

# MODULO ELASTICO DELLA FASE S IN UN ACCIAIO 316 L KOLSTERIZZATO

S.K. Balijepalli, I. Colantoni, R. Donnini, S. Kaciulis, M. Lucci, R. Montanari, N. Ucciardello, A. Varone

*L'acciaio AISI 316L, sottoposto a kolsterizzazione mediante trattamento industriale, è stato esaminato mediante Spettroscopia Meccanica (S.M.) e nanoindentazione al fine di determinare il modulo elastico E dello strato indurito superficiale (fase S). I risultati di S.M. mostrano che il modulo elastico della fase S è 202 GPa, un valore moderatamente più alto di quello del materiale non trattato. Le prove di nanoindentazione, eseguite con carichi di 5, 15 e 30 mN, mostrano con il carico più basso, corrispondente ad una profondità di penetrazione di ~ 110 nm, un modulo di quasi 400 GPa; i valori di E poi rapidamente decrescono. Questi risultati unitamente a misure XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) e AES (Auger Electron Spectroscopy) della concentrazione di C inducono a considerare l'ipotesi che i primi strati della superficie siano costituiti da una struttura diversa dalla fase S, cioè una struttura mista DLC (Diamond-like carbon) - taC (tetrahedral carbon).*

## Parole chiave:

Kolsterizzazione, AISI 316 L, Modulo elastico, Spettroscopia Meccanica, Nanoindentazione, XPS, AES

## 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]. Il loro scarso comportamento tribologico, che comporta alti attriti e bassa resistenza ad usura, ha costituito, fino ad oggi, uno dei limiti principali ad una loro più ampia diffusione [2].

I trattamenti termochimici di cementazione e nitrurazione, pur consentendo di indurre durezza molto elevate (fino ad oltre 1200 HV, nel caso della nitrurazione), possono però portare ad una drastica riduzione della resistenza a corrosione di questi acciai, quando effettuati a temperature maggiori di circa 550 °C, a causa della precipitazione a bordo grano di carburi o nitruri di Cr che, impoverendo di cromo la matrice, la rendono incapace di passivarsi. Al fine di evitare la formazione dei suddetti composti è necessario operare a bassa temperatura (< 470 °C) ponendo anche grande attenzione ai tempi di trattamento. La diffusione

a bassa temperatura di C o N impedisce la formazione di carburi o nitruri di Cr e genera, nello strato superficiale dell'acciaio, una fase austenitica distorta, sovrassatura di elementi interstiziali, indicata come fase S, termodinamicamente metastabile [3].

Un processo industriale di cementazione gassosa a bassa temperatura è la kolsterizzazione [4]; benché non vi sia alcun limite reale allo spessore dello strato indurito, attualmente si opera per ottenere una profondità efficace attorno a 30 µm con valori di durezza superficiale che possono raggiungere anche 1200 HV. La differente concentrazione di C nella fase austenitica, tra superficie e cuore del pezzo trattato, induce elevate tensioni residue di compressione che, insieme all'elevata durezza superficiale, contribuiscono a migliorare sensibilmente la resistenza a fatica, ostacolando sia la fase di nucleazione che quella di propagazione delle cricche [5]. Il numero elevato di piani di scorrimento della struttura cfc dell'austenite fa sì che lo strato indurito sia caratterizzato da una certa duttilità e sia così in grado di assecondare eventuali deformazioni plastiche del materiale senza che si determinino cricche o rotture [6-7]. L'elevata durezza superficiale degli acciai inossidabili trattati comporta anche un notevole miglioramento delle caratteristiche di resistenza all'usura [8]. Per quanto riguarda la resistenza a corrosione dell'acciaio AISI 316 L la kolsterizzazione ha effetti in genere benefici, in particolare migliora sensibilmente la resistenza a corrosione in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH concentrati.

Questo lavoro affronta un problema sul quale non esistono molti dati in letteratura: la caratterizzazione delle proprietà

**S.K. Balijepalli, S. Kaciulis**

*CNR - Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati,  
Monterotondo Stazione*

**I. Colantoni, M. Lucci**

*Dipartimento di Fisica, Università di Roma - Tor Vergata, Roma*

**R. Donnini**

*CNR - IENI, Via R. Cozzi 53, Milano*

**R. Montanari, N. Ucciardello, A. Varone**

*Dipartimento di Ingegneria Industriale,  
Università di Roma - Tor Vergata, Roma*

elastiche della zona superficiale supersatura di C. Per lo studio è stato esaminato un acciaio AISI 316 L kolsterizzato. Per la misura del modulo elastico sono state impiegate la tecnica della Spettroscopia Meccanica (S.M.) e la nanoindentazione.

