L. Escalada, S. P. Brühl, S. N. Simison

# Microscopic Investigation of Pitting Corrosion in Plasma Nitrided Austenitic Stainless Steel

# Mikroskopische Untersuchung von Lochkorrosion an Plasmanitriertem austenitischem rostfreiem Stahl

Received: May 12, 2014 Accepted: July 04, 2014

Angenommen: 04. Juli 2014 Übersetzung: E. Engert

Eingegangen: 12. Mai 2014

#### **Abstract**

UNS 31603 austenitic stainless steel was nitrided using different techniques, and pitting corrosion resistance was analysed in a chloride solution. All nitriding techniques, LEII, PI and convectional DC nitriding produced a nitrided layer called S phase which is corrosion resistant. Pits morphology and layer structure was investigated using optical and electronic microscopy, SEM-FIB, EDS, and a 3D reconstruction of a pit was assessed using FIB tomography. It was concluded that pits are initiated in MnS inclusions and a channel was generated passing through the nitrided layer, connecting the steel with the electrolyte. Base alloy dissolution was observed beneath the nitrided layer.

### Kurzfassung

Austenitischer Stahl UNS 31603 wurde unter Anwendung verschiedener Techniken nitriert und seine Beständigkeit gegenüber Lochkorrosion in einer Chloridlösung untersucht. Alle Nitriertechniken - LEIL Pl-und herkömmliches Nitrieren im DC-Plasma - führten zur Ausbilduna einer korrosionsbeständigen. "S-Phase" genannten Nitrierschicht. Die Morphologie der Grübchen und die Schichtstruktur wurden mikroskopisch unter Einsatz optischer Mikroskopie, Elektronenmikroskopie, FIB und mittels EDX untersucht und eine 3D-Rekonstruktion eines Grübchens mittels FIB-Tomographie ausgewertet. Wir kamen zu dem Ergebnis, dass die Grübchen ihren Ursprung in MnS-Einschlüssen nehmen. Ferner bildete sich ein durch die Nitrierschicht verlaufender Kanal und somit eine Verbindung Stahl/Elektrolyt. Unterhalb der Nitrierschicht konnte eine Auflösung der Ausgangslegierung beobachtet werden.

#### **Authors:**

Lisandro Escalada, Silvia N. Simison Corrosion Division, INTEMA-CONICET, Faculty of Engineering, University of Mar del Plata, Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina; e-mail: lisandroescalada@gmail.com

Sonia P. Brühl Surface Engineering Group, National University of Technology (UTN-FRCU), Ing. Pereira 676, E3264BTD Concepción del Uruguay, Argentina

#### 1. Introduction

Austenitic stainless steels are widely used in harsh environments mainly for its good corrosion resistance, but they have poor tribological properties and degradation caused by wear limits the work life of instruments and specific pieces.

Surface engineering can improve hardness and wear resistance but the treatment should not affect the corrosion resistance. Plasma assisted diffusion methods, i.e. nitriding, have been tested with good results regarding hardness improvement but corrosion problems are still an issue, which must be solved [1–4].

Plasma nitriding at low temperature generates a layer of a few microns thick known as "S" phase, a pure diffusion layer, without nitrides precipitations and also called nitrogen expanded austenite. It is hard, corrosion resistant and it forms a visible interface with the base material. When such a nitrided specimen is exposed to a saline environment, not general but pitting corrosion can occur. It is known that localized corrosion can produce catastrophic failures in stainless steel components. [5–7].

In this work a corrosion investigation of plasma nitrided UNS 31603 stainless steel (AISI 316L) by nitrogen ion implantation with PI3 and LEII techniques, as well as the traditional DC pulsed nitriding was carried out, where the surface and subsurface of the nitrided steel were characterized and the location and morphology of corrosion pits were studied in order to understand the corrosion mechanism. The nitriding methods are briefly described below:

# 1. Einleitung

Austenitische rostfreie Stähle kommen, hauptsächlich aufgrund ihrer guten Korrosionsbeständigkeit, häufig in rauen Umgebungen zum Einsatz. Sie weisen jedoch schlechte tribologische Eigenschaften auf und durch Verschleißgrenzen herbeigeführte Abbauprozesse begrenzen die Lebensdauer von Geräten und bestimmten Bauteilen.

