

AISI 316L carbocementato a bassa temperatura (su scala industriale vs. via plasma su scala di laboratorio): studio del comportamento tribologico in condizioni di strisciamento a secco

L. Ceschini, A. Marconi, C. Martini, R. Montanari, N. Ucciardello

La cementazione a bassa temperatura (LTC, Low Temperature Carburising) consente di incrementare la durezza superficiale degli acciai inossidabili austenitici senza comprometterne significativamente la resistenza a corrosione. Questa tipologia di trattamento è applicata con successo su scala industriale a tale importante categoria di materiali; tuttavia, i lunghi tempi di processo, conseguenti alla bassa temperatura di trattamento, comportano alti costi e quindi bassa competitività rispetto ai trattamenti superficiali più tradizionali. Nel tentativo di superare queste limitazioni, è stato messo a punto, su scala di laboratorio, un trattamento di cementazione a bassa temperatura assistito da plasma, in cui l'attivazione della superficie è effettuata tramite processi basati sull'utilizzo di una miscela di H_2/CH_4 ad alta densità di energia. Il trattamento su scala di laboratorio, eseguito con miscela al 2% di CH_4 , è risultato idoneo a formare uno strato di austenite espansa, con spessori compresi tra 18 e 35 μm e durezze variabili da 450 a 850 HV. Durezze più elevate (fino a circa 1100 HV) e sostanzialmente riproducibili sono state invece rilevate sui campioni sottoposti a trattamento industriale. Sui campioni trattati mediante LTC sono state eseguite prove di strisciamento a secco, con un tribometro "pattino-su-cilindro" (pattini stazionari: AISI 316L cementato; cilindro rotante: AISI 316L non trattato). I coefficienti d'attrito sono risultati confrontabili per i campioni industriali e su scala di laboratorio; maggiori criticità si sono rilevate rispetto al comportamento ad usura per i campioni trattati su scala di laboratorio, a causa della disuniformità nei valori di durezza. In ogni caso, il trattamento su scala di laboratorio ha dato luogo a un apprezzabile incremento della resistenza usura dell'AISI316L rispetto all'acciaio non trattato. Al carico massimo preso in esame (10 N), i volumi di usura dei campioni a più elevata durezza sono risultati confrontabili con quelli dei provini trattati industrialmente. In conclusione, il trattamento al plasma su scala di laboratorio ha dimostrato la sua efficacia, anche se l'apparato prototipale impiegato per la sperimentazione non permette di ottenere un effetto omogeneo su tutta la superficie dei provini, pur di dimensioni ridotte. Si ritiene tuttavia che il problema possa essere superabile operando con una camera di maggiori dimensioni, dove gli effetti locali legati a variazioni di curvatura dei campioni, tipici del trattamento al plasma, possono essere meno critici.

Parole chiave: acciaio inox, trattamenti superficiali, metallografia, tribologia

L. Ceschini, A. Marconi, C. Martini

*Dip. Ingegneria Industriale,
Alma Mater Studiorum
Università di Bologna*

R. Montanari, N. Ucciardello

*Dip. Ingegneria Industriale,
Università degli Studi di Roma "Tor Vergata"*

INTRODUZIONE

Gli acciai inossidabili austenitici sono largamente utilizzati in quei settori dell'industria (chimico, farmaceutico, alimentare, ecc.) in cui la resistenza a corrosione è un requisito fondamentale [1]. Tuttavia, il loro comportamento tribologico inadeguato, che comporta alti attriti e bassa resistenza ad usura, conseguente all'elevata tendenza all'adesione ed alla bassa resistenza alla deformazione plastica, ha costituito, fino ad oggi, uno dei limiti principali ad una loro più ampia applicazione [2]. Nel passato, sono stati effettuati vari trattamenti di modificazione superficiale atti ad

umentarne la durezza superficiale e, conseguentemente, la resistenza ad usura, mantenendo al contempo le elevate caratteristiche di resistenza a corrosione [3-5]. Sono stati applicati, ad esempio, trattamenti di: impiantazione ionica [6-7], impiantazione ionica per immersione in plasma [8-11], nitrurazione al plasma [12-22], cementazione sia al plasma [23-27], che gassosa [28-36]. È importante evidenziare che una criticità, soprattutto nel caso dei trattamenti termochimici di diffusione, consiste in un attento controllo delle temperature di trattamento poiché, se effettuati ad alta temperatura (oltre circa 550 °C), possono portare ad un'indesiderata precipitazione a bordo grano di carburi o nitruri di cromo che, impoverendo di cromo la matrice, ne ridurrebbero drasticamente la resistenza a corrosione. Al fine di evitare tali inconvenienti è necessario ricorrere a trattamenti di diffusione a bassa temperatura, ponendo anche particolare attenzione ai tempi di trattamento [12-34]. A partire dalla metà degli anni '80 sono stati quindi effettuati svariati studi sulla nitrurazione a bassa temperatura [12-22], che hanno evidenziato alcune problematiche, sia in relazione ai modesti spessori di indurimento ottenibili, che per l'elevata fragilità degli strati di diffusione. A partire dalla fine degli anni '90, è stato evidenziato come alcuni dei problemi tipici della nitrurazione possano essere eliminati ricorrendo alla cementazione a bassa temperatura (LTC, *Low Temperature Carburising*), effettuata sia con tecniche al plasma [23-27], che in fase gassosa [28-34]. Nel caso degli acciai inossidabili austenitici, questo trattamento conduce alla formazione di uno strato superficiale ricco in carbonio, caratterizzato da durezza molto elevata e da una buona resistenza ad usura, senza diminuzione o addirittura con un aumento della resistenza a corrosione. I profili di durezza risultano gradualmente decrescenti e quindi caratterizzati da una migliore capacità di supportare i carichi, rispetto ai materiali nitrurati. Studi effettuati mediante diffrazione di raggi X e microscopia elettronica in trasmissione hanno evidenziato che lo strato carburato presenta una struttura CFC espansa, sovrassatura in C, chiamata fase S [37-38], la cui completa identificazione necessita ulteriori approfondimenti. In letteratura sono riportati pochi dettagli sulle condizioni di processo dei trattamenti termochimici a bassa temperatura, soprattutto per ragioni di riservatezza industriale. Un passo cruciale di tali processi è quello dell'attivazione superficiale, per la rimozione dello strato passivante di Cr_2O_3 , al fine di facilitare la diffusione di carbonio e/o azoto. Ad esempio, in un lavoro di F. Ernst *et al.* [39] si riporta di un processo di attivazione consistente nel porre l'acciaio inossidabile in atmosfera gassosa di HCl a 250 °C. Dopo l'iniziale fase di attivazione, il metallo è riscaldato in atmosfera cementante, ad

una temperatura sufficientemente elevata da consentire la diffusione degli atomi interstiziali (carbonio e azoto), ma tale da evitare un'indesiderata precipitazione di carburi o nitruri [40]. La differente concentrazione di carbonio nella fase austenitica, tra superficie e cuore del pezzo, induce anche elevati stati tensionali residui di compressione (pari ad un massimo di circa 1-2 GPa nella zona superficiale [41-42]) che, insieme all'elevata durezza superficiale, contribuiscono anche a migliorare sensibilmente la resistenza a fatica, ostacolando sia la fase di nucleazione che quella di propagazione delle cricche [43-45]. Per quanto riguarda l'influenza del trattamento LTC sul comportamento tribologico degli acciai inossidabili austenitici, i dati di letteratura sono relativamente limitati [28-30, 35, 39-40, 44-50]. Nel caso di acciai trattati mediante cementazione a bassa temperatura secondo il processo industriale sviluppato da Bodycote S3P [33], le prove di strisciamento, pur limitate ad alcune condizioni di carico, velocità e tipologia di materiale antagonista, hanno evidenziato un significativo miglioramento della resistenza ad usura del materiale trattato [28-30, 35]. Risultati analoghi sono stati evidenziati per la cementazione gassosa condotta dalla Swagelok Co [34, 40] e per acciai sottoposti a cementazione al plasma a bassa temperatura [33-36]. Tuttavia, i trattamenti termochimici di diffusione a bassa temperatura sviluppati su base industriale, pur presentando molteplici vantaggi, sono caratterizzati da lunghi tempi di processo (diverse decine di ore) che comportano costi elevati, poco concorrenziali rispetto ai trattamenti di superficie più tradizionali. Pertanto, l'obiettivo del presente lavoro è stato quello di caratterizzare microstruttura, durezza e comportamento tribologico di campioni di acciaio AISI 316L cementato a bassa temperatura con un processo innovativo al plasma, condotto su scala di laboratorio, confrontando i risultati con quelli ottenuti su campioni dello stesso materiale, ma trattati con processo industriale.