## MATERIALI E TECNICHE SPERIMENTALI

Il materiale utilizzato nella sperimentazione è l'acciaio inossidabile austenitico AISI 316 L, la cui composizione chimica nominale è riportata in Tabella 1.

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 nominale dell'acciaio AISI 316 L non trattato, % in peso (bilancio di massa completato da Fe).*

*Nominal chemical composition of not treated AISI 316 L, weight % (Fe to balance)*

L'acciaio AISI 316 L è stato sottoposto a kolsterizzazione mediante trattamento industriale realizzato a temperatura inferiore a 450 °C al fine di evitare la precipitazione indesiderata dei carburi di Cr nello strato di diffusione.

Per le prove di S.M. il provino consiste di una barretta a sezione rettangolare che viene bloccata ad una estremità e viene sollecitata all'altra estremità da un elettrodo, che consente al tempo stesso di rivelare l'ampiezza di oscillazione. La frequenza di risonanza  $f$  del campione è legata al modulo elastico  $E$  dalla seguente relazione:

$$f = \frac{m^2 h}{2\pi\sqrt{12L^3}} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (1)$$

dove  $m = 1.875$  è una costante che dipende dal modo di vibrazione,  $h$  lo spessore del campione,  $L$  la sua lunghezza e  $\rho$  la densità reale del materiale. Lo strumento utilizzato è l'analizzatore meccanico VRA 1604 le cui caratteristiche tecniche sono state descritte in dettaglio in [9-10].

Le prove di nanoindentazione sono state eseguite misurando il movimento di uno stilo sulla cui punta è fissato un indentatore di diamante Berkovitch. Nei test lo stilo viene pressato ortogonalmente alla superficie con carico crescente fino a raggiungere un valore massimo predeterminato, questo carico viene mantenuto per 10 s e poi mandato a zero. La profondità di penetrazione e il carico sono monitorati con continuità e dalla pendenza  $S$  della parte iniziale della curva di scarico si ricava il modulo ridotto  $E_r$ .

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} S}{2\beta\sqrt{A_p(h_c)}} \quad (2)$$

dove  $A_p(h_c)$  è l'area proiettata dell'indentazione alla profondità  $h_c$  e  $\beta \approx 1$  una costante geometrica. Il modulo ridotto

$E_r$  è correlato al modulo elastico  $E$  dalla relazione:

$$1/E_r = (1-\nu_i^2)/E_i + (1-\nu^2)/E \quad (3)$$

dove il pedice  $i$  indica una proprietà del materiale di cui è fatto l'indentatore e  $\nu$  è il rapporto di Poisson. Per una punta di diamante,  $E_i$  è 1140 GPa e  $\nu_i$  è 0.07. Per l'acciaio AISI 316 L,  $\nu = 0.3$ . Per misurare il modulo elastico a diverse profondità sono stati applicati 3 carichi massimi diversi: 5mN, 15mN e 30mN. La velocità di applicazione del carico è stata di 2 mN/s e per ogni carico massimo applicato sono stati eseguiti 360 test.

Gli spettri di fotoemissione (XPS) e Auger (AES) sono stati raccolti usando uno spettrometro ESCALAB Mk II (VG Scientific, UK) equipaggiato con 5 moltiplicatori di elettroni (channeltron) per il sistema di rilevazione. I fotoelettroni sono stati eccitati mediante una sorgente di eccitazione standard Al  $K_{\alpha}$ , mentre la sperimentazione Auger è stata eseguita attraverso un cannone elettronico LEG 200, operante a 10 keV di energia con 1-10 nA di corrente sul campione. Gli spettri XPS sono stati registrati a pass energy costante di 20 eV, mentre gli spettri AES sono stati registrati nella modalità di ritardo costante di 1 : 2 (Constant Retard Ratio). Tutti gli esperimenti XPS ed AES sono stati condotti ad una pressione base di circa  $1 \times 10^{-10}$  mbar, mentre la scala delle energie di legame (BE) è stata calibrata prendendo come riferimento il segnale del carbonio alifatico (BE = 285.0 eV).

Dettagli maggiori sono riportati in bibliografia [11].

## RISULTATI

Lo strato superficiale di fase S può essere considerato in prima approssimazione come un rivestimento su un substrato costituito dal materiale non trattato.

