

# Influenza di un trattamento superficiale duplex sulla resistenza ad impatto e a fatica di un acciaio 18Ni300 prodotto per L-PBF

T. Tekin, L. Maines, G. Ischia, A. Molinari, F. Naclerio, R. Ipek

In questo lavoro è stata studiata l'influenza di un trattamento superficiale duplex, nitrurazione in plasma seguita da PVD di un rivestimento Ti(C,N), sulle proprietà meccaniche di un acciaio maraging 18Ni300 prodotto con la tecnologia Laser Powder Bed Fusion (L-PBF). Il trattamento superficiale è stato eseguito con due intensità diverse della nitrurazione. Sono state studiate la resistenza ad impatto (Charpy) su provini intagliati e la resistenza a fatica assiale. Come riferimento è stato considerato lo stesso acciaio invecchiato direttamente senza la solubilizzazione.

I risultati hanno evidenziato come il trattamento duplex non influenzi significativamente la resistenza all'impatto e promuova un sensibile aumento della resistenza a fatica. I risultati sono interpretati sulla base della combinazione dell'indurimento superficiale indotto dalla nitrurazione e dell'aumento della percentuale di austenite causato dall'esposizione del materiale alla temperatura del trattamento superficiale.

**PAROLE CHIAVE:** LASER POWDER BED FUSION, ACCIAIO MARAGING 18Ni300, TRATTAMENTO SUPERFICIALE DUPLEX, RESISTENZA ALL'IMPATTO, RESISTENZA A FATICA

## INTRODUZIONE

Gli acciai maraging sono fra i materiali più studiati ed utilizzati nella produzione di component meccanici con la tecnologia Laser Powder Bed Fusion (L-PBF) grazie alla loro eccellente saldabilità che li rende particolarmente adatti a questa tecnologia [1]. La microstruttura martensitica praticamente priva di carbonio rinforzata dalla precipitazione di composti intermetallici consente di ottenere un'eccellente combinazione di resistenza meccanica, duttilità e tenacità alla frattura [2, 3]. Le proprietà ottenibili con la tecnologia L-PBF sono confrontabili con quelle dei pezzi prodotti con le tecnologie convenzionali [4].

Un'applicazione potenzialmente interessante della tecnologia L-PBF dell'acciaio maraging è la produzione di utensili per la pressatura delle polveri metalliche. Si tratta di componenti di elevata complessità geometrica, che sono soggetti ad elevate sollecitazioni statiche e dinamiche e ad usura in esercizio. Tuttavia la durezza massima ottenibile dopo il trattamento termico di indurimento di precipitazione (53-55 HRC) è insufficiente per garantire una buona resistenza all'usura. Questa limitazione può essere superata con i trattamenti di indurimento superficiale, in particolare i trattamenti duplex costituiti da

**T. Tekin, L. Maines, G. Ischia,  
A. Molinari**

Università di Trento, Italia

**F. Naclerio**

Pontillo Officine Meccaniche & C., Scafati (SA), Italia

**R. Ipek**

Ege University, Izmir, Turchia

un trattamento termochimico seguito da un rivestimento PVD [5-9]. Fra i trattamenti termochimici dell'acciaio, la nitrurazione è la più adatta perché viene eseguita a temperature confrontabili con quella dell'invecchiamento e pertanto la precipitazione dei composti intermetallici avviene durante la nitrurazione stessa. L'influenza positiva della nitrurazione in plasma sulle proprietà di superficie dell'acciaio maraging forgiato è stata studiata in alcuni lavori [10-13]. Relativamente all'acciaio prodotto con L-BBF, Hong e al. Hanno recentemente dimostrato che le migliori proprietà si ottengono effettuando la nitrurazione in plasma direttamente sul materiale as-built [14]. Il trattamento di indurimento superficiale potrebbe causare una diminuzione della resistenza all'impatto dell'acciaio maraging. Allo stesso tempo, è atteso un aumento della resistenza a fatica. La resistenza all'impatto dell'acciaio maraging prodotto con L-PBF è oggetto di alcuni articoli in letteratura che si concentrano sull'effetto del trattamento termico eseguito con e senza lo stadio di solubilizzazione prima dell'invecchiamento [15-21]. La resistenza a fatica è maggiormente studiata. L'acciaio