PARTE SPERIMENTALE

Il materiale utilizzato nella sperimentazione è l'acciaio inossidabile austenitico AISI 316L, la cui composizione chimica (secondo certificato di fornitura) è riportata in Tabella 1. L'AISI 316L è stato sottoposto a cementazione a bassa temperatura (*Low Temperature Carburising*, LTC), sia mediante trattamento industriale (di seguito identificato con la sigla IND) che al plasma su scala di laboratorio (siglato LAB). Il trattamento di diffusione effettuato a livello industriale è stato realizzato a temperatura inferiore a 400 °C (al fine di evitare la precipitazione indesiderata di carburi di Cr nello strato di diffusione) per un tempo di diffusione dell'ordine di 100-150 ore.

C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	S
0.024	1.35	0.40	16.87	10.05	2.06	0.031	0.029

Tab. 1 – Composizione chimica dell'acciaio AISI 316L non trattato, % in peso (bilancio di massa completato da Fe).

Table 1 – Chemical composition (wt%) of the untreated AISI 316L steel (Fe bal).

Il trattamento LAB è stato effettuato impiegando un plasma generato a partire da una miscela di gas a base di idrogeno e metano, in cui la % di metano è stata variata in modo da ottimizzare le proprietà dello strato cementato. Il trattamento è stato condotto sotto vuoto, a una pressione compresa tra 50 e 75 mbar, in un intervallo di temperatura compreso tra 450 e 500 °C, con tempi di trattamento compresi fra 6 e 11 ore.

Caratterizzazione trattamento LTC industriale (LTC-IND)

L'acciaio cementato a bassa temperatura su scala industriale è stato caratterizzato mediante microscopia ottica (MO), microscopia elettronica in scansione (SEM) con microsonda a dispersione di energia (EDS) e diffrazione di raggi X (XRD). I provini per l'analisi microstrutturale sono stati preparati utilizzando tecniche metallografiche tradizionali; l'attacco chimico delle superfici è stato eseguito con reattivo Beraha II (50% HCl + 1g K₂S₂O₅ + 2g NH₄F HF), seguito dall'osservazione al microscopio ottico in luce polarizzata. Lo spessore dello strato di diffusione è stato quindi misurato mediante analisi di immagine (con software Image Pro-Plus), mentre l'andamento della durezza in funzione della distanza dalla superficie è stato valutato tramite profili di durezza Vickers HV_{0,025} in sezione trasversale. Le fasi presenti, nei campioni, trattati e non, sono state identificate mediante diffrazione di raggi X (XRD), con una sorgente di radiazione Co K α .

Caratterizzazione trattamento LTC su scala di laboratorio (LTC-LAB)

La caratterizzazione microstrutturale dei campioni sottoposti a LTC al plasma su scala di laboratorio è stata effettuata mediante MO, SEM e diffrazione di raggi X (radiazione Co K α). L'analisi micrografica e lo spessore efficace sono stati osservati con le stesse tecniche descritte nel paragrafo precedente. La microdurezza delle superfici trattate è stata valutata mediante misure Vickers (HV_{0,3}), sia in superficie che in sezione. Gli spostamenti angolari

dei picchi di diffrazione dei raggi X (radiazioni Co K α o Mo K α) di maggiore intensità, cioè {111} e {200}, sono stati scelti come indici dell'efficacia del trattamento, dato che il C diffuso durante il trattamento induce un'espansione del reticolo CFC dell'austenite.

Sono state prese in esame due diverse serie di campioni, nella seconda delle quali sono stati adottati ulteriori accorgimenti di processo per aumentare l'omogeneità dei risultati del trattamento, sia in termini di spessori di indurimento, che di durezza. I principali parametri di trattamento, relativi ai campioni successivamente sottoposti alle prove tribologiche, sono riassunti in Tab. 2.

Prove tribologiche

La caratterizzazione tribologica è stata eseguita su provini di AISI316L sottoposti a processo di cementazione al plasma a bassa temperatura su scala di laboratorio (LTC-LAB) e i risultati sono stati successivamente confrontati con quelli ottenuti su campioni trattati su scala industriale (LTC-IND). Le prove tribologiche sono state eseguite su un tribometro "pattino-su-cilindro" (descritto con maggiore dettaglio in [51]), che consente l'acquisizione continua, in funzione della distanza di strisciamento, della forza d'attrito, mediante una cella di carico a flessione, e dell'usura di sistema (pattino fisso + cilindro rotante), mediante un trasduttore di spostamento. È stato scelto come materiale antagonista (cilindro rotante $\phi=40$ mm) l'acciaio 316L non trattato (durezza di 285 HV_{0,05} e rugosità Ra 0.05 μ m), mentre i campioni LTC oggetto di studio sono stati impiegati come pattini stazionari (5x5x70 mm³). Al termine delle prove è stata valutata la profondità delle piste di usura, sia sul pattino stazionario che sul cilindro rotante, mediante rugosimetria a stilo (raggio di curvatura: 5 μ m). I volumi di usura sono stati calcolati in accordo con la normativa ASTM G77-05. Le prove sono state condotte in atmosfera di laboratorio (18÷24 °C; umidità relativa 40÷60%), con carichi applicati di 5 e 10 N, velocità di strisciamento di 0.3 m/s e per una distanza di strisciamento di 2000 m. Al termine delle prove, le superfici

	sigla	CH ₄ , vol.%	Tempo (h)	Potenza (W)	Temperatura (°C)	Pressione (mBar)
Serie 1	19	2	6	442	443	75
	20	2	6	462	449	76
	25	2	6	500	441	49
Serie 2	2	2	6	520	450	50
	4	2	11	420	450	50
	5	2	8	420	450	50
	7*	2	8	410	440	50
	8*	2	8	410	440	50

* Rotazione di 180° a metà tempo di trattamento per uniformare la superficie trattata

* 180° rotation after half time of treatment in order to homogenize the treated surface

Tab. 2 – Condizioni di processo per il trattamento LTC eseguito al plasma su scala di laboratorio (miscela 2% CH₄).

Table 2 – Processing conditions for the LTC treatment carried out on a laboratory scale (2% mixture CH₄)

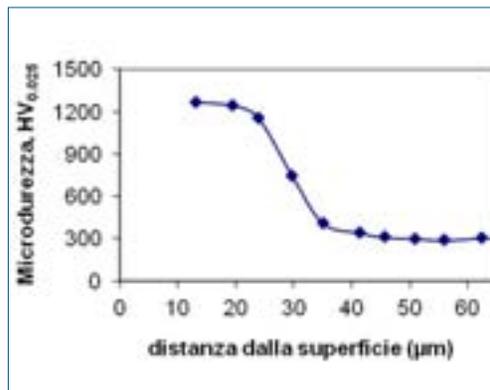
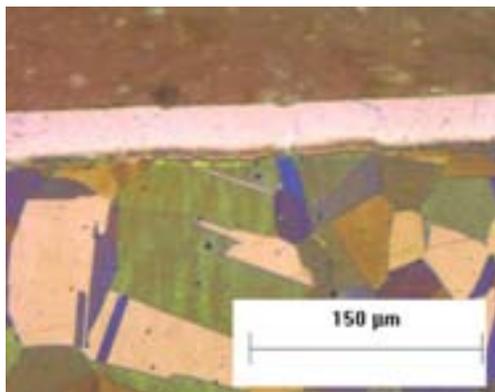


Fig. 1 - Sezione trasversale dell'acciaio AISI 316L trattato LTC-IND (industriale): a) micrografia ottica (luce polarizzata), b) profilo di microdurezza Vickers.