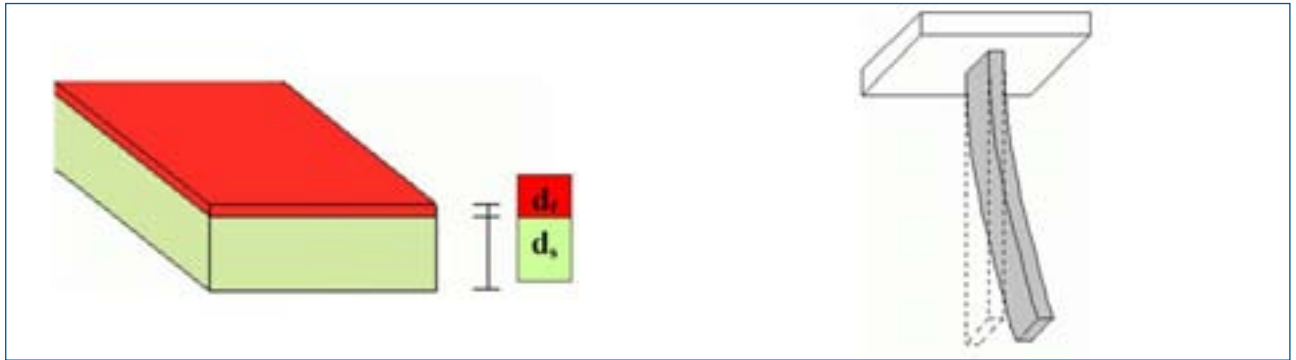
Fig. 1 a) rappresenta in modo schematico il sistema rivestimento-substrato mentre in Fig. 1 b) è mostrato un campione montato in geometria a trave incastrata ad un'estremità.

Una rigorosa trattazione del problema è riportata nel lavoro di Berry et al. [12]. Si distinguono due casi: rivestimento depositato simmetricamente (1) e asimmetricamente (2) su entrambe le facce del substrato. Essendo  $d_f$  e  $d_s$  gli spessori di rivestimento e substrato, rispettivamente, per il rivestimento depositato simmetricamente vale la relazione:

$$E_r = E_s \frac{\Phi - 1}{(1 + \frac{d_f}{d_s})^2 - 1} \quad (4)$$

Per il rivestimento depositato asimmetricamente vale invece la relazione:

$$E_r \approx E_s \frac{\Phi - 1}{(4 - \Phi) \frac{d_f}{d_s}} \quad (5)$$



**FIG. 1 a) Schema del sistema rivestimento-substrato e b) del campione montato in geometria a trave incastrata a un'estremità per misure di S.M..**

a) Schematic view of coating-substrate system and b) reed mounted in free-clamped mode for M.S. measurements.

Il termine  $\Phi$  si ottiene dalla seguente espressione:

$$\Phi = \left( \frac{f_C^2 l_C^3}{f_S^2 l_S^3} \right) \left[ 1 + \left( \frac{\rho_F d_F}{\rho_S d_S} \right) \right] \quad (6)$$

essendo  $l$ ,  $d$ ,  $\rho$ ,  $f$  rispettivamente lunghezza, spessore, densità e frequenza di risonanza. Come esempi di applicazione del metodo si possono vedere i lavori di Li et al. [13-15].

Su queste basi un primo approccio è stato quello di trattare l'acciaio kolsterizzato come un sistema substrato-rivestimento con il rivestimento (strato di fase S) depositato solo su una faccia della barretta. Per ricavare il valore  $E_F$  dall'eq.(5) si deve misurare il valore del modulo elastico del substrato ( $E_S$ ), cioè dell'acciaio AISI 316 L, e conoscere il valore di  $\Phi$ .

Le lunghezze  $l_C$  e  $l_S$  sono uguali, le densità dello strato kolsterizzato e del rimanente materiale possono essere considerate uguali per cui in eq.(6)  $l_C / l_S = 1$  e  $\rho_F / \rho_S = 1$ . Nelle nostre condizioni sperimentali  $d_F = 33 \mu\text{m}$  e  $d_C = 1000 \mu\text{m}$ . La frequenza di risonanza del sistema composito  $f_C$  è facilmente misurabile. A differenza di quanto accade però negli esperimenti con strati depositati in questo caso non si può misurare la frequenza di risonanza del substrato prima di deporre il rivestimento, ma bisogna rimuovere lo strato kolsterizzato e poi misurare la frequenza di risonanza. Questa operazione costituisce un aspetto critico in quanto richiede un'altissima precisione, quasi impossibile da ottenere con le normali tecniche.