maraging prodotto con L-PBF ha un limite a fatica pari al 20-30% del carico di rottura, a differenza dell'acciaio forgiato che raggiunge il 40-60% [22]. Poiché questa differenza con gli acciai forgiati è dovuta sostanzialmente ai difetti della microstruttura tipici del processo L-PBF, i lavori in letteratura sono soprattutto focalizzati sullo studio dell'effetto di tali difetti (lack of fusion e porosità da gas intrappolato, inclusioni non metalliche) sulla nucleazione e la propagazione della cricca di fatica [23-28].

Non esistendo quindi lavori sull'effetto dei trattamenti di indurimento superficiale su queste due proprietà dell'acciaio maraging prodotto con L-PBF, è stato condotto uno studio effettuando un trattamento superficiale duplex sull'acciaio 18Ni300. In questo articolo vengono presentati i principali risultati ottenuti con le prove di impatto Charpy e le prove di fatica assiale.

#### MATERIALE E PROCEDURA SPERIMENTALE

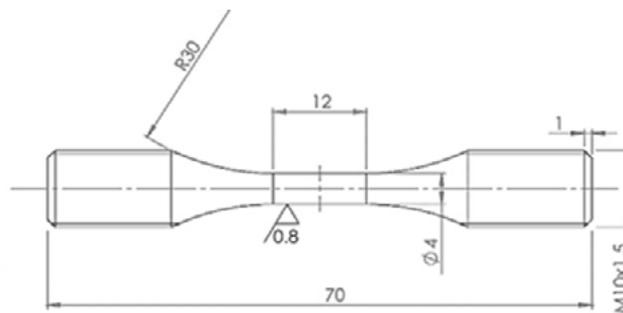
La polvere utilizzata ha la composizione chimica nominale riassunta nella Tabella 1.

**Tab.1** - Composizione chimica della polvere di acciaio 18Ni-300 (% in peso).

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Mo	Ni	Co	Ti
Contenuto	≤ 0,03	≤ 0,10	≤ 0,15	≤ 0,01	≤ 0,01	4.90	18.00	9.30	1.10

Tutti i campioni sono stati prodotti utilizzando una macchina SLM 280 HL 2.0 con i seguenti parametri: potenza del laser: 100 W; velocità di scansione: 420 mm/s; spessore dello strato: 0,03 mm; distanza tra i vettori: 0,05 mm. La densità è stata verificata con il metodo di Archimede ed è risultata superiore al 99,5% della densità teorica. Sono

stati prodotti campioni per le prove Charpy (55x10x10 mm con intaglio a V) e campioni per le prove di fatica assiale; il disegno di quest'ultimi è riportato in Figura 1. I campioni per le prove di impatto sono stati fabbricati lungo la direzione di stampa Z e la direzione del moto del roller Y; quelli di fatica solo lungo la direzione Z.



**Fig.1** - Campione per le prove di fatica assiale.

Sono stati eseguiti i trattamenti termici e superficiali elencati in Tabella 2, nella quale sono anche riportati i codici

utilizzati per la nomenclatura dei campioni.

**Tab.2** - Trattamenti eseguiti sui campioni e relativi codici.

Codice	Trattamento Termico/Superficiale
DAT	Invecchiamento diretto a 490°C/6h
C	≤ 0,03
NC	Nitrurazione a 510°C/2h + PVD Ti(C,N) a 510°C/2h

L'invecchiamento è stato eseguito direttamente sul materiale as-built in atmosfera di azoto. La nitrurazione al plasma e il rivestimento PVD sono stati eseguiti in un forno Rübigin MICROPULS PROCOAT 70/90. Il gas di nitrurazione era composto da 75% in volume di H<sub>2</sub> e 25% in volume di N<sub>2</sub>, la pressione era di 2,5 mbar e la tensione di 500 V. Il rivestimento PVD Ti(C,N) è stato eseguito con una tensione di 490 V, a 2 mbar, in un flusso di gas TiCl<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>.