Fig.1 - Cross-section of the LTC-IND AISI 316L steel (industrially treated): a) optical micrograph (under polarized light), b) Vickers microhardness profile.

e i detriti di usura sono stati osservati con SEM/EDS per identificare i meccanismi di usura dominanti.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Caratterizzazione microstrutturale

Trattamento LTC industriale

Per l'acciaio AISI 316L trattato LTC-IND, in Fig. 1 sono riportate una micrografia ottica (Fig. 1a) e un profilo di microdurezza ($HV_{0.025}$) rappresentativi (Fig. 1b). Si può osservare come lo strato di diffusione appaia uniforme e di colore più chiaro rispetto al cuore, a causa della sua resistenza all'attacco corrosivo da parte del reagente impiegato per rivelarne la microstruttura, come già osservato anche da altri autori [52]. Questo può essere di per sé indicativo di un'elevata resistenza alla corrosione dello strato di diffusione ricco in C, come dimostrato da test elettrochimici effettuati in diverse soluzioni e riportati in lavori precedenti [50]. Lo spessore dello strato di diffusione è risultato pari a $32 \pm 1 \mu\text{m}$, in base a valutazioni effettuate mediante analisi di immagine. Questo valore risulta coerente con il dato ricavabile dal profilo di microdurezza in Fig. 1b, che mostra anche come la diffusione di C nell'acciaio trattato LTC-IND abbia portato ad un significativo aumento della durezza superficiale (da circa $270 HV_{0.025}$ del materiale base, a circa $1280 HV_{0.025}$ sulla superficie).

Le fasi presenti nello strato di diffusione sono state identificate mediante analisi XRD e confrontate con quelle del materiale non trattato. Nell'acciaio trattato LTC-IND, i picchi dell'austenite risultano spostati verso angoli inferiori rispetto all'acciaio non trattato, a causa dell'espansione del reticolo cristallino indotta dalla sovrassaturazione in C. I valori del parametro reticolare a' sono stati valutati per l'acciaio, trattato e non, attraverso la funzione di estrapolazione di Nelson-Riley [53]. Il con-

tenuo di carbonio è stato successivamente stimato sulla base del modello proposto da Roberts [54] ed espresso dall'equazione (1), utilizzando la costante di proporzionalità empirica α misurata da Ridley *et al.* [55], pari a $0.0044 \text{ nm}/\%C$ in peso ($0.00104 \text{ nm}/\%C$ atomica):

$$a' = a'_0 + \alpha X'_c \tag{1}$$

dove il parametro reticolare dell'austenite espansa (a') è funzione della percentuale di carbonio X'_c , oltre che del parametro reticolare dell'austenite non modificata dal trattamento (a'_0).

I dati in Tabella 3 mostrano un'espansione del reticolo di circa 3%, che corrisponde ad un contenuto di carbonio di circa 9 at% (2 % in peso). Gli spettri XRD acquisiti [50] mostrano anche la presenza del carburo di Hägg o carburo "χ" (Fe_5C_2), strutturalmente coerente con l'austenite, quindi in grado di formarsi per primo a seguito della sovrassaturazione in C [36].

I dati relativi al trattamento IND sono quindi stati impiegati come termine di confronto per quelli relativi al trattamento LAB, sia per quanto riguarda l'espansione reticolare, che lo spessore ed il profilo di durezza ottenuti.

Trattamento LTC di laboratorio

Gli spostamenti angolari maggiori dei picchi di diffrazione dei raggi X più intensi, cioè {111} e {200}, sono stati osservati nei campioni trattati con una miscela del 2% vol. di CH_4 , ad indicare che queste sono le migliori condizioni operative. Gli spettri XRD misurati sui campioni di AISI316L trattati LTC su scala di laboratorio nelle condizioni ottimizzate (Serie 1 e 2) sono confrontati con quelli trattati su scala industriale in Fig. 2. Il confronto con il materiale non trattato mostra il tipico spostamento a basso angolo dei picchi di diffrazione dell'austenite, dovuto all'espansione reticolare indotta dalla diffusione del C. Tuttavia, si può

	Espansione reticolare, %	Contenuto di C	
		% atomica	% in peso
LTC-IND	2.7	9.3	2.2

Tab. 3 - Espansione reticolare dell'austenite conseguente al trattamento LTC ricavata mediante XRD e stima del contenuto di C per l'acciaio AISI 316L trattato industrialmente (LTC-IND).

Table 3 - Austenite lattice expansion caused by the LTC treatment, obtained by XRD, and evaluation of the C content for the industrially treated (LTC-IND) AISI 316L steel.

Fig.2 – Confronto degli spettri XRD (Co K α) relativi all'acciaio AISI 316L: non trattato, trattato con cementazione a bassa temperatura industriale (IND) e su scala di laboratorio (LAB - Serie 1 e 2). I picchi non etichettati sono relativi alla fase austenitica, mentre quelli etichettati con * sono relativi al carburo di Hägg (Fe₅C₂).

Figure 2 – Comparison of the XRD spectra (Co K α) for the AISI 316L steel: untreated, treated with industrial (IND) and laboratory scale (LAB – Series 1 and 2) low temperature carburizing. The non-labeled peaks are related to the austenite phase, while those labeled with * are related to the Hägg carbide (Fe₅C₂).

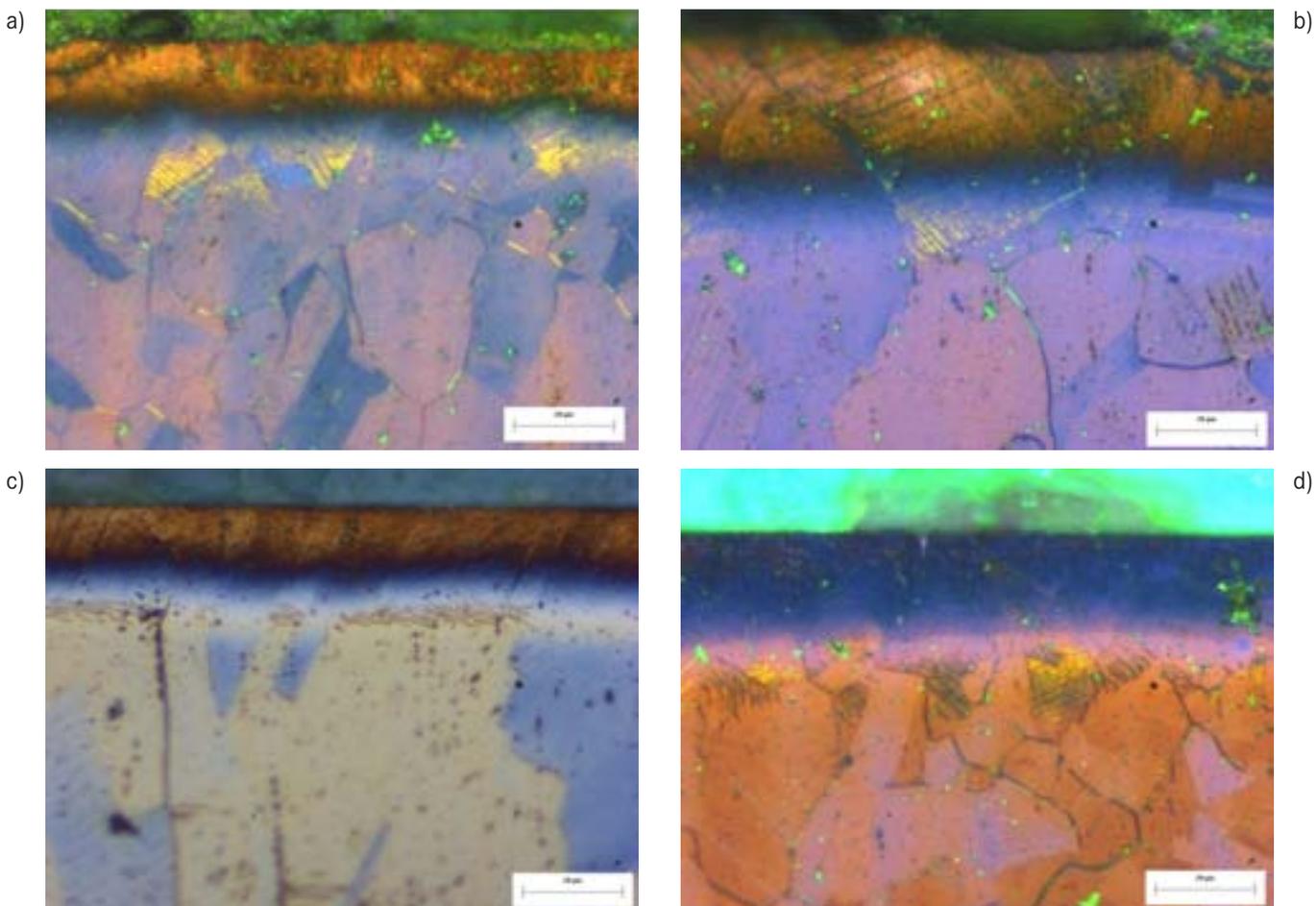
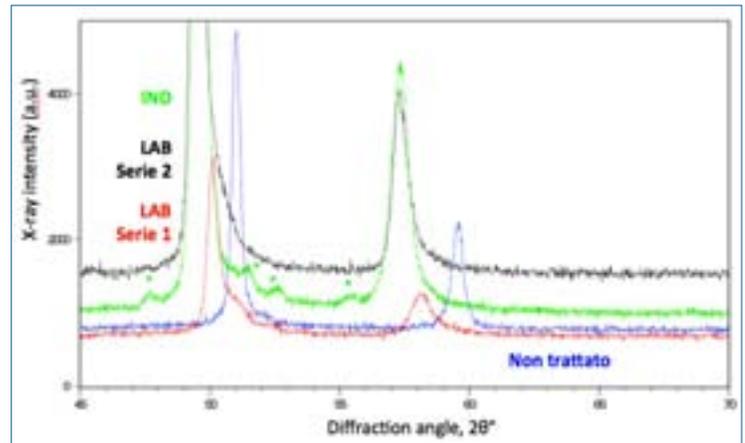