Per questa ragione si è seguito un diverso approccio per la misura del modulo elastico basato sulla regola delle miscele:

$$E_C = f_S E_S + f_F E_F \quad (7)$$

dove  $E_S$ ,  $E_F$ ,  $f_S$  e  $f_F$  sono rispettivamente i moduli e le frazioni in volume del substrato e dello strato kolsterizzato mentre  $E_C$  è il modulo del sistema composito. Sono state eseguite misure successive sullo stesso campione modificando progressivamente lo spessore del substrato mediante lappatura. Questo è stato possibile fino ad uno spessore complessivo del campione di circa  $300 \mu\text{m}$  perché al di sotto di questa misura gli stress residui presenti

tra lo strato kolsterizzato e il materiale non trattato sottostante inducevano una curvatura del provino tale da non rendere più possibile la misura. I risultati sono presentati in Fig. 2 insieme con quelli ottenuti dalle prove di nanoindentazione. Si può osservare che quando lo spessore della barretta è dell'ordine di 1 mm il modulo misurato è di fatto lo stesso dell'acciaio AISI 316 L ( $E = 190 \text{ GPa}$ ). Man mano che lo spessore diminuisce il modulo cresce perché l'effetto dello strato kolsterizzato pesa sempre di più.

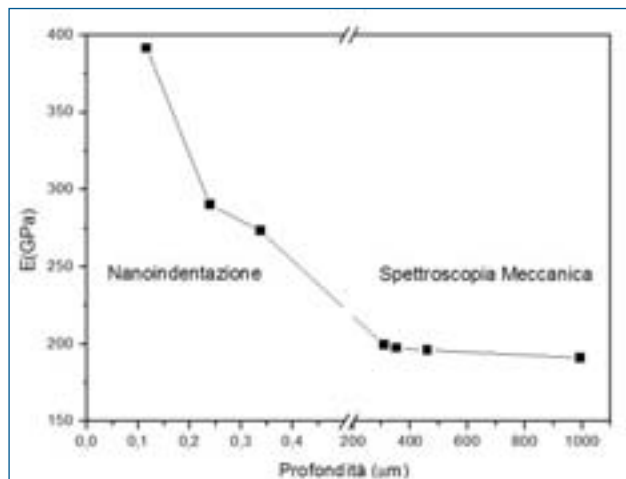
Se si esegue un'extrapolazione lineare dei dati in funzione dello spessore si trova in corrispondenza dello spessore di  $33 \mu\text{m}$  un valore di  $202 \text{ GPa}$ , che può essere considerato un valor medio per lo strato kolsterizzato.

Per quanto riguarda le prove di nanoindentazione, Fig. 3 mostra a titolo di esempio alcune curve ottenute con carico massimo di  $30 \text{ mN}$ . I dati riportati in Fig. 2 sono la media di 360 test eseguiti su ciascun campione; la numerosità elevata delle prove è necessaria per la dispersione dei dati dovuta alla rugosità della superficie. Tale dispersione aumenta tanto più basso è il carico massimo imposto.

## DISCUSSIONE

I risultati di S.M. mostrano che il modulo elastico dello strato kolsterizzato è moderatamente superiore a quello del materiale non trattato. Per trovare una correlazione con la concentrazione di C nella fase S, quest'ultima è stata studiata sia mediante diffrazione dei raggi X per avere un valore medio che mediante spettroscopia Auger per avere il profilo di concentrazione in funzione della profondità. Nella fase S dell'acciaio kolsterizzato i picchi di diffrazione X risultano spostati verso angoli inferiori rispetto a quelli dell'austenite del materiale non trattato. L'espansione del reticolo è dovuta alla supersaturazione di C. Dai valori del parametro reticolare  $a$  che subisce un'espansione del 2.7 % rispetto al valore del materiale base è stato possibile stimare il contenuto medio di C, che risulta essere 2.2 % in peso (9.3 at.%). Ulteriori dettagli su queste analisi sono riportati in un'altra memoria presentata a questo Congresso [16]. Assumendo una variazione lineare del modulo elastico  $E$  in funzione della concentrazione  $X_C$  (peso %) di C nella fase austenitica [17]:

$$E = E_0 + k X_C \quad (8)$$



**FIG. 2 Valori del modulo elastico determinati con nanoindentazione e spettroscopia meccanica.**

FIG. 2 Elastic modulus values obtained by nanoindentation and mechanical spectroscopy

dove  $E_0$  è il modulo del materiale non trattato, i risultati di questo lavoro indicano che la costante di proporzionalità  $k$  risulta essere 5.5147 GPa / C% peso.

