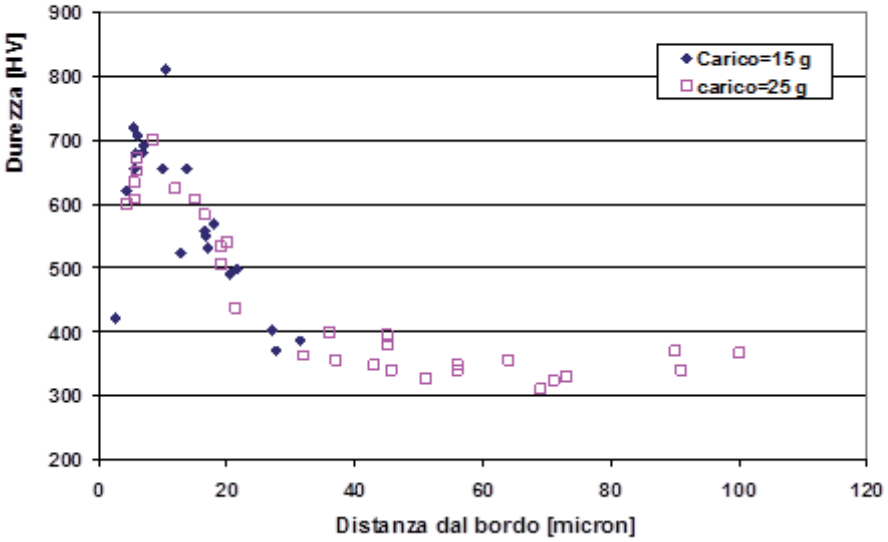



**Figura 4**: Profilo di microdurezza Vickers dell'acciaio AISI 204Cu dopo trattamento di kolsterizzazione
**Figure 4**: Microhardness profile of AISI 204Cu steel after kolsterization treatment

Gli spettri di impedenza, nella rappresentazione di Bode, relativi all'AISI 204Cu non kolsterizzato, registrati in funzione del periodo di esposizione alla soluzione di NaCl 0.6 M sono riportati in Figura 5. n tutti i casi gli spettri risultano caratterizzati dalla presenza di due costanti di tempo sovrapposte, una relativa al doppio strato elettrico, l'altra al film di passivazione [9]. Si osserva, inoltre, come il modulo dell'impedenza diminuisca progressivamente al crescere del periodo di esposizione alla soluzione di cloruri, indicando una riduzione dell'integrità del film di passivazione.

In figura 6 sono illustrati gli spettri di impedenza, nella rappresentazione di Bode, relativi all'AISI 204Cu dopo trattamento di cementazione in bassa temperatura, registrati in funzione del periodo di esposizione all'ambiente aggressivo considerato. Come per l'acciaio non kolsterizzato, due costanti di tempo non risolte caratterizzano, in tutti i casi, gli spettri ottenuti. Anche per l'acciaio sottoposto al trattamento termochimico si osserva una progressiva diminuzione del modulo dell'impedenza all'aumentare del periodo di esposizione all'ambiente di cloruri, indicativo di un progressivo degrado del film di passivazione e, di conseguenza, della sua capacità protettiva.

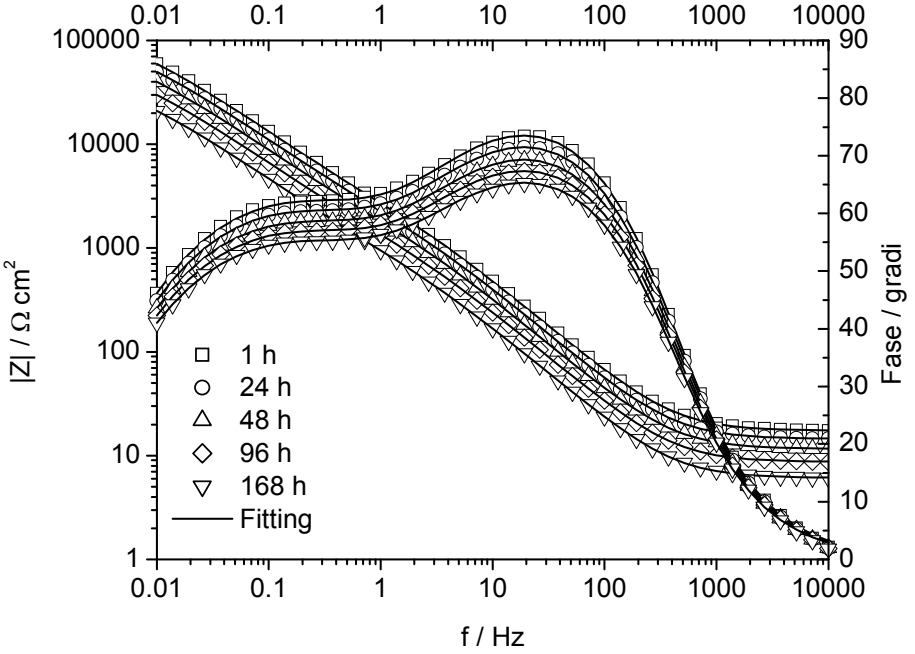



**Figura 5 –** Diagrammi di Bode relativi all'acciaio AISI 204Cu non kolsterizzato registrati in soluzione di NaCl 0.6 M per tempi di esposizione crescenti