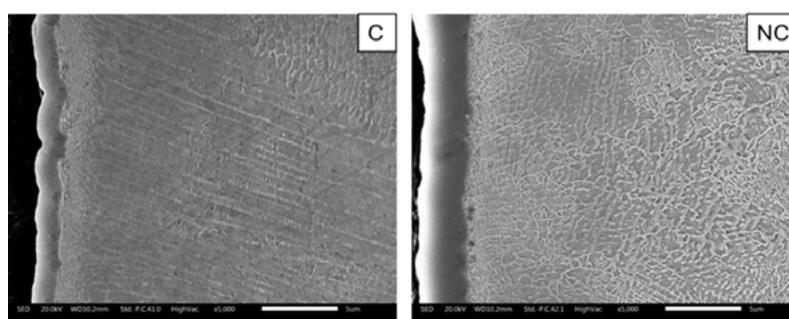
La caratterizzazione microstrutturale è stata condotta al microscopio elettronico a scansione (SEM), dopo attacco con Nital 2%. La percentuale di austenite residua è stata determinata con la diffrazione di raggi-x (XRD), utilizzando la sorgente di rame Cu-K $\alpha$ .

E' stata misurata la durezza HRC e sono stati eseguiti i profili di microdurezza HV0.025 sui campioni trattati in superficie. Le prove d'impatto sono state eseguite con un'energia disponibile di 150 J su cinque campioni per ogni direzione di fabbricazione. Le prove di fatica sono state eseguite utilizzando una macchina per fatica assiale a fre-

quenza risonante RUMUL, eseguendo da 3 a 5 prove su diversi livelli di ampiezza dello sforzo fra 600 a 200 MPa, con un rapporto di carico R = -1 e una frequenza di 140Hz. Le prove sono state interrotte o dopo 10<sup>7</sup> cicli, o quando veniva rilevata una diminuzione della frequenza di 1-1.5 Hz (indicativa della presenza di una cricca in propagazione). La superficie di frattura dei campioni è stata esaminata al SEM.

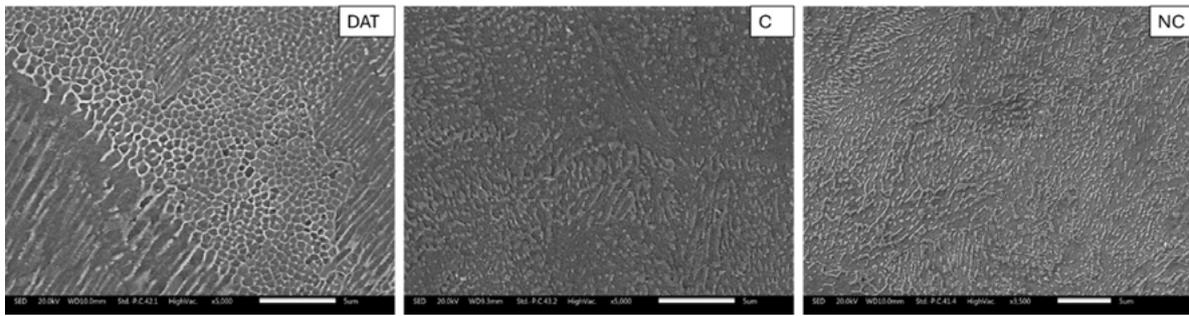
## RISULTATI E DISCUSSIONE

La figura 2 mostra la microstruttura della sezione degli strati superficiali dei campioni C ed NC. In entrambe le immagini è visibile il rivestimento Ti(C,N), più spesso nel campione NC, e lo strato di diffusione sottostante. Nella parte esterna dello strato di diffusione di NC è visibile una fine precipitazione aghiforme del nitruro Fe<sub>4</sub>N. Questa precipitazione non è visibile nel campione C. La analisi XRD hanno confermato questo risultato [29].