Durch Oberflächentechnik können Härte und Verschleißfestigkeit verbessert werden, wobei bei einer solchen Behandlung die Korrosionsbeständigkeit nicht beeinträchtigt werden sollte. Plasmaunterstützte Diffusionsverfahren, d.h. Nitrierverfahren, wurden hinsichtlich der Verbesserung der Härte untersucht, wobei gute Ergebnisse erzielt wurden. Allerdings stellt hier Korrosion immer noch ein zu lösendes Problem dar [1–4].

Beim Plasmanitrieren bei niedrigen Temperaturen bildet sich eine einige Mikrometer dicke, "S-Phase" genannte Schicht aus. Es handelt sich hierbei um eine reine Diffusionsschicht ohne Nitridausscheidungen, die auch (durch Stickstoff erzeugter) expandierter Austenit genannt wird. Sie ist hart, korrosionsbeständig und bildet eine sichtbare Grenzfläche mit dem Grundwerkstoff aus. Wird eine solche nitrierte Probe einem salzhaltigen Umfeld ausgesetzt, tritt keine allgemeine, sondern Lochkorrosion auf. Es ist bekannt, dass lokal auftretende Korrosion in rostfreien Stahlbauteilen zu katastrophalen Ausfällen führen kann. [5–7].

In vorliegender Arbeit wurden Korrosionsuntersuchungen an plasmanitriertem UNS 31603, auch bekannt als rostfreier Stahl AISI 316L, durchgeführt. Sowohl die Stickstoffionenimplantation mit PI3- und LEII-Verfahren als auch konventionelles Nitrieren mittels DC-Puls-Plasma wurden angewendet. Zum Verständnis des Korrosionsmechanismus wurden die Oberfläche und der Bereich unter der Oberfläche des nitrierten Stahls charakterisiert und die Lage und Morphologie von Korrosionsnarben untersucht. Im Folgenden werden diese Nitrierverfahren kurz vorgestellt:

- Low Energy Ion Implantation (LEII) with pulse length modulation (PLM) is a combined diffusion plus implantation method, carried out at low voltage < 2 kV, but a high current. It assures a low sputtering rate, and a smooth nitrided surface with no edge effects. Also exact temperature control of the substrates can be achieved.[2]
- Plasma Immersion Ion Implantation (PIII) uses high voltage 5–10 kV and low current, nitrogen is obtained from a gas phase, where a low pressure plasma is generated with an ECR plasma source directly above the substrate holder. The method has a high sputtering rate, but also allows nitrogen ions to have enough energy to pass through the surface layer and combines implantation with diffusion [8].
- DC pulsed ion or plasma nitriding (DCPPN) is a thermochemical plasma assisted diffusion method, carried out in a N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> mixture, where a low pressure plasma is generated, allowing chemical and mechanical sputtering of the native oxide, and then nitrogen diffusion into the surface. Among these three nitriding techniques it is the cheapest method and the most spread in industry [3].

The layer thickness, hardness and corrosion resistance was compared in samples nitrided by three different methods.

### 2. Experimental

AISI 316L stainless steel samples sliced from a bar 25 mm in diameter, 6 mm in height. The plane surfaces were grinded with SiC emery papers down to 1000 grit level, after that, they were polished with

