

Acciaio sinterizzato trattato a vapore: caratteristiche e proprietà degli strati ossidati

P. Piccardo, G. Pellati, M. R. Pinasco, E. Angelini, F. Rosalbino, G. F. Bocchini

Nella metallurgia delle polveri le finalità del trattamento a vapore possono essere diverse: dall'aumento della durezza, e conseguentemente della resistenza all'usura da strisciamento, all'aumento della massa volumica, all'impermeabilizzazione ai fluidi tramite occlusione della porosità intercomunicante.

Il risultato tecnologico del trattamento di ossidazione a vapore dipende dai parametri di processo ma anche dalla natura e dalle caratteristiche del materiale trattato, in particolare dalla sua composizione e massa volumica. La ricerca qui presentata è volta alla caratterizzazione chimica, fisica, morfologica e strutturale dello strato ossidato ottenuto trattando a vapore, in condizioni industriali, un acciaio ferritico sinterizzato con aggiunta di MnS. Tra le diverse tecniche di indagine utilizzate particolare importanza ha avuto la microspettroscopia Raman di cui si è riscontrata l'efficacia per questa particolare applicazione. Lo strato ossidato sviluppatosi a seguito del trattamento di vaporizzazione, sia sulla superficie esterna sia all'interno delle porosità di tutto il componente, è risultato costituito prevalentemente da magnetite. Lo strato superficiale, nella sua parte più esterna, è costituito da ematite mescolata a porzioni variabili di magnetite. Negli strati ossidati interni alle porosità si è identificata la presenza di solfuro di ferro circondato da aree di magnetite contenenti piccole percentuali di zolfo e manganese. I risultati esposti in questo lavoro costituiscono un punto di partenza per la valutazione degli effetti del trattamento a vapore sulla resistenza alla corrosione.

Parole chiave: acciaio, trattamento a vapore, metallurgia delle polveri, caratterizzazione materiali, microspettroscopia Raman

INTRODUZIONE

L'uso del trattamento a vapore per migliorare alcune delle caratteristiche di ferro e acciai sinterizzati è noto ed è ampiamente applicato fin dagli anni '50 [1-6]. Nel corso dei decenni il processo è evoluto fino a divenire pratica corrente ed essere applicato a numerose tipologie di componenti. Gli effetti positivi di maggior rilievo sono: l'aumento di durezza, di massa volumica, di resistenza all'usura per strisciamento, l'impermeabilizzazione del materiale (grazie alla completa occlusione della porosità intercomunicante), l'aspetto gradevole (che in alcuni casi è ottimizzato con successive immersioni in olio [6]). L'insieme di caratteristiche positive che si ottengono a seguito del trattamento è correlato alla formazione di uno strato ben aderente e compatto di ossido di ferro Fe_3O_4 (ovvero $Fe^{3+}_2Fe^{2+}O_4$, tipo magnetite). In aggiunta agli effetti positivi sopraelencati si suppone che il trattamento a vapore apporti anche una certa resistenza alla corrosione, come osservato negli acciai compatti [7]. Ciononostante, a fronte dei numerosi studi volti a comprendere e caratterizzare la cinetica di formazione e crescita degli ossidi su particolari ferrosi prodotti tramite metallurgia delle polveri, al fine di poter ottimizzare i parametri di trattamento industriali, rari sono i lavori consacrati alla valutazione della reale resistenza alla corrosione dei materiali sinterizzati derivante dal trattamento a vapore [8-12].

Lo studio presentato in questo articolo è parte integrante di una più ampia ricerca volta a esaminare e misurare la reale efficacia del trattamento a vapore nel migliorare la resistenza alla corrosione degli acciai sinterizzati. In particolare, verranno qui riportati i risultati relativi alla valutazione delle variazioni delle caratteristiche del substrato ed alla caratterizzazione degli strati di ossido formati.

Le caratteristiche prese in esame per il componente sinterizzato prima e dopo l'applicazione del trattamento sono: massa volumica, durezza apparente, durezza reale, porosità (volume percentuale, rotondità, area), spessore degli strati di ossido esterni ed interni al pezzo.