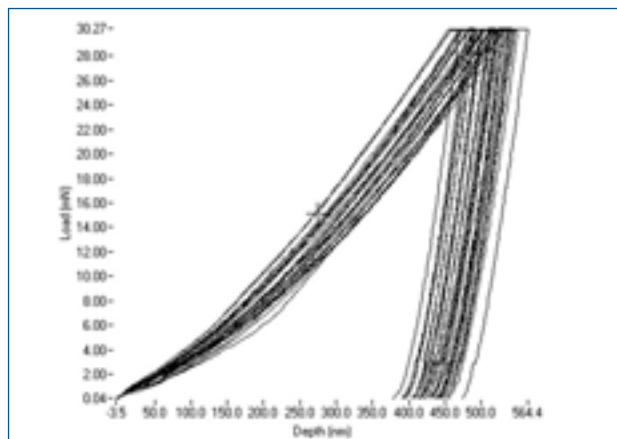
Lo strato di kolsterizzazione tuttavia non è omogeneo e, come dimostrato da numerosi lavori di letteratura (vedi p.e. [18]), esiste un profilo di concentrazione del C che è massimo in superficie e che alla profondità di alcune decine di micron raggiunge valori prossimi a quelli del materiale non trattato. Questo comporta una progressiva variazione del parametro reticolare e delle proprietà meccaniche come la durezza.

Un tipico profilo di profondità ottenuto tramite XPS è riportato in Fig. 4. Come si può vedere, la superficie dell'acciaio kolsterizzato è composta principalmente da C (~ 40 at%) e Fe (~ 35 at%). Comunque, la profondità di analisi XPS è molto limitata, perciò la composizione chimica dell'intero strato di kolsterizzazione è stata studiata tramite multi-point AES sulla sezione trasversale del campione.

In Fig. 5 sono riportati i rapporti atomici tra i principali elementi di lega a diverse profondità  $z$  ottenuti con AES su una sezione trasversale del materiale.

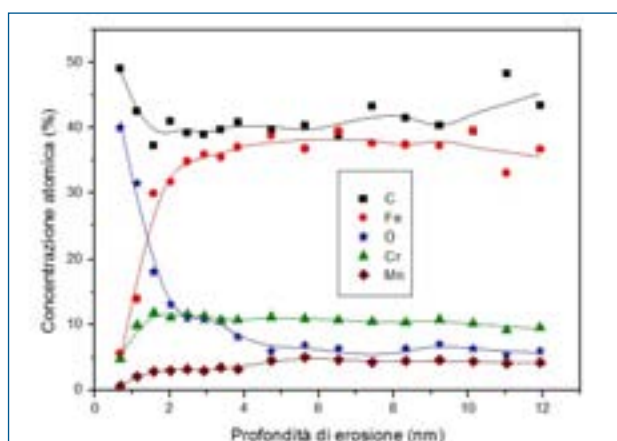
Come si può vedere il rapporto C/Fe vale 6 in superficie per poi diminuire rapidamente verso l'interno, mentre il rapporto Cr/Fe rimane costante, all'interno dell'errore di misura. Considerato che la concentrazione del Fe in peso è  $\approx 70\%$ , quella del C in superficie è stimabile in peso attorno a 15%, cioè un valore molto superiore a quello medio (2.2 %) determinato con la diffrazione X nella fase S. Il valore è superiore anche a quello ( $\approx 5.5\%$ ) fornito da Farrell et al. [18], determinato con microsonda elettronica, che secondo l'eq.(8) corrisponde ad un modulo di  $\sim 220$  GPa. Questo valore si avvicina a quello misurato mediante nanoindentazione con il carico più alto (30 mN).