Fig. 3 – Microstruttura in sezione trasversale (dopo attacco con reattivo Beraha II e osservazione in luce polarizzata) dei campioni sottoposti a trattamento su scala di laboratorio (LTC-LAB): Serie 1, campioni 20 (a) e 25 (b); Serie 2, campioni 5 (c) e 7 (d).

Fig 3 – Microstructure in cross-section (after chemical attack with Beraha II and observation under polarized light) of the samples subjected to LTC treatment on a laboratory scale (LTC-LAB): Series 1, samples 20 (a) and 25 (b); Series 2, samples 5 (c) and 7 (d).

evidenziare che lo spettro relativo alla Serie 2 LTC-LAB mostra una più marcata similarità a quello del campione sottoposto al trattamento industriale, manifestando inoltre l'assenza del carburo di Hägg, precedentemente discusso in relazione ai campioni trattati industrialmente. Questo conferma quanto osservato con tecniche microchimiche

di analisi di superficie [56]. I dati di espansione reticolare media mostrano che la Serie 2 LTC-LAB è caratterizzata da un'espansione reticolare (e quindi un contenuto di carbonio) maggiore rispetto alla serie 1, grazie alla diffusione di una maggior quantità di C, raggiungendo valori elevati e confrontabili a quelli caratte-

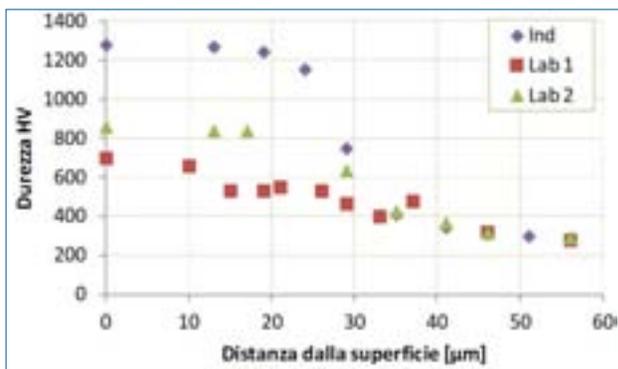


Fig.4 – Profili di durezza in sezione trasversale per i campioni di laboratorio che hanno presentato la durezza più elevata (LTC-LAB Serie 1 e 2) a confronto con i campioni trattati industrialmente (LTC-IND).

Fig. 4 – Cross-section hardness profiles for laboratory samples that presented higher hardness (LTC-LAB Series 1 and 2) compared with the samples industrially treated (LTC-IND).

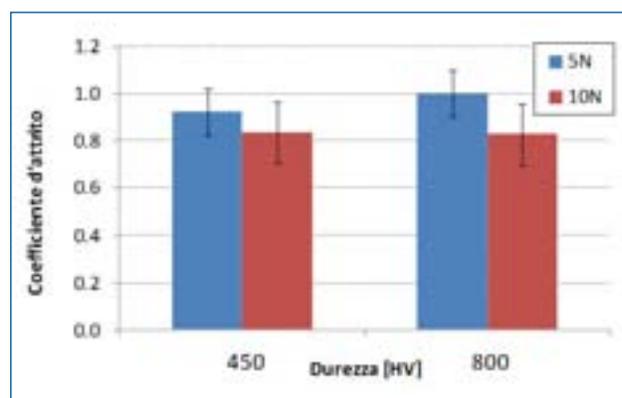
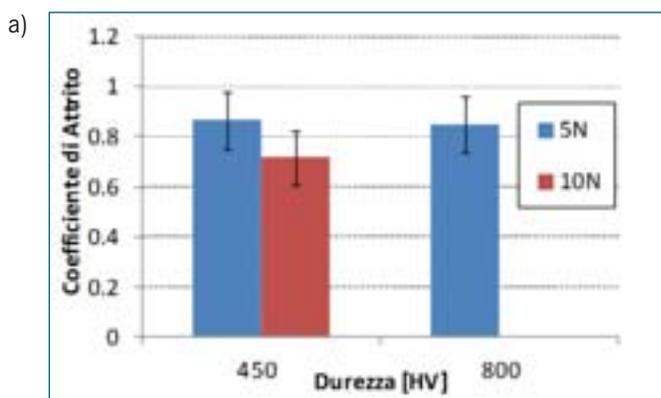


Fig. 5 – Coefficiente d'attrito medio in funzione del carico applicato e della durezza superficiale: a) Serie 1, b) Serie 2.

Fig 5 – Average coefficient of friction as a function of the applied load and the surface hardness: a) Series 1, b) Series 2.

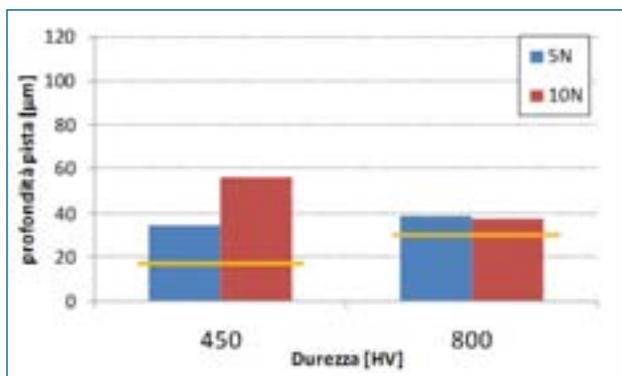
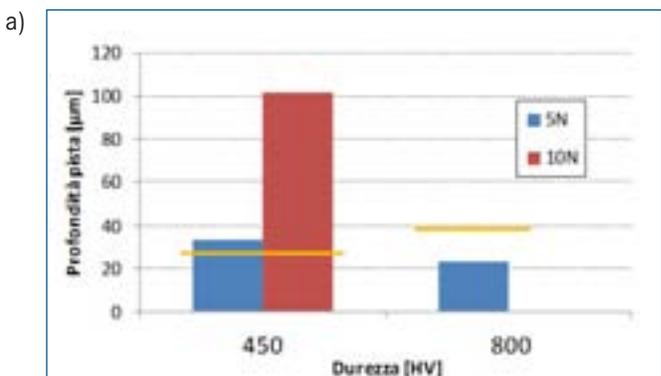


Fig. 6 – Profondità delle piste di usura in funzione della durezza superficiale: a) Serie 1, b) Serie 2. La linea arancione indica lo spessore dello strato cementato ricavato da analisi di immagine.

Figure 6 – Depth of the wear scars as a function of surface hardness: a) Series 1, b) Series 2. The orange line indicates the thickness of the hardened layer obtained by image analysis.

ristici del trattamento industriale.

In termini di microdurezza, i campioni sottoposti a cementazione al plasma su scala di laboratorio hanno tuttavia presentato una notevole dispersione, sia tra campioni diversi, che all'interno del medesimo campione. In base alla durezza superficiale rilevata, sono stati individuati, nell'ambito di entrambe le serie LTC-LAB, due classi di campioni: (i) a bassa durezza (circa 450 HV_{0.3}) ed (ii) ad alta durezza (circa 800 HV_{0.3}). Su ciascuno di essi sono state eseguite valutazioni di spessore di indurimento e misure di microdurezza in sezione trasversale, ed inoltre prove tribologiche ai carichi di riferimento, come mostrato nelle Tabelle 4 e 5.