**Figure 5 –** Bode diagrams of untreated AISI 204Cu steel recorded in 0.6 M NaCl solution as a function of exposure time

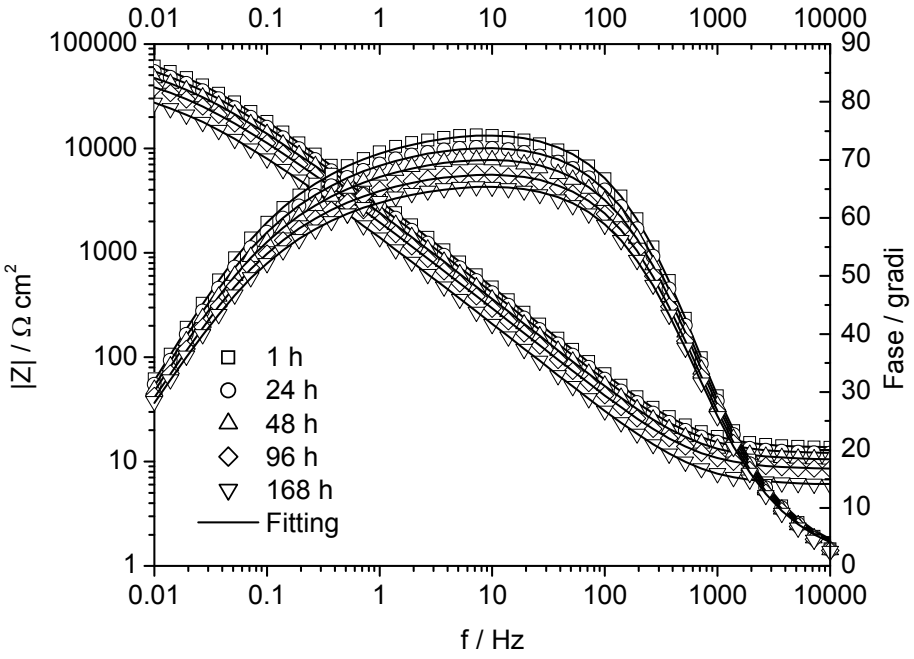



**Figura 6 –** Diagrammi di Bode relativi all'acciaio AISI 204Cu kolsterizzato registrati in soluzione di NaCl 0.6 M per tempi di esposizione crescenti

**Figure 6 –** Bode diagrams of kolsterized AISI 204Cu steel recorded in 0.6 M NaCl solution as a function of exposure time

In entrambi i casi gli spettri di impedenza sono stati elaborati facendo riferimento ad un opportuno modello circuitale che simuli in maniera fedele l'interfaccia metallo/soluzione. Il circuito elettrico in questione, riportato in Figura 7, è quello usualmente utilizzato per rappresentare l'interfaccia di metalli passivi [10 - 12]. L'interpretazione fisica del modello circuitale impiegato risulta essere la seguente: $R_s$ rappresenta la resistenza dell'elettrolita; la costante di tempo ad alta frequenza ($R_1$, $CPE_1$) è relativa al film di passivazione presente sulla superficie dell'acciaio, dove $CPE_1$ (Constant Phase Element) rappresenta l'ammettenza del film stesso mentre $R_1$ è la sua resistenza. La costante di tempo a bassa frequenza ($R_2$, $CPE_2$) si riferisce al doppio strato elettrico, dove $CPE_2$ rappresenta l'ammettenza dello strato mentre $R_2$ è la resistenza al trasferimento di carica.

Come si può osservare in Figura 7, nel circuito elettrico impiegato sono stati introdotti elementi a fase costante (CPE) invece delle capacità, questo al fine di migliorare il fitting dei dati sperimentali. L'impedenza del CPE risulta data dalla seguente espressione:

$$Z_{CPE} = 1 / Q(j\omega)^{\alpha}$$

e la sua interpretazione si basa sul valore dell'esponente $\alpha$ [13].