- Niederenergieionenimplantation (Low Energy Ion Implantation, LEII) mit Pulslängenmodulation (PLM) ist ein Verfahren, das bei geringer angelegter Spannung, < 2 kV, aber hohen Stromwerten Diffusion und Implantation kombiniert. Es gewährleistet eine niedrige Sputterrate und eine glatte nitrierte Oberfläche ohne Randeffekte. Des Weiteren kann eine exakte Temperaturkontrolle der Substrate gewährleistet werden.[2]
- Bei der Plasma-Immersions-Ionenimplantation (PIII) wird mit hoher Spannung (5–10 kV) und geringem Strom gearbeitet. Stickstoff wird aus einer Gasphase gewonnen und mit einer ECR-Plasmaquelle direkt oberhalb des Substrathalters wird ein Niederdruckplasma erzeugt. Das Verfahren hat eine hohe Sputterrate, ermöglicht Stickstoffionen allerdings auch ein ausreichend großes Energieniveau, um die Oberflächenschicht zu passieren. Auch bei diesem Verfahren werden Diffusion und Implantation miteinander kombiniert [8].
- Nitrieren mittels DC-Puls-Plasma oder Plasmanitrieren (DCPPN, DC-pulsed plasma nitriding) ist ein thermochemisches plasmaunterstütztes Diffusionsverfahren, das in einem N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Gemisch durchgeführt wird. Dabei wird ein Niederdruckplasma erzeugt, das chemisches und mechanisches Sputtern der nativen Oxide und hiernach eine Stickstoffdiffusion in die Oberfläche ermöglicht. Es ist unter diesen drei Nitrierverfahren das kostengünstigste und in der Branche am weitesten verbreitete Verfahren [3].

Schichtdicke, Härte und Korrosionsbeständigkeit der mittels der drei Verfahren nitrierten Proben wurden miteinander verglichen.

### 2. Versuchsablauf

Als Proben wurden von einer Stange rostfreien Stahls AlSI 316L Scheiben mit 25 mm Durchmesser und 6 mm Höhe geschnitten. Die planen Oberflächen wurden mit SiC-Schmirgelpapier bis zu einer Körnung von 0.5 µm diamond powder. Three different nitriding methods were used to modify the near surface, all assisted by a plasma discharge.

The nitriding treatments were carried using selected process parameters to assure a nitrogen supersaturated expanded austenite phase, called S phase or  $\gamma_N$ , without Fe or Cr nitrides precipitation, which affects corrosion resistance, as it has already pointed out by several authors [1,3-4,9-10]. Process parameters are following: PI3 experiments were performed with 10 kV bias and 15 ms pulse during 1 hour treatment, at a temperature of 430°C and 0.84 Pa pressure. LEII experiments used an ECR Ion source, ion of 0.8 keV energy, temperature was kept in 430°C, and implantation was pulsed using 30% duty cycle, during 1 h. Finally, DCPPN was carried out in a 20 %N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> atmosphere, current density was kept at 1.05 mA/cm<sup>2</sup>, temperature at 420 °C and two different treatment durations were performed. 3 h and 10 h.

After nitriding hardness was measured on the surface using a Shimadzu HV 2 microindenter with a Vickers indenter using 50 g load. Some samples were cut and then included in resin to observe the cross section with optical microscopy (OM) and SEM, in order to measure the layer thickness.

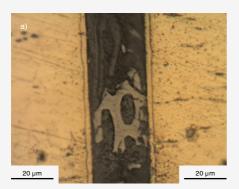
Corrosion tests were carried out in a three electrodes cell configuration with Pt as auxiliary and saturated calomel as reference electrodes, respectively. An aerated NaCl (3%) solution was used as electrolyte and cyclic anodic polarization tests were performed. Samples were ranked from

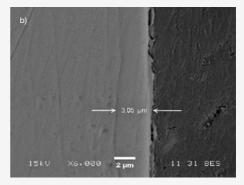
1000 geschliffen. Danach wurden sie mit 0,5 µm Diamantpulver poliert. Zur Modifikation des oberflächennahen Bereichs wurden drei unterschiedliche Nitrierverfahren mit Plasmaentladung angewendet.