In Figura 3 sono riportate immagini rappresentative della microstruttura in sezione trasversale per campioni a bassa durezza (a,c) ed ad alta durezza (b,d), per ciascuna delle serie di campioni (Serie 1: Fig. 3a,b; Serie 2: Fig. 3c,d). I valori di durezza superficiale, misurati in corrispondenza delle zone in cui sono state effettuate le prove di usura, sono raccolti nelle Tabelle 4 e 5, insieme agli spessori medi misurati con analisi di immagine. I profili di durezza in sezione trasversale, per i campioni con la durezza superficiale più elevata di ciascuna serie, sono inoltre messi a confronto con il profilo rappresentativo del trattamento industriale, in Figura 4. L'analisi metallografica (Fig. 3) mostra che, in

Provino	Durezza superficiale (HV _{0,3})	Carico (N)	Spessore medio strato cementato (μm)
25	530±78	5	39±4
	850±48	5	
20	450±48	5	25±4
	450±48	10	

Tab. 4 – Condizioni di prova, durezza superficiale e spessore medio dello strato cementato per campioni della Serie 1.

Table 4 – Test conditions, surface hardness and average thickness of the hardened layer for Series 1 samples.

Provino	Durezza superficiale (HV _{0,3})	Carico (N)	Spessore medio strato cementato (μm)
2	450±66	5	-
	450±66	5	
5	450±55	10	17±2
	450±55	5	
7	750±85	10	34±2
	750±85	10	
8	800±47	5	-
	800±47	5	
4	450±89	10	-
	450±89	10	

Tab. 5 – Condizioni di prova, durezza superficiale e spessore medio dello strato cementato per campioni della Serie 2.

Table 5 – Test conditions, surface hardness and average thickness of the hardened layer Series 2 samples.

entrambe le serie di campioni, il trattamento LTC-LAB ha prodotto uno strato cementato più resistente all'attacco metallografico rispetto alla matrice, come già osservato e discusso nel caso del trattamento LTC-IND; gli spessori di indurimento sono tuttavia risultati variabili, da campione a campione, in funzione delle condizioni di processo.

Nel caso dei campioni della Serie 1, lo spessore e la durezza superficiale risultano maggiormente variabili da punto a punto in uno stesso campione, come dimostrano i dati in Tabella 4, rispetto ai campioni della Serie 2 (Tabella 5). Per quest'ultima serie di campioni è stato anche possibile rilevare profili di durezza, in sezione trasversale, con un andamento più simile a quello tipico dei campioni trattati industrialmente, come si può osservare in Fig. 4, benché i valori massimi di durezza raggiunti dai campioni LTC-LAB Serie 2 siano inferiori a quelli industriali. In ogni caso, la seconda serie di campioni trattati in laboratorio ha evidenziato una maggiore uniformità dello spessore efficace di trattamento e anche della durezza superficiale, all'interno del singolo campione, rispetto ai campioni della prima serie.

Prove tribologiche

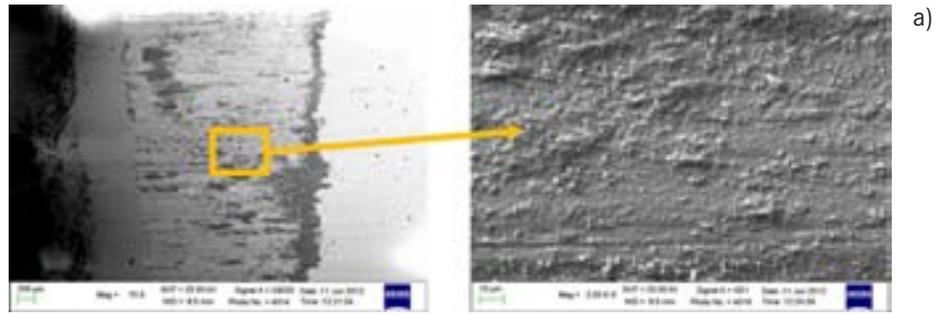
I risultati delle prove tribologiche, per quanto riguarda i valori del coefficiente di attrito mediati sull'intero percorso di strisciamento, sono riportati in Fig. 5, mentre le profondità di usura sono mostrate in Fig. 6. Successivamente vengono presentate le morfologie delle piste di usura (Fig.

7-10) e dei detriti (Fig. 11) osservati al SEM. Il confronto con i campioni trattati industrialmente, eseguito in termini di volumi di usura, è riportato in Fig.12.

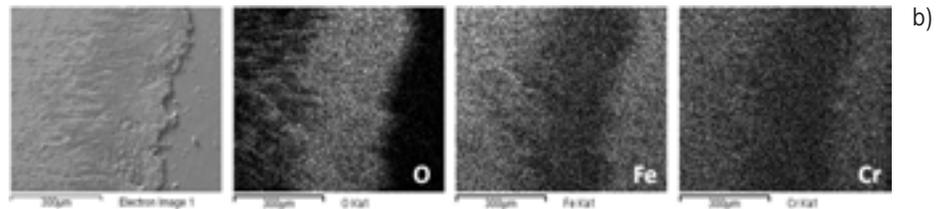
I valori medi del coefficiente d'attrito (Fig. 5) risultano sostanzialmente indipendenti dalla durezza, con valori tipici del contatto acciaio-acciaio, in assenza di lubrificazione [57]. Per entrambe le serie LAB, all'aumentare del carico si nota una diminuzione del coefficiente d'attrito, probabilmente a causa di un aumento delle temperature di contatto, che provoca un addolcimento del materiale e quindi un calo della sua resistenza alla deformazione plastica.

Per quanto riguarda l'usura, gli istogrammi di Figura 6 mostrano che la profondità delle piste di usura, a parità di carico, per prove a carichi sostanzialmente bassi come quelli adottati in questo lavoro, non dipende in modo marcato dalla durezza superficiale. Tuttavia, un aumento del carico, da 5 a 10 N, produce un apprezzabile incremento della profondità di usura nei campioni a bassa durezza (450 HV), per entrambe le serie di campioni. Nei campioni a più alta durezza (800 HV), invece, l'incremento della profondità di usura col carico si manifesta in modo meno marcato, in accordo con la legge di Archard [58]. Confrontando la profondità delle piste di usura con lo spessore dello strato cementato si osserva che, nel caso della Serie 1 (Fig. 6a), solo per i campioni a maggiore durezza e maggior spessore di indurimento non si verifica il coinvolgimento, nel processo di usura, dell'acciaio al di sotto dello strato cementato. Per quanto riguarda i campioni della Serie 2

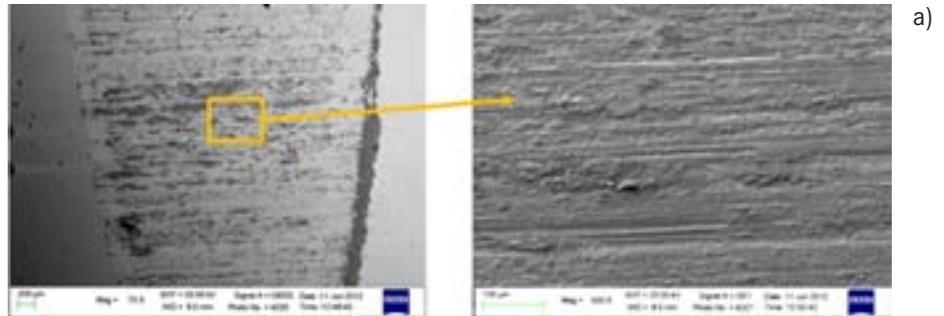
**Fig. 7 – Pista di usura su campione LTC-LAB, Serie 2, a bassa durezza, realizzata con un carico normale di 5N:
a) immagine SEM e relativo dettaglio che evidenzia lo strato di trasferimento a base di ossidi di ferro;
b) mappe EDS relative al bordo di entrata.**



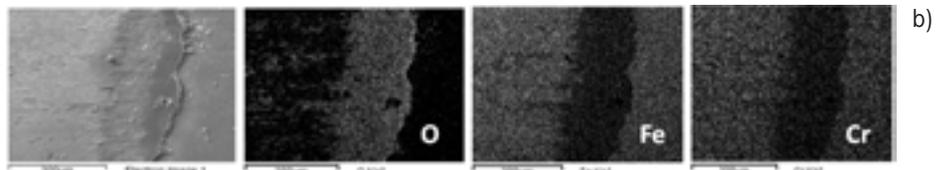
*Fig 7 – Wear scar of a low hardness LTC-LAB specimen, Series 2, under a normal load of 5N:
a) SEM image and related detail that shows the transfer layer based on iron oxides,
b) EDS maps related to the leading edge.*