**Fig.2** - Microstruttura SEM: Strato di diffusione e rivestimento di C (a) e di NC (b).

La figura 3 mostra la microstruttura al cuore dei tre materiali studiati. Nel DAT si osserva la microstruttura di solidificazione che non è stata modificata dal trattamento di invecchiamento, caratterizzata dai bordi fra i primari grani di solidificazione e dalla substruttura cellulare molto fina. Dopo i trattamenti superficiali la struttura cellulare risulta parzialmente frammentata, e anche i bordi fra i grani pri-

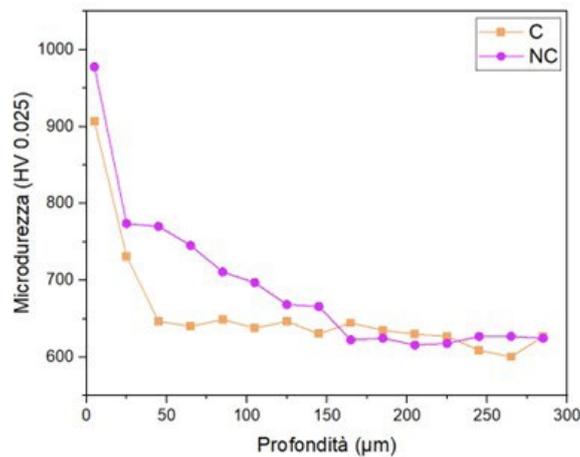
mari non sono visibili chiaramente. L'analisi XRD ha rilevato una sensibile differenza nel contenuto di austenite: 9% in DAT, 14% in C e 27% in NC, determinata dall'esposizione dal materiale alla temperatura della nitrurazione e del trattamento PVD che promuove la formazione di ulteriore "reverted austenite".



**Fig.3** - Microstruttura SEM del cuore dei campioni analizzati: a) DAT, b) C, e c) NC.

I profili di microdurezza dei campioni trattati in superficie sono mostrati in figura 4. Il trattamento NC induce non solo una maggiore microdurezza superficiale ma anche una maggiore profondità dell'indurimento (150  $\mu\text{m}$  in confronto con 50  $\mu\text{m}$ ) rispetto al trattamento C, come era

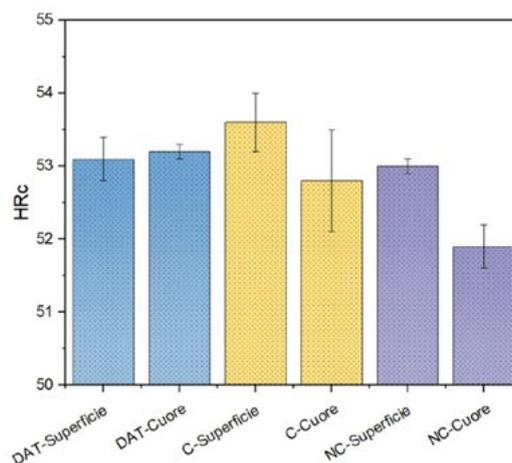
atteso data la notevole differenza dello stadio di nitrurazione. In entrambi i casi, il trattamento duplex aumenta notevolmente la microdurezza del materiale. La microdurezza a cuore del campione DAT è leggermente superiore a quella dei due trattati in superficie (650 HV0.025).



**Fig.4** - Profili di microdurezza dei campioni C e NC.

La durezza HRC misurata sulla superficie e a cuore da i risultati riportati in figura 5. La durezza misurata in superficie è praticamente la stessa nei tre materiali, mentre a

cuore si osserva un calo minimo solo nel materiale NC. La maggiore quantità di austenite nei materiali trattati in superficie non ha un effetto significativo sulla durezza.



**Fig.5** - Durezza Rockwell C dei campioni DAT, C e NC.

I risultati delle prove di impatto sono riportati in figura 6. Si osserva che la resistenza all'impatto è praticamente isotropa, ma soprattutto che, malgrado il notevole indu-

rimento superficiale, il trattamento superficiale non infragilisce il materiale in quanto le differenze osservate sono confrontabili con la deviazione standard dei risultati.