Dall'energia di legame del picco di fotoemissione C 1s (285.0 eV) si può concludere che lo strato di C è principalmente caratterizzato dai legami C-C. Usando il metodo del parametro D, definito come la distanza fra maggiore massimo e minore minimo della prima derivata dello spet-



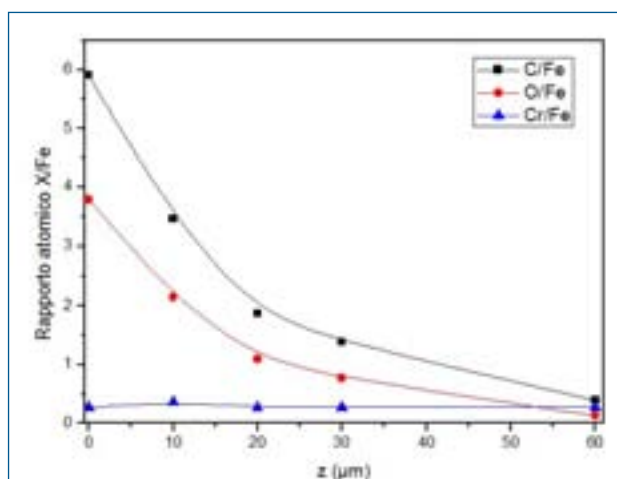
**FIG. 3 Curve di nanoindentazione con carico massimo impostato di 30 mN.**

FIG. 3 Nanoindentation curves with maximum load of 30 mN.



**FIG. 4 Profilo di profondità XPS dell'acciaio kolsterizzato.**

FIG. 4 XPS depth profile of kolsterized steel.



**FIG. 5 Rapporti atomici tra i principali elementi di lega a diverse profondità  $z$  ottenuti con AES su una sezione trasversale del materiale.**

FIG. 5 Atomic ratios between principal alloy elements vs. depth  $z$  measured by AES along a cross-section of the material.



tro C KLL [19-20], è stata determinata l'ibridizzazione della configurazione elettronica del C. Nei campioni dell'acciaio kolsterizzato i valori del parametro D erano nell'intervallo di 18.5-20.2, che corrisponde alla concentrazione del carbonio  $sp^2$  di circa 65-88%. Poichè questi valori sono leggermente più bassi dei valori misurati nell'acciaio trattato con plasma a bassa temperatura [11], questi indicano che lo strato kolsterizzato è composto principalmente da carbonio di natura grafitica con una percentuale del carbonio  $sp^3$  attribuibile al DLC (Diamond-like carbon) oppure al taC (tetrahedral carbon). Una concentrazione così alta di C, come quella misurata con AES, e un valore del modulo di Young di quasi 400 GPa inducono a considerare l'ipotesi che nei primi strati della superficie si possa formare una struttura mista DLC (Diamond-like carbon) - taC (tetrahedral carbon). Una struttura multistrato DLC-taC potrebbe avere caratteristiche elastiche variabili in funzione della percentuale di fase rigida taC ( $E = 900$  GPa) e soffice DLC ( $E = 62-213$  GPa) [21-23] e garantire valori di modulo elastico comparabili con quelli misurati mediante nanoindentazione.

## CONCLUSIONI

L'acciaio AISI 316 L, sottoposto a kolsterizzazione mediante trattamento industriale, è stato esaminato mediante Spettroscopia Meccanica (S.M.) e nanoindentazione al fine di determinare il modulo elastico  $E$  dello strato indurito superficiale (fase S). I risultati sperimentali possono essere così riassunti:

- 1- il valor medio del modulo elastico della fase S è 202 GPa, un po' più alto quindi di quello del materiale non trattato;
- 2- le prove di nanoindentazione nel primo strato superficiale forniscono un modulo di quasi 400 GPa non compatibile con la fase S ma piuttosto con una struttura mista DLC (Diamond-like carbon) - taC (tetrahedral carbon). Questa ipotesi è supportata anche dall'elevato rapporto C/Fe (~6 % at.) rilevato mediante misure puntuali AES.