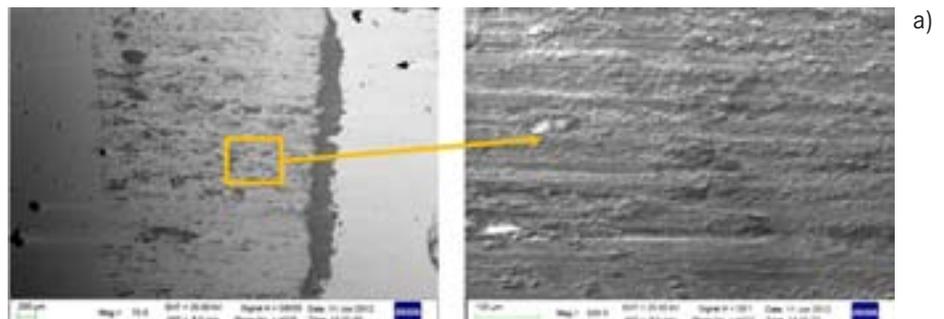
**Fig. 8 – Pista di usura su campione LTC-LAB Serie 2 a bassa durezza, relativa ad un carico di 10N:
a) immagine SEM e relativo dettaglio che evidenzia lo strato di trasferimento a base di ossidi di ferro;
b) mappe EDS relative al bordo di entrata.**



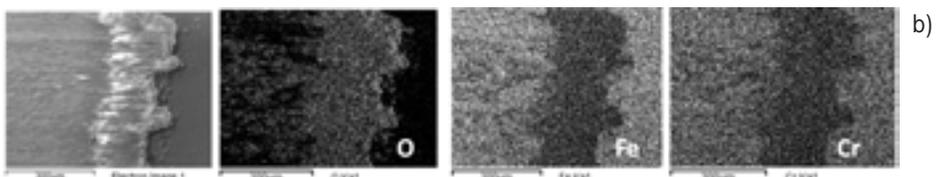
*Fig 8 – Wear scar of a low hardness LTC-LAB specimen, Series 2, under a normal load of 10N: a) SEM image and related detail that shows the transfer layer based on iron oxides,
b) EDS maps related to the leading edge.*



**Fig. 9 – Pista di usura su campione LTC-LAB Serie 2 ad alta durezza, relativa ad un carico normale di 5N:
a) immagine SEM e relativo dettaglio che evidenzia lo strato di trasferimento a base di ossidi di ferro;
b) mappe EDS relative al bordo di entrata.**



*Fig 9 – Wear scar of a high hardness LTC-LAB specimen, Series 2, under a normal load of 5N:
a) SEM image and related detail that shows the transfer layer based on iron oxides,
b) EDS maps related to the leading edge.*



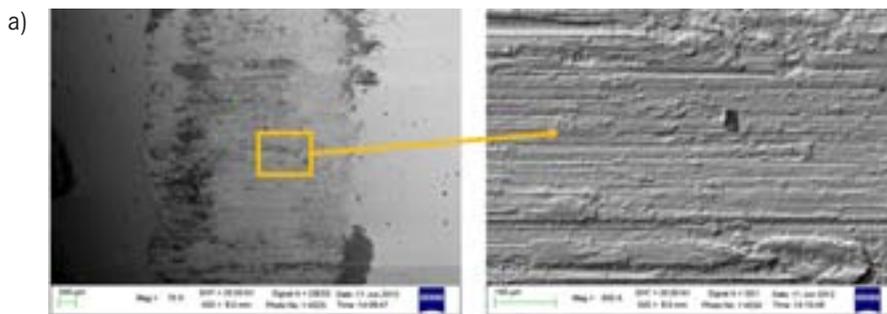


Fig. 10 – Pista di usura su campione LTC-LAB Serie 2 ad alta durezza, relativa ad un carico normale di 10N:

a) immagine SEM e relativo dettaglio che evidenzia lo strato di trasferimento a base di ossidi di ferro;

b) mappe EDS.

Fig 10 – Wear scar of a high hardness LTC-LAB specimen, Series 2, under a normal load of 10N:

a) SEM image and related detail that shows the transfer layer based on iron oxides,

b) EDS maps.

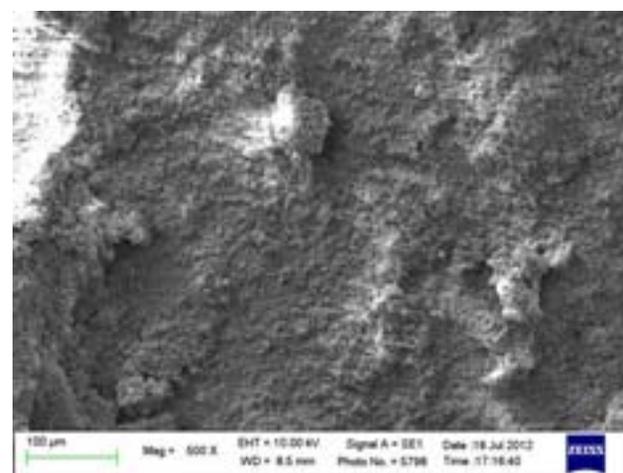
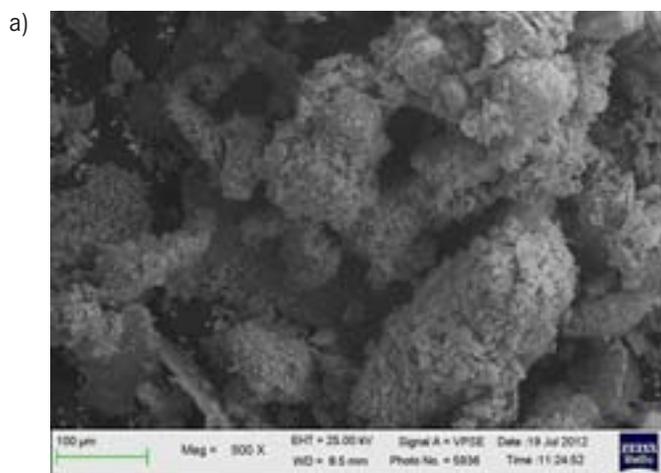
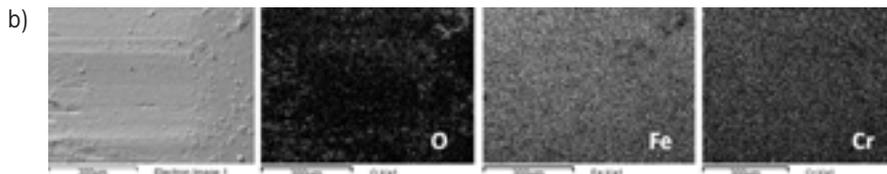


Fig. 11 – Analisi SEM dei detriti di usura ai differenti carichi applicati: a) 5N; b) 10N. In entrambi i casi si osservano ossidi di ferro estremamente fini.

Figure 11 – SEM analysis of the wear debris at different applied loads: a) 5N; b) 10N. In both cases extremely fine iron oxides are observed.

(Fig. 6b) si nota che, nei campioni a più elevata durezza, la profondità di usura è confrontabile con lo spessore cementato, mentre a basse durezza lo strato cementato (che è anche meno spesso) è asportato completamente, indipendentemente dal carico applicato.

L'osservazione al SEM della morfologia delle piste di usura ha mostrato che, per entrambe le serie di campioni LTC-LAB, le prove tribologiche, effettuate con carico di 5N, hanno prodotto un'usura tribossidativa moderata, indipendentemente dalla durezza superficiale rilevata, con la formazione di uno strato di trasferimento a base ossidi di ferro, che si accumulano principalmente sul bordo di uscita delle piste di usura. Nelle Figure 7-10 sono riportate le immagini SEM e le corrispondenti mappe RX-EDS relative ai campioni della Serie 2, che confermano come il meccanismo prevalente di usura sia la tribossidazione, con una più accentuata tendenza alla solcatura, quindi alla progressiva rimozione dello strato di trasferimento, al crescere del carico applicato (Figg. 8 e 10). Un tale aspetto si osserva sia nel caso dei campioni a bassa durezza (Fig.

7-8), che in quelli a durezza più elevata (Figg. 9-10), dove tuttavia lo strato di trasferimento risulta meno esteso, probabilmente a causa della minore usura del materiale. Un'ulteriore conferma della prevalenza del meccanismo di tribossidazione deriva anche dall'analisi dei detriti raccolti al termine delle prove, i quali risultano essere costituiti da ossido di ferro e presentano la tipica morfologia polverulenta a granulometria fine (Fig. 11).