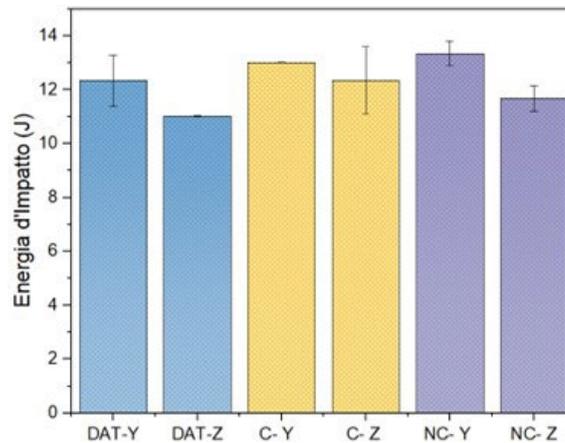


Fig.6 - Energia d'Impatto dei campioni DAT, C e NC.

Per comprendere questo risultato, sono state ripetute le misure del profilo di microdurezza alla base dell'intaglio, cioè nella regione dove nuclea la cricca. I risultati sono confrontati con quelli ottenuti in corrispondenza della superficie dei pezzi (fig. 3) nella figura 7. Sia la microdurezza superficiale che la profondità dell'indurimento sono

molto inferiori alla base dell'intaglio, a causa dell'effetto geometrico della nitrurazione in plasma [30]. L'efficacia del trattamento infatti dipende dalla geometria dei pezzi, risultando maggiore sulle asperità e minore nelle valli in confronto con le regioni a superficie piana.

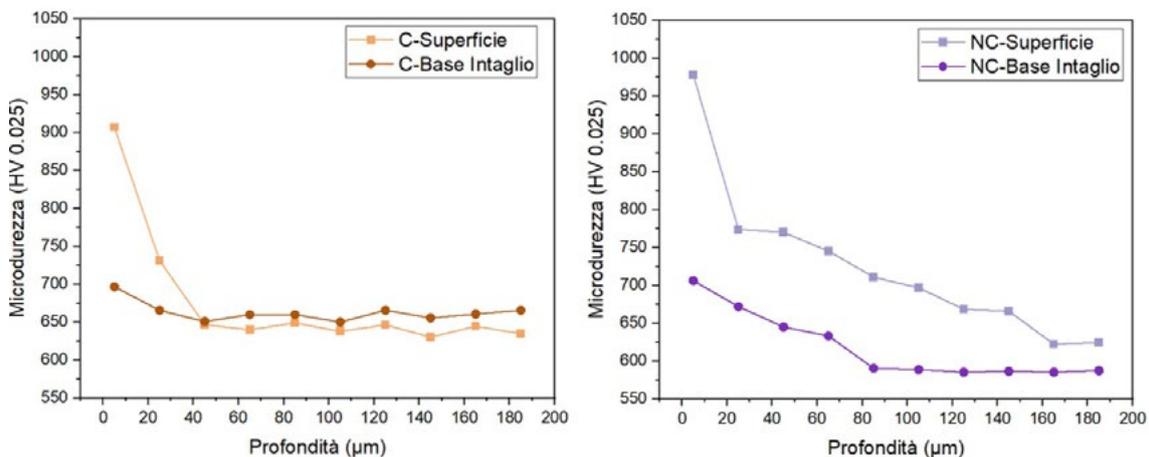
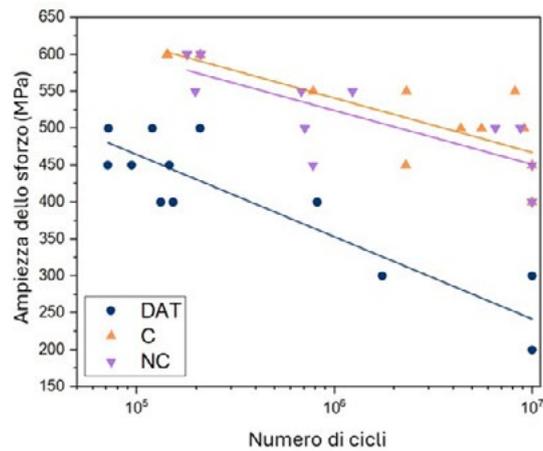


Fig.7 - Profili di microdurezza dei campioni C e NC in corrispondenza della superficie piana e della base dell'intaglio.