## RINGRAZIAMENTI

Questo lavoro è stato svolto nell'ambito del Progetto PRIN 2008 "Cementazione a bassa temperatura di acciai inossidabili austenitici", finanziato dal MIUR.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) D. PECKNER, I.M. BERNSTEIN in: 'Handbook of Stainless Steels', Mc Graw-Hill, New York, 1997.
- 2) K. L. HSU, T. M. AHN, D.A. RIGNEY, *Wear* 60 (1980) 13.
- 3) X.Y. LI, S. THAIWATTHANA, H. DONG, T. BELL, *Surface Engineering* 18-6 (2002) 448.
- 4) <http://www.kolsterising.bodycote.com>
- 5) K. TOKAJI, K. KOHYAMA, M. AKITA, *International Journal of Fatigue* 26 (2004) 543.
- 6) G.M. MICHAL, F. ERNST, H. KAHN, Y. CAO, F. OBA, N. AGARWAL, A.H. HEUER, *Acta Mater* 54 (2006) 1597.
- 7) Y. SUN, L.Y. CHIN, *Surface Engineering* 18 (2002) 443.
- 8) L. CESCHINI, E. LANZONI, G. SAMBOGNA, V. BORDIGA, *Journal of ASTM International*, February (2006), Vol.3, No.2, available online at [www.astm.org](http://www.astm.org), 1-9.
- 9) S. AMADORI, E.G. CAMPARI, A.L. FIORINI, R. MONTANARI, L. PASQUINI, L. SAVINI, E. BONETTI, *Materials Science & Engineering*, 2006, A 442, 543.
- 10) R. MONTANARI, E. BONETTI, *Spettroscopia Meccanica-Teoria, Tecnica e Applicazioni Metallurgiche*, Edizioni AIM, 2010.
- 11) I. CIANCAGLIONI, R. DONNINI, S. KACIULIS, A. MEZZI, R. MONTANARI, N. UCCIARDELLO, G. VERONA-RINATI, *Surf. and Interf. Anal.*, 44, (2012) 1001.
- 12) B.S. BERRY, W.C. PRITCHET, *Journal de Physique* C5-42 (1981) 1111.
- 13) Z.S. LI, Q.F. FANG, S. VEPREK, S.Z. LI, *Materials Science & Engineering A* 370 (2004) 186.
- 14) S. LI, Y. SHI, H. PENG, *Plasma Chemistry and Plasma Process* 12 (1992) 287.
- 15) S. VEPREK, S. REIPRICH, S. LI, *Applied Physics Letters* 66 (1995) 2640.
- 16) L. CESCHINI, A. MARCONI, C. MARTINI, R. MONTANARI, N. UCCIARDELLO, "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", Questo congresso.
- 17) W.J. ARNOULT, R.B. MCLELLAN, *Acta Metallurgica* 23 (1975) 51.
- 18) K. FARRELL, E.D. SPECHT, J. PANG, L.R. WALKER, A. RAR, J.R. MAYOTTE, *Journal of Nuclear Materials* 343 (2005) 123.
- 19) A. MEZZI AND S. KACIULIS, *Surf. Interf. Anal.* 42 (2010) 1082.
- 20) S. KACIULIS, *Surf. Interf. Anal.* 44 (2012) 1155.
- 21) A. GRILL, *Diamond and Related Materials* 8 (1999) 428.
- 22) A. GRILL, *Surf. Coat. Technol.* 9495 (1997) 507.
- 23) N. SAVVIDES, T.J. BELL, *Thin solid films* 28 1-2 (1993) 289.

## ELASTIC MODULUS OF S PHASE IN KOLSTERIZED 316L STAINLESS STEEL

**Keywords:** Kolstering, AISI 316 L, Elastic modulus, Mechanical Spectroscopy, Nanoindentation, XPS, AES

Austenitic stainless steels are interesting materials for several industrial applications where corrosion resistance is a fundamental requirement [1]. However, their use is limited by low tribological behavior, which involves high friction and low wear resistance [2]. Conventional thermo-chemical surface treatments, such as carburizing and nitriding, improve surface hardness but drastically decrease corrosion resistance because treatment temperatures (generally higher than 550 °C) induce the precipitation of Cr compounds depleting the surrounding matrix of Cr. To avoid the precipitation of Cr compounds it is necessary to operate at low temperature (< 470 °C). Low temperature heat treatments produce a surface layer of austenite supersaturated of interstitial elements (S phase), thermodynamically metastable [3].

An industrial carburizing process at low temperature is kolstering [4]. Surface hardness is strongly enhanced and in addition the different concentration of C in austenitic phase between surface and bulk material induces a strong compression state which hinders the propagation of fatigue cracks [5] remarkably improving the fatigue resistance. The fcc structure guarantees some ductility of the hardened layer so it can be deformed without crack formation [6-7]. Kolstering improves wear resistance of AISI 316L [8] and its corrosion resistance in concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaOH.

Present paper presents the results of a study on the Young's modulus of S phase in a kolsterized AISI 316L steel carried out by means of Mechanical Spectroscopy (MS) and nanoindentation tests. The nominal composition of the examined material is shown in Table 1. The thickness of the layer hardened by kolstering was  $33 \pm 1 \mu\text{m}$ .