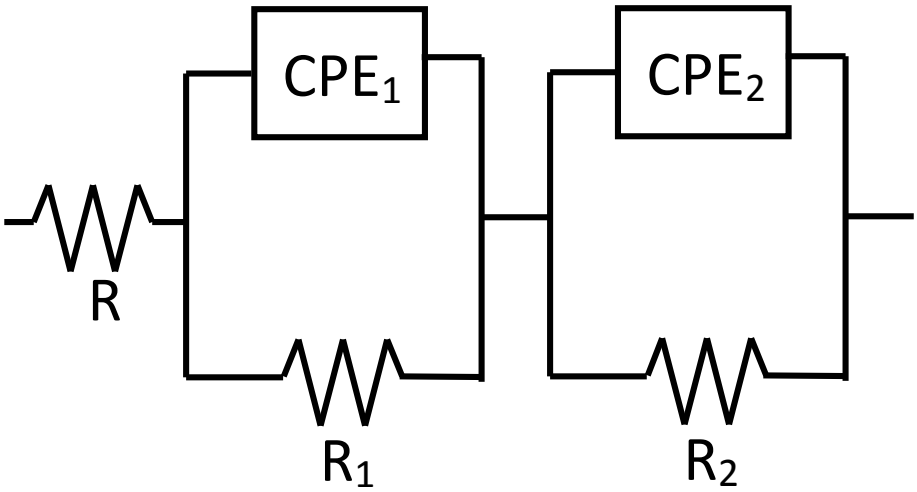



**Figura 7** – Circuito equivalente usato per l'elaborazione degli spettri di impedenza relativi all'acciaio AISI 204Cu kolsterizzato e non kolsterizzato
**Figure 7** – Equivalent circuit used in the fitting procedure of the impedance data for untreated and kolsterized AISI 204Cu steel

Dalla somma delle due resistenze $R_1$ e $R_2$ è possibile ottenere la cosiddetta resistenza di polarizzazione [14]:

$$R_p = R_1 + R_2$$

il cui valore risulta inversamente proporzionale alla velocità di corrosione. L'andamento di $R_p$ in funzione del periodo di esposizione all'ambiente aggressivo considerato è illustrato in Figura 8. Si osserva come sia per l'acciaio base che per quello kolsterizzato la resistenza di polarizzazione diminuisca progressivamente al crescere del periodo di esposizione alla soluzione di NaCl 0.6 M, indice, questo, di un progressivo aumento della velocità del processo corrosivo interessante i due materiali. Nel caso dell'AISI 204Cu sottoposto a trattamento di cementazione in bassa temperatura l'andamento può essere spiegato con l'insorgenza di possibili fenomeni di accoppiamento galvanico tra la fase S e i carburi di ferro $Fe_{2.5}C$, $Fe_2C$, fenomeni che tenderebbero a destabilizzare il film di passivazione favorendone il degrado [15, 16]. Si deve, tuttavia, evidenziare come i valori di $R_p$ relativi all'acciaio kolsterizzato si mantengano, a parità di periodo di esposizione, significativamente più alti di quelli riguardanti il materiale base, a indicare, in ogni caso, una maggiore capacità protettiva del film di passivazione. E' stato ipotizzato [16] che il trattamento di cementazione in bassa temperatura incrementi la cinetica di formazione del film di passivazione: l'espansione reticolare conseguente alla sovrassaturazione in carbonio dell'austenite accelererebbe la diffusione degli atomi di cromo rendendo, di conseguenza, più rapida la formazione dello strato superficiale. Pertanto, il miglior comportamento a corrosione evidenziato dall'acciaio sottoposto al trattamento termochimico sarebbe da attribuirsi ad un maggior spessore del film di passivazione presente sulla sua superficie rispetto al materiale non kolsterizzato, così da giustificare i valori più alti della resistenza di polarizzazione in conseguenza di una sua maggiore stabilità [16].