Die Nitrierbehandlungen wurden unter Berücksichtigung ausgewählter Prozessparameter durchgeführt, um eine S-Phase oder  $\gamma_N$ genannte stickstoffübersättigte expandierte Austenitphase ohne Fe- oder Cr-Nitridausscheidung zu gewährleisten, die, wie bereits seitens verschiedener Autoren aufgezeigt, sich auf die Korrosionsbeständigkeit auswirkt [1, 3-4, 9-10]. Folgende Prozessparameter wurden berücksichtigt: PI3-Versuche wurden mit einer Vorspannung von 10 kV und einem Impuls von 15 ms in einer 1-stündigen Behandlung bei einer Temperatur von 430°C und einem Druck von 0,84 Pa durchgeführt. Bei den LEII-Versuchen wurde eine ECR-Ionenquelle (ECR, Elektron-Cyclotron-Resonanz) verwendet. Die Ionenenergie betrug 0,8 keV, die Temperatur wurde mit 430°C aufrechterhalten und die Implantation wurde eine Stunde lang bei einem Arbeitszyklus von 30% gepulst. Schließlich wurde in einer Atmosphäre mit 20% N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> mittels DCPPN nitriert. Die Stromdichte wurde mit 1,05 mA/ cm<sup>2</sup> aufrechterhalten, die Temperatur mit 420°C. Die Behandlungsdauer betrug 3 bzw. 10 h.

Nach dem Nitrieren wurde die Härte an der Oberfläche mit einem Shimadzu HV 2 Mikrohärteprüfgerät mit einem Vickerseindringkörper und bei einer Last von 50 g gemessen. Einige Proben wurden zugeschnitten und in Harz eingebettet, um am Querschnitt mittels optischer Mikroskopie (OM) und REM die Schichtdicke zu messen.

Korrosionsuntersuchungen wurden mit Hilfe eines Zellaufbaus aus drei Elektroden mit Pt als Hilfselektrode und gesättigtem Kalomel als Referenzelektroden durchgeführt. Eine belüftete NaCl (3%) Lösung diente als Elektrolyt. Dann wurden Tests mit zyklischer anodischer Polarisierung durchgeführt. Die Proben wur-





Figs. 1a and b: a) Optical micrograph of the cross section of a nitrided layer; b) SEM micrograph with higher magnification

Bilder 1 a und b: a) Lichtmikroskopische Aufnahme des Querschnitts einer nitrierten Schicht; b) Mikroskopische REM-Aufnahme mit stärkerer Vergrößerung

their passive current and E200 potential [2]

A dual beam workstation (FEI Helios Nanolab 600®) equipped with a focused ion beam column employing a Ga liquid metal ion source, combined with a field emission gun scanning electron microscope (SEM) was used to perform 3D Tomography cutting slices in a cross section and then reconstructing the 3D representation of the subsurface. The sectioning and imaging process was automatically performed using the FEI SliceAndView G2® software The milling of each 100 nm thick slices of  $51.23 \times 65.01 \,\mu\text{m}^2$  (width × height), data processing and 3D reconstruction of structures from the image stack collected during the serial sectioning procedure were done using the 3D reconstruction package Amira 5.2<sup>®</sup> software. In this 3D tomography study, the sample was reconstructed from 215 slices with a distance between slices of 100 nm. The volume analysed was defined by 31.6 mm in the x-direction, 17.4 mm in the y-direction and 21.5 mm in the z-direction.

den anhand ihrer Passivstromwerte und ihres E200-Potenzials eingestuft [2].

Ein mit einer fokussierten Ionenstrahlsäule mit einer Ga-Flüssigmetallionenquelle ausgestattetes Zweistrahl-Gerät (FEI Helios Nanolab 600®) kombiniert mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) mit Feldemissionsquelle wurde eingesetzt, um tomographisch 3D-Schnitte durch den Querschnitt zu erhalten. So kann dann eine 3D-Darstellung des Bereichs unter der Oberfläche rekonstruiert werden. Das Ionendünnen und Bildaebungsprozesse wurden unter Einsatz der FEI-Software Slice And View G2® automatisch durchgeführt. Das Ionendünnen jeder einzelnen der 100 nm dicken Scheiben mit einer Breite von 51,23 µm und einer Höhe von 65,01 µm, Datenverarbeitung und 3D-Rekonstruktion der Strukturen des während des Serienschnitts anfallenden Bilderstapels wurden unter Einsatz des 3D-Rekonstruktionssoftwarepakets Amira 5.2® durchgeführt. Bei dieser tomographischen 3D-Betrachtung wurde die Probe aus 215 Scheiben mit einem Abstand Scheibe/Scheibe von 100 nm rekonstruiert. Das analysierte Volumen wurde mit den Abmessungen 31,6 mm in X-Richtung, 17,4 mm in Y-Richtung und 21,5 mm in Z-Richtung definiert.