Confronto con LTC-LAB e LTC-IND

Negli istogrammi di Figura 12 vengono riportati i confronti, ai due carichi di prova considerati in questo studio, fra i campioni di AISI 316L non trattato, cementato a bassa temperatura con processo industriale e con processo plasma su scala di laboratorio. Si può notare, in primo luogo, l'efficacia del trattamento LTC (sia su scala industriale, che di laboratorio) nel contrastare l'usura da strisciamento, dimostrata da un significativo calo dei volumi di usura rispetto al materiale non trattato, conformemente a quanto

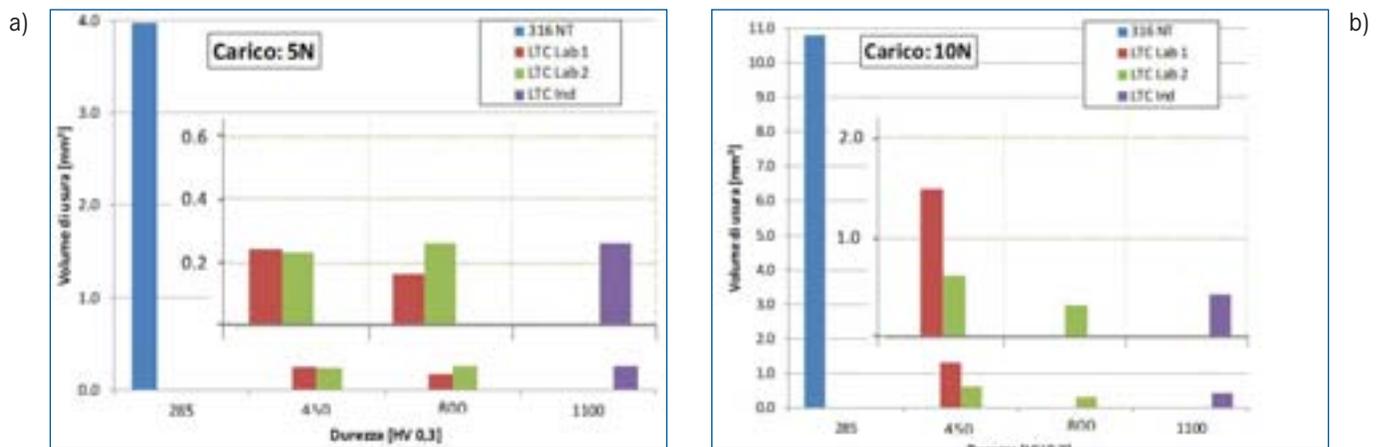


Fig. 12 – Confronto dei volumi di usura tra AISI 316L-NT (non trattato), AISI 316L-IND e AISI 316L-LAB (Serie 1 e 2) ai due differenti carichi di prova: a) 5N, b) 10N.

Figure 12 – Comparison of the wear volumes between AISI 316L-NT (untreated), AISI 316L and AISI 316L-IND-LAB (Series 1 and 2) at two different loads: a) 5N, b) 10N.

previsto dalla legge di Archard per l'usura adesiva [58]. Si può inoltre notare come i risultati ottenuti sui provini LTC di laboratorio con durezza maggiore siano sostanzialmente confrontabili con quelli ottenuti sui provini LTC industriali, nonostante la durezza leggermente inferiore.

CONCLUSIONI

In questo lavoro è stato effettuato un confronto, a livello di caratteristiche microstrutturali, durezza e comportamento tribologico, di campioni di acciaio inossidabile austenitico AISI 316L sottoposti a cementazione a bassa temperatura con processo industriale (LTC-IND) e trattamento plasma su scala di laboratorio (LTC-LAB) appartenenti a due serie diverse per le condizioni di trattamento. I principali risultati sono sinteticamente descritti nel seguito.

- L'analisi microstrutturale dei campioni trattati LTC-LAB ha evidenziato la formazione di uno strato cementato resistente all'attacco chimico, la cui omogeneità risulta migliorata nei campioni della seconda serie. L'efficacia del trattamento diffusivo condotto su scala di laboratorio è stata confermata dall'analisi XRD, che dimostra la formazione di uno strato superficiale costituito da austenite espansa, sovrassatura in C, in misura più efficace nel caso della seconda serie di campioni, dove sono stati anche riscontrati profili di durezza più simili a quelli rilevati sui campioni trattati industrialmente (pur non raggiungendo valori superficiali altrettanto elevati). È stata rilevata una certa dispersione nei valori di durezza superficiale dei campioni LTC-LAB, che ha reso necessario suddividere gli stessi, per le successive prove tribologiche, in due classi, a bassa e alta durezza, rispettivamente.
- Le prove tribologiche sono state realizzate in condizioni di strisciamento non lubrificato, contro AISI 316L non trattato. I valori del coefficiente d'attrito sono risultati confrontabili per i campioni LTC-IND e LTC-LAB, ed in linea con i dati di letteratura per contatti di strisciamento non lubrificato acciaio-acciaio. I volumi di usura, per i provini LTC-LAB a bassa durezza, sono risultati crescen-

ti con il carico applicato, con una transizione da un'usura tribossidativa moderata (con formazione di strati di trasferimento a base di ossidi di ferro) ad un'usura caratterizzata da una progressiva asportazione del materiale trasferito. Nei campioni ad alta durezza, l'aumento del carico non ha comportato sostanziali variazioni nei meccanismi di usura, che è sempre risultata di tipo tribossidativo moderato, con una minore incidenza della formazione di strati di trasferimento.

- In generale, il trattamento di cementazione a bassa temperatura, condotto su scala di laboratorio, nelle condizioni di prova considerate nella presente sperimentazione, ha dato luogo ad un apprezzabile incremento della resistenza usura dell'AISI316L. Nelle condizioni di carico prese in esame, i volumi di usura dei campioni LTC-LAB a più elevata durezza, fra quelli appartenenti alla seconda serie, sono risultati confrontabili con quelli dei provini trattati industrialmente.

In conclusione, il trattamento al plasma ha dimostrato la sua efficacia, anche se l'apparato prototipale impiegato per la sperimentazione non ha consentito di ottenere un effetto omogeneo e riproducibile su tutta la superficie dei provini. Si ritiene che il problema possa essere superabile operando con una camera di maggiori dimensioni, dove gli effetti locali legati a variazioni di curvatura dei campioni, tipici del trattamento al plasma, possono essere meno critici.

RINGRAZIAMENTI

Questo lavoro è stato svolto nell'ambito del Progetto PRIN 2008 "Cementazione a bassa temperatura di acciai inossidabili austenitici", finanziato dal MIUR, e di cui è responsabile scientifico nazionale il Prof. Roberto Montanari. Si ringrazia il Dott. Vittorio Bordiga di Bodycote Trattamenti Termici SpA (Rodengo Saiano, BS) per la fornitura dei campioni sottoposti a trattamento industriale. Gli autori desiderano inoltre ringraziare il Sig. Simone Tamburrini e il Dott. Iuri Boromei dell'Università di Bologna per il contri-