Per la caratterizzazione degli ossidi e delle fasi inorganiche presenti, a supporto delle classiche metodologie d'indagine, si è scelto di utilizzare la microspettroscopia Raman, una moderna tecnica di analisi superficiale che unisce l'elevata risoluzione spaziale (il diametro del laser utilizzato è di circa 1,5 μm) alla facilità di utilizzo. In effetti il campione utilizzato per questo tipo di indagine spettroscopica è lo stesso provino metallografico utilizzato per la caratterizzazione in microscopia ottica ed elettronica ed è dunque possibile accoppiare facilmente l'identificazione di una fase o di un prodotto con la sua composizione elementare ed il suo aspetto morfologico. Rispetto ad altre tecniche di superficie, come ad esempio la diffrattometria a raggi X, la microspettroscopia Raman risulta particolarmente sensibile, data la sua efficacia anche per quantità di materiale prossime alla concentrazione in tracce e spessori nell'ordine delle centinaia di nanometri, e fornisce informazioni anche per fasi non ben cristallizzate o amorfe (aiutando a valutare il grado di cristallinità, là ove richiesto) [13, 14]. L'uso della spettroscopia Raman nell'identificazione dei prodotti di ossidazione del ferro è attestato fin dalla fine degli anni ottanta [15] con interessanti sviluppi che ne hanno incrementato l'efficacia e la versatilità [16, 17], rendendo questa tecnica di indagine partico-

P. Piccardo, G. Pellati, M. R. Pinasco
DCCI - Università di Genova, Genova

E. Angelini, F. Rosalbino
DICIH - Politecnico di Torino, Torino

G. F. Bocchini
P/M Consultant, Rapallo (GE)

Memoria presentata al 30° Convegno nazionale AIM, Vicenza 17-19 novembre 2004

Codice	Materie	Sinterizzazione T / t	Tratt. a vapore T / t
TQ	Fe powder + graphite powder (0.3%) + MnS (0.5%)	1120°C / 1500 s	
TV	Fe powder + graphite powder (0.3%) + MnS (0.5%)	1120°C / 1500 s	550°C / 9000 s

Tabella 1 – Parametri di produzione dei manufatti studiati.

Table 1 – Production parameters of the studied components

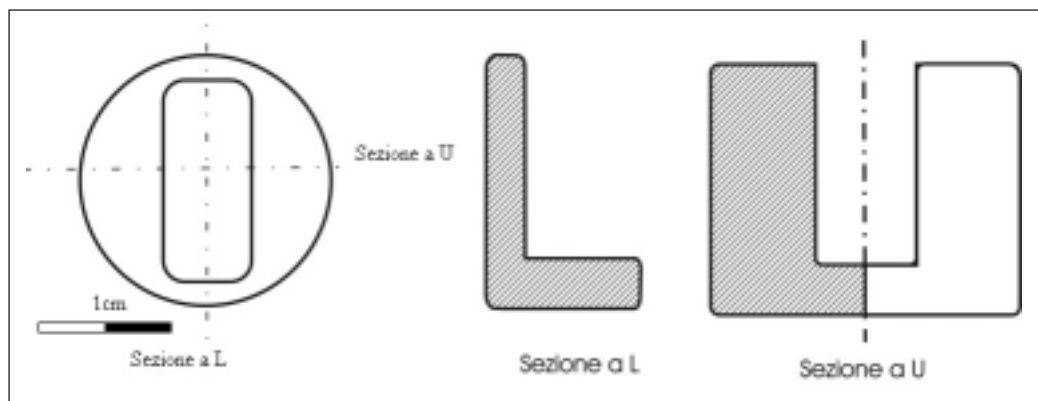


Fig. 1 – Disegno schematico della testa di pistone e delle sezioni studiate metallograficamente.

Fig. 1 – Sketch of the piston head and of the metallographically studied cross sections.

Campione	<HV5>	Peso <g>	Densità <g/cm ³ >
TQ	97	41.9	6.5
TV	174	43.6	6.71

Tabella 2 – Caratterizzazione macroscopica delle teste di pistone nello stato in cui sono state ricevute.