L'assenza di un effetto infragilente del trattamento di indurimento superficiale è quindi da attribuire alla minore intensità dell'indurimento stesso nella zona dove nuclea la cricca, in combinazione con l'aumento del contenuto

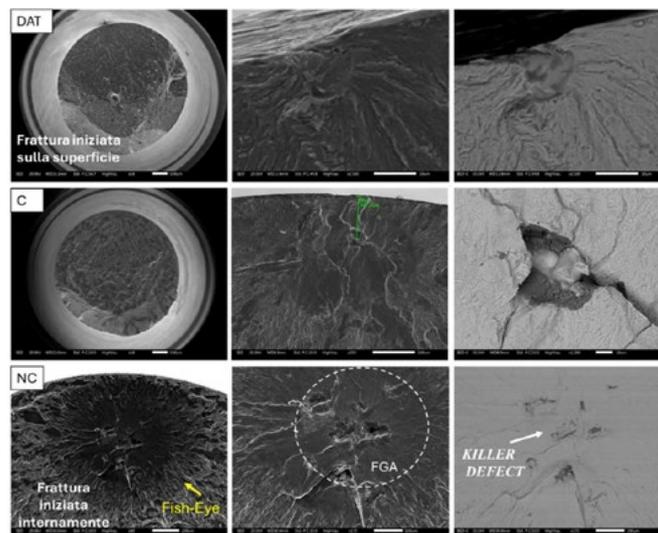
di austenite. Il risultato delle prove di fatica è riportato in figura 8.



**Fig.8** - Ampiezza dello sforzo in funzione del numero di cicli.

Il trattamento superficiale promuove un notevole miglioramento della resistenza a fatica rispetto al trattamento di invecchiamento, variabile dal 30% circa agli alti livelli di sforzo fino al 100% ai livelli più bassi (con riferimento alla retta interpolante del 50% di probabilità di frattura). Non si osserva una differenza fra i due trattamenti superficiali, malgrado il differente indurimento superficiale evidenziato dai profili di

microdurezza. L'effetto del trattamento superficiale è quello di spostare tendenzialmente il punto di innesco della frattura dalla superficie agli strati più interni, come evidenziato dall'osservazione delle superfici di frattura. Alcuni esempi sono riportati in figura 9, nella quale si osserva chiaramente la presenza del cosiddetto "killer defect" sulla superficie del campione DAT e all'interno nei campioni C e NC.



**Fig.9** - Esempi superficie di frattura da fatica dei campioni DAT, C e NC.

## CONCLUSIONI

Nel presente lavoro è stato studiato l'effetto di un trattamento superficiale duplex (nitrurazione in plasma seguita da PVD) sulla microstruttura, la resistenza all'impatto e la resistenza alla fatica assiale di un acciaio maraging 18Ni300 prodotto per L-PBF. Come riferimento è stato assunto lo stesso acciaio invecchiato direttamente, senza eseguire la solubilizzazione.

L'aumento della durezza superficiale e sub-superficiale promosso dal trattamento di nitrurazione causa un notevole aumento della resistenza alla fatica senza indurre un calo della resistenza all'impatto. L'aumento della resistenza a fatica è dovuto allo spostamento della nucleazione della cricca negli strati più interni, tendenzialmente alla fine dello strato di diffusione. Non si osserva un effetto della diversa intensità della nitrurazione fra i due trat-

tamenti superficiali. L'assenza di un effetto negativo sulla resistenza all'impatto è attribuito non solo all'aumento del contenuto di austenite (reverted austenite), ma anche alla ridotta efficacia della nitrurazione alla base dell'intaglio delle barrette Charpy.