#### 3. Results and Discussion

The nature of each nitriding treatment is not the same, because ions arrive at the surface at different energies and neutral plasma has different densities in front of the sample, therefore, diffusion is enhanced differently, and it is expected that the  $\gamma_{\rm N}$  layers have some common characteristics but also specific attributes. Tab. 1 shows the layer thickness and the surface hardness. It can be observed that in DC plasma nitriding, the thickness increases with time but also that with PI3 a 4 microns layer was obtained with almost the same hardness as the thicker DC 10 h layer.

Electrochemical curves (not shown) indicated that the three treatments improved the pitting corrosion resistance compared to the stainless steel without nitriding, and order was: Pl3 >DC 10 h >LEII. Only the DC 3 h sample had inferior corrosion behaviour.

After corrosion tests, different microscopic techniques were used to evaluate the surface damage and also cross sections were prepared to observe the subsurface. Many little pits with corrosion products surrounding them were detected, as it is shown in Fig. 2. At higher magnification

#### 3. Ergebnisse und Diskussion

Nicht jede Nitrierbehandlung ist gleich, da Ionen an der Oberfläche mit unterschiedlichen Energieniveaus auftreffen und neutrales Plasma vor der Probe unterschiedliche Dichten aufweist. Daher wird die Diffusion unterschiedlich stark verstärkt, und es wird erwartet, dass die  $\gamma_N$ -Schichten zwar gemeinsame Eigenschaften aber auch spezifische Merkmale aufweisen. Tab. 1 zeigt die Schichtdicke und die Oberflächenhärte. Es wird deutlich, dass die Dicke beim DC-Plasmanitrieren mit der Zeit zunimmt. Daraus geht ebenso hervor, dass mittels Pl3 eine 4 Mikrometer dicke Schicht mit fast gleicher Härte wie die der dickeren DC 10 h Schicht erzielt werden konnte.

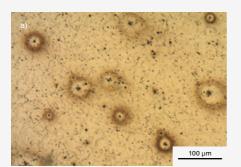
Kurven elektrochemischer Werte (nicht abgebildet) zeigten, dass die drei Behandlungen die Beständigkeit gegenüber Lochkorrosion im Vergleich zum nicht nitrierten Stahl verbesserten. In diesem Zusammenhang kann folgende Abstufung erstellt werden: Pl3 > DC 10 h > LEII. Lediglich die Probe mit 3 h DC hatte ein schlechteres Korrosionsverhalten.

Nach Korrosionstests wurden zur Beurteilung des Schadens an der Oberfläche verschiedene mikroskopische Techniken eingesetzt. Des Weiteren wurden Querschnitte präpariert, um den Bereich unterhalb der Oberfläche betrachten zu können. Zu sehen waren zahlreiche kleine Grübchen und diese Grübchen umgebende Korrosionsprodukte (siehe Bild 2). Bei

Nitriding Treatment / Nitrierbehandlung	$\gamma_{\text{N}}$ layer thickness [μm] / $\gamma_{\text{N}}$ -Schichtdicke [μm]	Surface Hardness HV <sub>0,05</sub> / Oberflächenhärte HV <sub>0,05</sub>
DC 3 h	3.8	406±5
DC 10 h	10.0	802±6
LEII	3.8	525±5
PI3	4.0	846±7

Tab. 1: Nitrided layer thickness and surface hardness achieved in the different treatments