MS experiments have been carried out by the VRA 1604 apparatus [9-10] and from the resonant frequency  $f$  it has been determined the elastic modulus (Eq. 1). Nanoindentation has been performed by using a Berkovitch punch. Three maximum loads (5 mN, 15 mN and 30 mN) have been applied in different tests (360 tests for each load) with a load rate of 2 mN/s. From the slope  $S$  of unloading curve the reduced modulus  $E_r$  (Eq. 2) and the elastic modulus  $E$  (Eq. 3) can be obtained. XPS and AES were employed for micro-chemical analyses of the hardened layer.

A first attempt to measure  $E$  by MS was made by considering the S phase as a coating deposited on a substrate, i.e. the bulk material (Fig. 1). A rigorous treatment of the problem due to Berry et al. [12] permits to determine the elastic modulus of the coating (see Eqs. 4-5-6); some applications of the method are reported in [13-15]. However, such approach did not work for kolsterized steel because it requires the measurement of the resonant frequency of the same sample with and without coating and it is extremely difficult to remove the S phase from the substrate without affecting the substrate itself. According to the mixture's rule (Eq. 7) successive modulus measurements have been carried out on the same sample progressively thinned by mechanical grinding of the untreated surface. It was not possible to perform experiments with samples of thickness below 300  $\mu\text{m}$  because residual stresses in the kolsterized layer induced

a remarkable reed bending. The results are shown in Fig. 2 together with those obtained from nanoindentation tests (e.g. see Fig. 3). For a thickness of  $\sim 1 \text{ mm}$  the measured  $E$  value is very close to that of not treated steel (190 GPa). As thickness decreases Young's modulus increases because the contribution of the hardened layer becomes more and more important. From the extrapolation of experimental data a value of 202 GPa at 33  $\mu\text{m}$  was obtained, that can be considered the mean value of the kolsterized layer. To find a correlation between Young's modulus measured by MS and C concentration in S phase, the kolsterized steel has been investigated by X-ray diffraction (XRD). From the lattice parameter  $a$ , that expands of 2.7 % owing to C supersaturation, was estimated a mean C content in S phase of 2.2 wt % [16]. Under the assumption that the elastic modulus of austenite linearly changes with C content  $X_c$  (wt %) [17]  $E$  can be expressed by Eq. (8) being  $k = 5.5147 \text{ GPa} / \text{C wt\%}$ .

As reported by several works (e.g. see [18]), the kolsterized layer is not homogeneous since C concentration is maximum near the surface and decreases to reach a value close to that of not treated material at a depth of some tenths of microns. Fig. 4 displays a typical C content vs. depth profile measured by XPS after successive atomic layers removal by sputtering. The surface mainly consists of C ( $\sim 40 \text{ at\%}$ ) and Fe ( $\sim 35 \text{ at\%}$ ). Since the XPS depth of analysis is quite small, chemical composition profiles have been investigated also by multipoint AES on cross-sections.

Fig. 5 shows the atomic ratios C/Fe, O/Fe, Cr/Fe recorded at different depth  $z$  on a cross-section. C/Fe ratio is 6 on the surface and steeply decreases with depth, whilst Cr/Fe ratio is nearly constant.

Since Fe concentration is  $\approx 70 \text{ (wt\%)}$ , that of C on the surface is  $\approx 15 \text{ (wt\%)}$ , i.e. a value much higher than the average one (2.2 %) of the S phase determined by XRD. The value determined by AES is also higher than that ( $\approx 5.5 \text{ \%}$ ) found by Farrell et al. [18] through EDS. The binding energy of the photoemission peak C 1s (285.0 eV) suggests that C-C bonds are prevalent in the C layer. In literature, the D parameter is used to evaluate the nature of C [19-20]. This parameter is defined as the distance between the most positive maximum and the most negative minimum of the first derivative of C KLL spectrum and is directly related to the moiety of C in  $\text{sp}^2$  and  $\text{sp}^3$  hybridization. In the case of kolsterized steel D ranges from 18.5 to 20.2 and corresponds to a 65-88% concentration of  $\text{sp}^2$  C. This indicates that the surface layer is mainly made of C with graphitic nature with a minor part of  $\text{sp}^3$  C that can be attributed to DLC (Diamond-like carbon) or to taC (tetrahedral carbon).

The extremely high C concentration measured by AES and the elastic modulus value of  $\sim 400 \text{ GPa}$  lead to consider the first surface layer as a mixed structure, DLC (Diamond-like carbon) - taC (tetrahedral carbon). In fact, a suitable mixture of the stiff taC ( $E = 900 \text{ GPa}$ ) and soft DLC ( $E = 62-213 \text{ GPa}$ ) [21-23] can give rise to values of elastic modulus like those determined by nanoindentation.