### Ringraziamenti

Il Progetto di ricerca è finanziato dal Ministero per lo Sviluppo Economico, progetto n. F/050184/01-02/X32 del "Programma Operativo Nazionale Imprese e Competitività" 2014-2020 FESR – Bando Horizon 2020 PON I&C 2014-2020.

### BIBLIOGRAFIA

- [1] Bai Y, Yang Y, Wang D, Zhang M, I. Influence mechanism of parameters process and mechanical properties evolution mechanism of maraging steel 300 by selective laser melting, *Mater Sci Eng A*. 2017;703:116–123.
- [2] Laleh M, Sadeghi E, Revilla RI, Chao Q, Haghdadi N, Hughes AE, Xu W, De Graeve I, Qian M, Gibson I, Tan MY. Heat treatment for metal additive manufacturing, *Prog Mater Sci*. 2023;133:101051.
- [3] Tewari R, Mazumder S, Batra IS, Dey GK, Banerjee S. Precipitation in 18 wt% Ni maraging steel of grade 350, *Acta Mater*. 2000;48(5):1187–1200.
- [4] Haghdadi N, Laleh M, Moyle M, Primig S. Additive manufacturing of steels: a review of achievements and challenges. *Journal of Materials Science*. 2021;56(1):64–107.
- [5] Zenker R, Spies HJ, Buchwalder A, Sacher G. Combination of high energy beam processing with thermochemical treatment and hard protective coating: state of the art *Int Heat Treat Surf Eng*. 2007;1(4):152–155.
- [6] Avelar-Batista JC, Godoy C, Mancosu RD, Janaina Morais AM. Plasma Nitriding and PAPVD Hard Coating: a Critical Overview of Duplex Coating Processing. *Jornadas Sam/ Conamet/ Simposio Materia*, 2003;06–50:600–603.
- [7] Kempski L, Waechter Dias V, dos Santos GR, Torres RD, Hubler R, da Silva Rocha A. Investigation on Different TiCN Duplex Treatments Applied to Cold Work Tool Steel for Surface Properties Improvement *J Mater Eng Perf*. 2021;30(6):4445–4457.
- [8] He JL, Chen KC, Davison A. Improvements in the understanding and application of duplex coating systems using arc plasma technology. *Surf Coat Technol*. 2005;200(5–6):1464–1471.
- [9] Cajner F, Landek D, Leskov V. Surface Modifications of Maraging Steels Used in the manufacture of moulds and dies. *Mater Technol*. 2010;44(1):85–91.
- [10] Shetty K, Kumar S, Raghothama Rao P. Effect of ion nitriding on the microstructure and properties of Maraging steel (250 Grade). *Surf Coat Technol*. 2009;203(10–11):1530–1536.
- [11] Selg H, Meka SR, Kachel M, Waldenmaier T, Mittemeijer EJ. Nitriding behaviour of maraging steel: Experiments and modelling *J Mater Sci*. 2013;48:4321–4335.
- [12] De Ara JF, Almandoz E, Palacio JF, Fuentes GG, Rodríguez RJ, García JA. Influence of temperature in arc-activated plasma nitriding of maraging steel in solution annealed and aged conditions *Surf Coat Technol*. 2014;258:754–762.
- [13] Verdieri A, Hofer C, Waele SD, Bliznuka V, Primig S, Cotteniera S, Trane MD, Pennings B, Kestens, LAI, Petrov LH, Precipitation in simultaneously nitrided and aged Mo-containing maraging Steel *Mater Charact*. 2017;131:21–30.
- [14] De Ara JF, Almandoz E, Palacio JF, Fuentes GG. Simultaneous ageing and plasma nitriding of grade 300 maraging steel: How working pressure determines the effective nitrogen diffusion into narrow cavities. *Surf Coat Technol*. 2017;317:64–74.
- [15] Hong H, Dong DD, Lin SS, Wang W, Tang CM, Kuang TC, Dai MJ. Improving surface mechanical properties of the selective laser melted 18Ni300 maraging steel via plasma nitriding. *Surf Coat Technol*. 2021;406:126675.
- [16] Simson T, Koch J, Rosenthal J, Kepka M, Zetek M, Zetková I, Wolf G, Tomčík P, Kulhánek J. Mechanical properties of 18Ni-300 maraging steel manufactured by LPBF. *Proc Str Int.*, 2019;17:843–849.
- [17] Kempen K, Yasa E, Thijs L, Kruth JP, Van Humbeeck J. Microstructure and mechanical properties of selective laser melted 18Ni-300 steel. *Phis Proc*. 2011;12(1):255–263.
- [18] Bai Y, Wang D, Yang Y, Wang H. Effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of maraging steel by selective laser melting. *Mater Sci Eng A*. 2019;760:105–117.
- [19] Frank H, Ambos M, Lutze S, Scholz M. Improvement of the properties of additively manufactured steel parts by combination of heat treatment and hard coatings. *IOP Conf Series: Mater Sci Eng*. 2021;1147(1):012001.
- [20] Yasa E, Deckers J, Kruth J, Rombouts M, Luyten J. Charpy impact testing of metallic selective laser melting parts. *Virt Phys Prot*. 2010;5(2):89–98.
- [21] Tan C, Zhou K, Kuang M, Ma W, Kuang T. Microstructural characterization and properties of selective laser melted maraging steel with different build directions. *Sci Techn Adv Mater*. 2018;19(1):746–758.
- [22] Podgornik B, Šinko M, Godec M. Dependence of the wear resistance of additive-manufactured maraging steel on the build direction and heat treatment. *Add Manuf*. 2021;46:102123.
- [23] Crocchio D, De Agostinis M, Fini S, Olmi G, Vranic A, Ciric-Kostic S. Influence of the build orientation on the fatigue strength of EOS maraging steel produced by additive metal machine. *Fatigue Fract Eng Mater Struct*, 2016;39(5):637–647.