**Tab. 1:** Bei den verschiedenen Behandlungen erreichte Oberflächenhärte und Dicke der nitrierten Schicht





Figs. 2a and b: a) Nitrided surface after corrosion tests showing little pits; b) Magnification of one pit and corrosion products around it

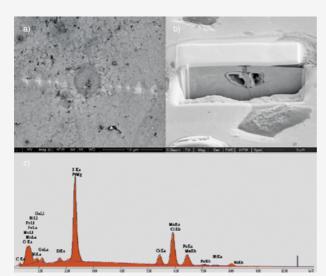
Bilder 2a und b: a) Nitrierte Oberfläche nach Korrosionsversuchen mit kleinen Grübchen; b) Vergrößerung eines von Korrosionsprodukten umgebenen Grübchens

(Fig. 2b) several black points can be observed, which correspond to inclusions.

Using OM and transversal cuts it could be seen that the attack was localized in the interface between the base metal (316L) and the S phase  $(\gamma_N)$ , also that the attack is larger than expected from the top view observation. In order to study the pit morphology, several cross sections were

stärkerer Vergrößerung (Bild 2b) können mehrere schwarze Punkte ausgemacht werden, die Einschlüssen entsprechen.

Unter Verwendung eines OM und transversaler Schnitte konnte beobachtet werden, dass der Angriff im Übergangsbereich zwischen Grundmetall (316L) und der S-Phase ( $\gamma_N$ ) stattfand. Ferner wurde deutlich, dass der Angriff größer als bei der Betrachtung aus der Draufsicht erwartet ausfällt. Um die Grübchenmorpho-



Figs. 3a to c: a) A pit was marked with indentations to perform FIB cross sectioning; b) The cross sections shows the pit has grown under the nitrided layer; c) EDS measurements shows that the pit was initiated in a MnS inclusion}

Bilder 3a bis c: a) Ein Grübchen wurde mit Eindrücken markiert, um FIB-Querschnitte anzufertigen; b) Die Querschnitte zeigen, dass das Grübchen unterhalb der nitrierten Schicht wuchs; c) EDS-Messungen zeigen, dass das Grübchen in einem MnS-Einschluss seinen Ursprung nahm

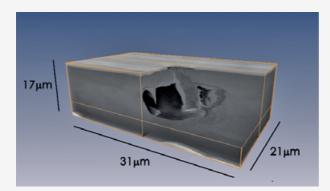


Fig. 4: 3D reconstruction of one pit using FIB tomography Bild 4: 3D-Rekonstruktion eines Grübchens mittels FIB-Tomographie

prepared with FIB milling to allow a higher magnification, reduce plastic deformation and also to perform compositional analysis (Fig. 3). EDS results in the pit material shows Mn and S, indicating that that corrosion was found to start in inclusions, and a channel is made through the nitrided layer to the base material, where the pit is actually built.

Finally, FIB tomography was performed to observe the 3D morphology of some pits. Fig. 4 shows one example corresponding to a LEII nitrided sample. It can be clearly observed how the pit spread out beneath the nitrided layer, and it could also be detected a channel connecting the pit with the electrolyte trough the nitrided layer.

#### 4. Final Remarks

According to corrosion tests results in 3% NaCl solution, it is concluded that if appropriate parameters are selected, all nitriding methods can provide an improvement in the corrosion resistance, particularly to localized attack.

The corrosion attack occurred through numerous small pits that propagate under-

logie zu untersuchen, wurden mehrere Querschnitte durch FIB-Ionendünnung präpariert. Dies erlaubte eine stärkere Vergrößerung und eine Reduzierung plastischer Verformung und ermöglichte die Analyse der Zusammensetzung (Bild 3). EDX-Ergebnisse im Grübchenwerkstoff zeigen Mn und S – ein Zeichen dafür, dass die Korrosion in den Einschlüssen ihren Ursprung nahm. Ferner bildete sich ein Kanal durch die nitrierte Schicht hin zum Grundwerkstoff, wo das Grübchen sich bildete.