buto all'attività sperimentale e la discussione dei risultati.
BIBLIOGRAFIA

- [1] D. Peckner, I.M. Bernstein; Handbook of Stainless Steels, Mc Graw-Hill, New York, 1997.
- [2] K. L. Hsu, T. M. Ahn, D. A. Rigney, *Wear* 60 (1980), 13-37.
- [3] J. R. Davis; Surface Engineering of Stainless Steels, ASM Metals Handbook, Vol. 5 (1994), 757-761.
- [4] T. Bell, *Surface Engineering*, Vol. 18, No. 6, (2002), 415-422.
- [5] L. Poirier, Y. Corre, J. P. Lebrun, *Surface Engineering* 2002, Vol. 18, No. 6, 439-442.
- [6] R. Leutenecker, G. Wagner, T. Louis, U. Gonser, L. Guzman and A. Molinari, *Mater. Sci. Eng. A*, 115 (1989) 229.
- [7] O. Öztürk and D.L. Williamson, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 3839.
- [8] M. Samandi, B.A. Shedden and D.I. Smith, *Surf. Coat. Technol.* 59 (1993) 261.
- [9] G.A. Collins, R. Hutchings, K.T. Short, J. Tendys, X. Li and M. Samandi, *Surf. Coat. Technol.* 74-75 (1995) 417.
- [10] C. Blawert, A. Weisheit, B.L. Mordike and F.M. Knoop, *Surf. Coat. Technol.* 85 (1996) 15.
- [11] G.A. Collins, D.R. Mitchell, K.T. Short, J. Tendys, E. Menthe, K.T. Rie, *Surf. Coat. Technol.* 116-119 (1999).
- [12] K. Ichii, K. Fujimura, T. Takase, 'Structure of the ion-nitrided layer of 18-8 stainless steel', *Technology Reports of Kansai University*, 27 (1986), 135-144
- [13] E. Menthe, K. T. Rie, *Surface and Coatings Technology*, 116-119 (1999) 199.
- [14] E. Menthe, K. T. Rie, J. W. Shultze, S. Simson, *Surface and Coatings Technology*, 74-75 (1995) 412.
- [15] E. Camps, S. Muhl, S. Romero, J. L. Garcia, *Surface and Coatings Technology* 106 (1998) 121.
- [16] J. M. Priest, M. J. Baldwin, M. P. Fewell, S. C. Haydon, G. A. Collins, K. T. Short, J. Tendys, *Thin Solid Film* 345 (1999) 113.
- [17] C. X. Li, T. Bell, H. Dong, *Surface Engineering* 18, No. 3 (2002).
- [18] J. Baranowska, *Surface and Coatings Technology* 180-181 (2004) 145.
- [19] C. X. Li, J. Georges, X. Y. Li, *Surface Engineering* Vol. 18, No. 6 (2002).
- [20] L. Nosei, M. Avalos, B. J. Gomez, L. Nachez, J. Feugeas, *Thin Solid Films* 468 (2004) 134.
- [21] M.K. Sharma, B.K. Saikia, A. Phukan, B. Ganguli, *Surface and Coatings Technology*, 201, 6, (2006), 2407.
- [22] Liang Wang, Shijun Ji, Juncai Sun, *Surface and Coatings Technology*, 200, 16-17, (2006), 5067.
- [23] Bong-Seok Suh, Won-Jong Lee, *Thin Solid Films*, 295, 1-2, (1997), 185.
- [24] Y.Sun, X.Y. Li, T. Bell, *Mater. Sci. Technol.* 15 (1999) 1171.
- [25] Y.Sun, X.Li, T.Bell, in "Stainless steel 2000-thermochemical surface engineering of stainless steel" (ed. T. Bell and K. Akamatsu) London, Maney Publishing, The Institute of Materials (2001), 263-273.
- [26] Y.Sun, *Journal of Materials Processing Technology*, 168, 2 (2005) 189.
- [27] M. Tsujikawa, S. Noguchi, N. Yamauchi, N. Ueda, T. Sone, *Surface and Coatings Technology*, 201, 9-11 (2007) 5102.
- [28] M. Gillham, R. van der Jagt, B. Kolster, *Materials World* 12 (1996) 460.
- [29] M.J. Bos, B.V. Hardiff, *World Pumps* 3 (1998) 30.
- [30] O. Rey, P. Jacquot, *Surface Engineering* Vol. 18, No. 6 (2002) 412.
- [31] K. Aoki, T. Shirahata, M. Tahara, K. Kitano, in "Thermochemical surface engineering of stainless steels" (eds. T. Bell and K. Akamatsu), London, Maney Publishing, Institute of Materials (2000), 389-406.
- [32] K. Aoki, K. Kitano, *Surface Engineering* Vol. 18, No. 6 (2002) 462.
- [33] <http://www.kolsterising.bodycote.com/>
- [34] <http://www.swagelok.com/products/LTCSS.htm>
- [35] Y. Cao, F. Ernst, G. Michal, *Acta Mater.* 51 (2003) 4171.
- [36] S. Collins, P. Williams, *Advanced materials & processes* 164:99 (2006) 32.
- [37] E. Rolinski, *Surf. Eng.* 3 (1987) 35.
- [38] Y. Sun, T. Bell, Z. Kolosvary, J. Flis, Response of austenitic stainless steels 435 to low temperature plasma nitriding. *Heat Treat. Met.* 26, 9-16 (1999) 436
- [39] F. Ernst, Y. Cao, G. Michal, *Acta Mater* 52 (2004) 1469.
- [40] G. Michal, F. Ernst, *Metall. and Mater. Trans. A* 37A (2006) 1819.
- [41] G. Ubertalli, G.M.M. Mortarino, F. Rosalbino, D. Firrao, *La metallurgia italiana*, 4 (2008) 15.
- [42] S. Thaiwatthana, N. Jantaping, P. Limthongkul, *Surf. Eng.* 28, 4 (2012) 273.
- [43] L. Ceschini, G. Minak, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202 (2008), 1778.
- [44] K.Tokaji, K.Kohyama, M.Akita, *International Journal of Fatigue* 26 (2004) 543.
- [45] M. Akita, K. Tokaji, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2006) 6073.
- [46] Man J., Robert K. K., Polk J., *Material Science & Engineering A* A351 (2003) 123.
- [47] Li X.Y., S. Thaiwatthana, H. Dong, T. Bell, *Surface Engineering* 18-6 (2002) 448.
- [48] L. Ceschini, E. Lanzoni, G. Sambogna, V. Bordiga, *J. ASTM International*, 3, 2 (2006) 1.
- [49] L. Ceschini, C.Martini, "Kolsterising ®", in: *Encyclopedia of Tribology*, Springer, in press.
- [50] L. Ceschini, C. Chiavari, E. Lanzoni, C. Martini, *Materials and Design* 38 (2012) 154.
- [51] L.Ceschini, G.S.Dahen, G.L.Garagnani, C.Martini, *Wear*, 216 (1998) 229.
- [52] Z.L. Zhang, T. Bell, *Surf. Eng.*, 1 (1985) 131.
- [53] B.D. Cullity, *Elements of X ray diffraction*, Addison-Wesley, Reading (1978), p. 358.
- [54] C.S. Roberts, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* (1953) 197.
- [55] N. Ridley, H. Stuart, *Metal Science Journal* 4 (1970) 219.
- [56] I. Ciancaglioni, R. Donnini, S. Kaciulis, A. Mezzi, R. Montanari, N. Ucciardello, G. Verona-Rinati, *Surf. Interface Anal.* 2012, 44, 1001-1004.
- [57] G. Straffelini, *Attrito e usura, Tecniche Nuove* (2005).
- [58] I.M. Hutchings, *Tribology*, Edward Arnold (1992).

Low temperature carburizing of AISI 316L (industrial vs. plasma on a laboratory scale): a study on tribological behavior under dry sliding conditions.

Keywords:

Low Temperature Carburizing (LTC) allows the surface hardness of austenitic stainless steels to increase without significantly compromising their corrosion resistance.

This thermochemical treatment is successfully applied on an industrial scale, however, the long processing time, resulting from the low temperatures involved, leads to high costs and thus low competitiveness compared to more conventional surface modification treatments.

In an attempt to overcome these limitations, low temperature carburizing plasma assisted treatment has been developed on a laboratory scale, in which the surface activation is carried out by means of processes based on the use of a high energy density H_2/CH_4 mixture.

The laboratory treatment, performed with a 2% mixture of CH_4 , has proved to be suitable to form a surface layer of expanded austenite, with thicknesses ranging between 18 and 35 micron and hardness values ranging from 450 to 850 HV. While, higher (≈ 1100 HV) and more reproducible hardness values were detected in the samples subjected to industrial LTC processing. The treated samples were subjected to dry sliding wear tests, using a slider-on-cylinder tribometer (stationary sliders: low temperature carburized AISI 316L, rotating cylinder: untreated AISI 316L).

The coefficients of friction were comparable for samples treated on an industrial and laboratory scale; the greatest problems have been detected with respect to the wear behavior of samples treated on a laboratory scale, due to non-uniformity in the hardness values. In any case, the treatment on a laboratory scale led to an appreciable increase of the wear resistance of the AISI 316L compared to the untreated material.

Under the maximum tested load (10 N), the wear volumes of the samples with higher hardness were comparable with those of the industrially treated specimens.

In conclusion, the plasma treatment has proved its effectiveness, even though the prototype apparatus used for the experiment does not allow a homogenous effect to be obtained on the whole surface of the treated specimens, although the size is reduced. It is believed, however, that the problem can be overcome by operating with a larger chamber, where the local effects related to variations in curvature of the samples, typical of the plasma treatment, may be less critical.