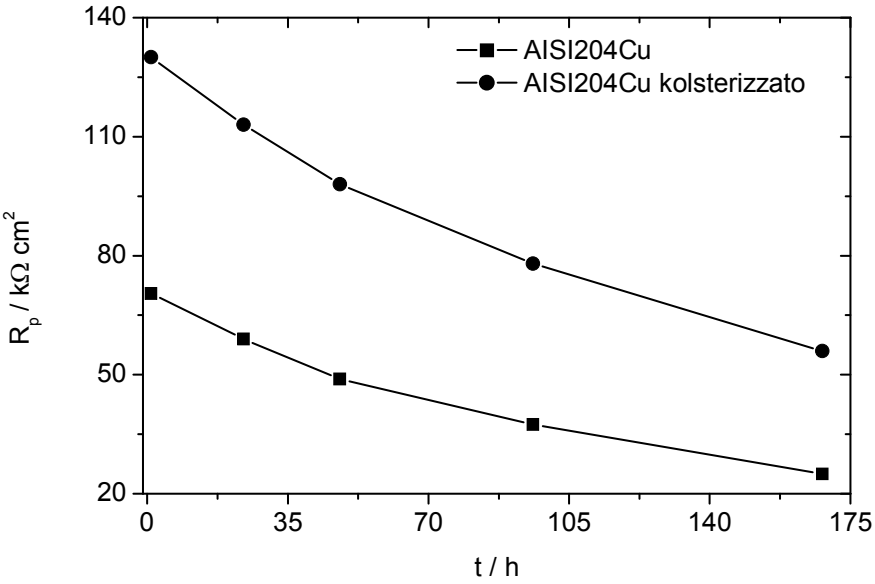



**Figura 8**: Andamento della resistenza di polarizzazione, $R_p$, per l'acciaio AISI 204Cu kolsterizzato e non kolsterizzato, in soluzione di NaCl 0.6 M per tempi di esposizione crescenti

**Figure 8 –** Trend of polarization resistance, $R_p$, for untreated and kolsterized AISI 204Cu steel as a function of exposure time to 0.6 M NaCl solution

## 4. CONCLUSIONI

Il trattamento di cementazione in bassa temperatura (kolsterizzazione) induce nell'acciaio inossidabile autenitico AISI 204Cu la formazione di uno strato, avente spessore medio pari a 27 μm, costituito prevalentemente da austenite sovrassatura, fase S, in cui sono presenti due differenti tipologie di carburi: $Fe_{2.5}C$ (carburo di Hagg) e $Fe_2C$.

La presenza dei carburi eserciterebbe un effetto negativo sulla capacità protettiva del film di passivazione a causa di possibili fenomeni di accoppiamento galvanico tra i carburi stessi e la fase S. Tali fenomeni provocherebbero destabilizzazione dello strato superficiale favorendone il degrado.

Si deve, tuttavia, sottolineare che rispetto al materiale base il film di passivazione presente sulla superficie dell'acciaio kolsterizzato risulta caratterizzato da una maggiore stabilità nell'ambiente aggressivo considerato, come si evidenzia dai valori significativamente più alti di resistenza di polarizzazione.

E' possibile immaginare di incrementare l'efficacia protettiva del film di passivazione effettuando l'asportazione dei primi 4 – 5 μm di strato cementato così da eliminare i carburi presenti impedendo, in tal modo, l'insorgenza dei fenomeni di accoppiamento galvanico così da ottenere un effetto benefico sulla stabilità. Questo aspetto molto importante sarà opportunamente considerato in un prossimo lavoro.

## 5. BIBLIOGRAFIA

[1] P. GOHEL, R. KHOSLA, L.K. SINGHAL, R.K. GOYAL, Int. Sugar J. 109 (2007) 449
[2] ASM Speciality Handbook, Stainless Steels, ASM International

[3] O. REY, P. JACQUOT, Surface Eng. 18 (2002) 412
[4] Y. CAO, F. ERNST, G.M. MICHAL, Acta Mater. 51 (2003) 4171
[5] K. FARRELL, E.D. SPECHT, J. PANG, L.R. WALKER, A. RAR, J.R. MAYOTTE, J. Nuclear Mater. 343 (2005) 123
[6] F. ERNST, Y. CAO, G.M. MICHAL, A.H. HEUER, Acta Mater. 55 (2007) 1895
[7] K.AOKI, T.SHIRAHATA, M.TAHARA, K.KITANO, Proc. Stainless Steel 2000, Osaka, Japan
[8] G. UBERTALLI, G. MORTARINO, D. FIRRAO, J. ASTM Int. 8 (2011)
[9] J.CASSAR, B. MALLIA, A. KARL, J. BUHAGIAR, Surf. Coat. Technol. 292 (2016) 90
[10] J.J. GRAY, C.A. ORME, Electrochim. Acta 52 (2007) 2370
[11] C. VALERO VIDAL, A. IGUAL MUNOZ, Corros. Sci. 50 (2008) 1954
[12] J. XU, X. WU, E.-H. HAN, Electrochim. Acta 71 (2012) 219
[13] J.R. MACDONALD, Impedance Spectroscopy, Wiley Interscience, New York
[14] A.J. SEDRIKS, The Corrosion of Stainless Steels, Wiley Interscience, New York
[15] J. BUHAGIAR, A. SPITERI, M. SACCO, E. SINAGRA, H. DONG, Corros. Sci. 59 (2012) 169
[16] Y. SUN, Surf. Coat. Technol. 228 (2013) S342