Schließlich wurde FIB-Tomographie zur Beobachtung der 3D-Morphologie einiger
Grübchen durchgeführt. Bild 4 zeigt ein Beispiel einer LEII-nitrierten Probe. Es ist klar zu
erkennen, wie das Grübchen sich unterhalb
der nitrierten Schicht ausbreitete. Ferner konnte ein durch die nitrierte Schicht verlaufender
Kanal beobachtet werden, der das Grübchen
mit dem Elektrolyt verbindet.

# 4. Abschließende Bemerkungen

Auf Grundlage der Ergebnisse der Korrosionstest in 3% NaCI-Lösung wird gefolgert, dass, bei Auswahl geeigneter Parameter, alle Nitrierverfahren eine Verbesserung der Beständigkeit gegenüber Korrosion, insbesondere bei einem lokalisierten Angriff, herbeiführen können.

Der Korrosionsangriff ereignete sich in Form zahlreicher kleiner Grübchen, die sich unterneath the nitrided layer. Cross sections indicate that the attack appears to nucleate in certain defects, specifically chemical inhomogeneities of the nitrided layer which can affect the passivity in the presence of chloride ions, as it was pointed by other authors [10]. Then the attack propagates in the base material at the interface with the S phase. All nitrided samples showed similar attack morphology, and a fine film of corrosion products around MnS inclusions

No explanation was found yet about the participation of the inclusion material in the corrosion process, but it was demonstrated that when a nitriding process allows obtaining a homogeneous and dense layer seems to improve pitting corrosion resistance.

Next step is to characterize the corrosion mechanism, the role of the inclusions, the modification of the passive film after nitriding, the composition of the interface between the nitrided phase and the base material, using chemical analysis techniques such as Auger and SIMS, and also, TEM and Atom probe tomography (APT) for the interphase structure and composition.

# **Acknowledgments**

To Dr. Darina Manova and Dr. Stephan Mändl, who were responsible for the LEII and PI3 nitriding treatments at IOM, Leipzig. To Eugenia Dalibon and Laura Vaca who collaborated in samples characterization in UTN, Argentina. To Dr. M. Agustina Guitar and Dr. Sebastian Suárez, for the SEM-FIB characterization at University of Saarland, Germany.

halb der nitrierten Schicht verbreiten. Querschnitte zeigten, dass der Angriff allem Anschein nach in bestimmten Defekten seinen Ursprung nimmt, insbesondere in chemischen Inhomogenitäten der nitrierten Schicht, was, wie es von anderen Autoren aufgezeigt wurde, sich bei Vorhandensein von Chloridionen auf die Passivität auswirken könnte [10]. Dann breitet sich der Angriff im Grundwerkstoff am Übergang zur S-Phase aus. Alle nitrierten Proben wiesen eine gleichartige Angriffsmorphologie und eine dünne Schicht aus Korrosionsprodukten um MnS-Einschlüsse auf.

Bisher konnte zur Beteiligung des Einschlusswerkstoffes am Korrosionsprozess noch keine Erklärung gefunden werden. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass ein Nitrierprozess bei erfolgreicher Ausbildung einer homogenen und dichten Schicht die Beständigkeit gegenüber Lochkorrosion zu verbessern scheint.

Zukünftig müssen der Korrosionsmechanismus, die Rolle der Einschlüsse, die Modifizierung der passiven Schicht nach dem Nitrieren und die Zusammensetzung des Übergangsbereichs zwischen der nitrierten Phase und dem Grundwerkstoff mittels chemischer Analysetechniken wie beispielsweise Auger und SIMS charakterisiert sowie die Struktur und Zusammensetzung der Grenzfläche mittels TEM und Atomsondertomographie (APT) analysiert werden.

# Danksagung

Wir bedanken uns bei Dr. Darina Manova und Dr. Stephan Mändl, die sich für die LEII- und Pl3-Nitrierbehandlungen am IOM, Leipzig, verantwortlich zeichnen. Dank ergeht auch an Eugenia Dalibon und Laura Vaca, die an der UTN, Argentinien, an der Probencharakterisierung zusammenarbeiteten. Wir bedanken uns schließlich bei Dr. M. Agustina Guitar und Dr. Sebastian Suárez für die REM-FIB-Charakterisierung an der Universität des Saarlandes.