- [24] Damon J, Hanemann T, Dietrich S, Graf G, Lang KH, Schulze V. Orientation dependent fatigue performance and mechanisms of selective laser melted maraging steel X3NiCoMoTi18-9-5. *Int J Fatigue*, 2019;127:395–402.
- [25] Solberg K, Hovig EW, Sørby K, Berto F. Directional fatigue behaviour of maraging steel grade 300 produced by laser powder bed fusion. *Int J Fatigue* 2021;149:106229.
- [26] Branco R, Silva J, Martins Ferreira J, Costa JD, Capela C, Berto F, Santos L, Antunes AF. Fatigue behaviour of maraging steel samples produced by SLM under constant and variable amplitude loading, *Proc Struct Int* 2019;22:10–16.
- [27] Meneghetti G, Rigon D, Cozzi D, Waldhauser W, Dabalà E. Influence of build orientation on static and axial fatigue properties of maraging steel specimens produced by additive manufacturing. *Proc Struct Int* 2017;7:149–157.
- [28] Meneghetti G, Rigon D, Gennari C. An analysis of defects influence on axial fatigue strength of maraging steel specimens produced by additive manufacturing. *Int J Fatigue* 2019;118:54–64.
- [29] Elangeswaran C, Gurung K, Koch R, Cutolo R, Van Hooreweder B. Post-treatment selection for tailored fatigue performance of 18Ni300 maraging steel manufactured by laser powder bed fusion. *Fatigue Fract Eng Mater Struct* 2020;43(10)2359–2375.
- [30] Tekin T, Maines L, Naclerio F, Ipek R, Molinari A, Effect of Duplex Surface Treatment on the Impact Properties of Maraging Steel Produced by Laser Powder Bed Fusion. *Powd Metall* doi.org/10.1177/00325899241253271.
- [31] Dobrocky D, Kusmic D, The influence of the nitrated layer depth in the root of V-notch to notch toughness of 30CrMoV9 steel, *Proceedings Metal 2015*, Jun 3rd - 5th 2015, Brno, Czech Republic, <https://www.researchgate.net/publication/281586908>.

**TORNA ALL'INDICE >**