#### References / Literatur

- [1] Fossati, A.; Borgioli, F.; Galvanetto, E.; Bacci, T.: Corrosion resistance properties of glow-discharge nitrided AISI 316L austenitic stainless steel in NaCl solutions, Corrosion Science, Vol. 48 (2006), p. 1513–1527. DOI: 10.1016/j.corsci.2005.06.006
- [2] Escalada, L.; Lutz, J.; Mändl, S.; Manova, D.; Neumann, H.; Simison, S.: Corrosion properties of stainless steel 316L after energetic nitrogen insertion, Surface and Coatings Technology, Vol. 211 (2012), p. 76–79. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.09.073
- [3] Gil, L.; Brühl, S.; Jiménez, L.; Leon, O.; Guevara, R.; Staia, M. H.: Corrosion performance of the plasma nitrided 316L stainless steel, Surface and Coatings Technology, Vol. 201 (2006), p. 4424–4429. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.08.081
- [4] Li, C. X.; Bell, T.: Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel, Corrosion Science, Vol. 46 (2004), p. 1527–1547. DOI: 10.1016/j.corsci.2003.09.015
- [5] Wei, R.; Vajo, J. J.; Matossian, J. N.; Wilbur, P. J.; Davis, J. A.; Williamson, D. L.; Collins, G. A.: A comparative study of beam ion implantation, plasma ion implantation and nitriding of AISI 304 stainless steel, Surface and Coatings Technology, Vol. 83 (1996), p. 235–242. DOI: 10.1016/0257-8972(95)02825-0
- [6] Bell, T.: Current Status of Supersaturated Surface Egineered S-phase Materials, Key Engineering Materials, Vol. 373–374 (2008), p. 289–295.

#### Sonia P. Brühl



is Full Professor at National University of Technology, Fac. of Concepción del Uruguay, Argentina. Her main field of specialization is Plasma Surface Engineering, and her R&D at the moment is devoted to plasma assisted

diffusion treatments and coatings in stainless steels for wear and corrosion protection.

- [7] Mingolo, N.; Tschiptschin, A. P.; Pinedo, C. E.: On the formation of expanded austenite during plasma nitriding of an AISI 316L austenitic stainless steel, Surface and Coatings Technology; Vol. 201 (2006), p. 4215–4218. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.08.060
- [8] Blawert, C.; Kalvelage, H.; Mordike, B. L.; Collins, G. A.; Short, K. T.; Jirásková, Y.; Schneeweiss, O.: Nitrogen and carbon expanded austenite produced by PI3, Surface and Coatings Technology, Vol. 136 (2001), p. 181–187 DOI: 10.1016/S0257-8972(00)01050-1
- [9] Mändl, S.; Manova, D.; Neumann, H.; Pham, M. T.; Richter, E.; Rauschenbach, B.: Correlation between PIII nitriding parameters and corrosion behaviour of austenitic stainless steels, Surface & Coatings Technology, Vol. 200 (2005) p. 104–108. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.02.084
- [10] Gjønnes, A. W.: Effect of Sulfide Inclusions in Austenitic Stainless Steel on the Initiation of Pitting in Base Metal and Heat Affected Zone after Welding, Master Thesis, Norwegian University of Science and Technology, June 14, 2012.

# **Bibliography**

DOI 10.3139/147.110303 Pract. Metallogr. 51 (2014) 9; page 689–698 © Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG ISSN 0032–678X

#### Lisandro Escalada



Lisandro Escalada is a Material Science PhD student in the School of Engineering at the National University of Mar del Plata in Argentina. The main topic of his PhD thesis is the study of the corrosion response of austenitic stainless steel nitrided

and coated by means of plasma assisted techniques and its relationship with the microstructure.