Table 2 – Macro characterisation of as received piston heads.

larmente promettente nella caratterizzazione dei componenti ferrosi sinterizzati trattati a vapore.

Raccogliere dati sugli strati ossidati è, inoltre, un passaggio indispensabile per affrontare lo studio della resistenza alla corrosione su particolari trattati a vapore e quantificare le variazioni apportate dall'attacco corrosivo.

MATERIALI E METODI

La ricerca è stata svolta su pistoni per compressori frigoriferi prodotti tramite metallurgia delle polveri e trattati a vapore. Al fine di garantire la coerenza dei campioni con i parametri di manifattura industriale, i componenti sono stati prelevati direttamente da un lotto di produzione, sia precedentemente sia successivamente all'applicazione del trattamento a vapore. In tabella 1 sono riportati i dati relativi ai parametri di produzione.

La miscela base è costituita da polveri di ferro atomizzate e grafite (0,3%) a cui si sono aggiunti una piccola percentuale di solfuro di manganese, al fine di migliorare la lavorabilità all'utensile del materiale ottenuto, e del lubrificante di pressatura, per circa lo 0,75% della massa.

In figura 1 è riportato un disegno schematico del componente studiato e delle sezioni utilizzate per la caratterizzazione. I campioni tal quali (TQ), ovvero nello stato direttamente precedente al trattamento a vapore, e trattati a vapore (TV) sono stati sottoposti, nello stato in cui sono stati ricevuti, ad una serie di caratterizzazioni superficiali:

- durezza media apparente, utilizzando durometro con penetratore Vickers e carico 5 kg ed acquisendo 30 misure per ciascun valore medio;
- peso, con bilancia analitica precisa alla seconda cifra decimale;
- dimensioni, con un micrometro centesimale;
- composizione elementare, tramite una microsonda EDXS connessa ad un microscopio elettronico a scansione;
- diffrazione di raggi X.

Grazie alle misure di dimensione e di peso si è valutata la

massa volumica prima e dopo il trattamento a vapore.

Successivamente si è proceduto al prelievo di campioni da sottoporre a preparazione metallografica al fine di mostrare due sezioni trasversali (definite a L ed a U, cfr. figura 1) da caratterizzare tramite microscopia ottica (LOM) ed elettronica (SEM).

L'analisi della porosità è stata effettuata per via informatica tramite il software di analisi d'immagine QWIN 550, Leica, lungo profili orizzontali a diverse quote rispetto allo sviluppo geometrico delle sezioni trasversali.

La durezza della matrice metallica e degli strati ossidati è stata valutata grazie ad un microdurometro con penetratore Vickers e carico 0,05 kg.

Infine, gli strati di ossido e le fasi non metalliche presenti prima e dopo il trattamento a vapore sono state caratterizzate tramite un microspettrometro Raman Jobin – Yvon Infinity, equipaggiato con un laser di lunghezza d'onda 532 nm (potenza compresa tra 12 e 5 µW e risoluzione laterale <2 µm) ed il software di elaborazione degli spettri Dilor Lab-Spec 4.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Caratterizzazione superficiale dei campioni

In tabella 2 sono riportate le principali misure acquisite durante la caratterizzazione macroscopiche.

Dalle misure di peso e di volume si ottiene che la massa volumica dei componenti sinterizzati prima del trattamento a vapore è compresa tra 6,4 e 6,5 g/cm³. Questo risultato, coerente con quanto noto in letteratura per i componenti da sottoporre ad un successivo trattamento superficiale per ossidazione a vapore [9], è confermato dall'aspetto superficiale di TQ e TV. Il materiale di base, osservato nei suoi dettagli al SEM, presenta infatti un'elevata percentuale di porosità affioranti di dimensioni anche importanti e particolarmente profonde mentre nel pezzo trattato a vapore risulta evidente la formazione di uno strato superficiale che ha ridotto, senza peraltro chiudere completamente, la porosità affiorante in

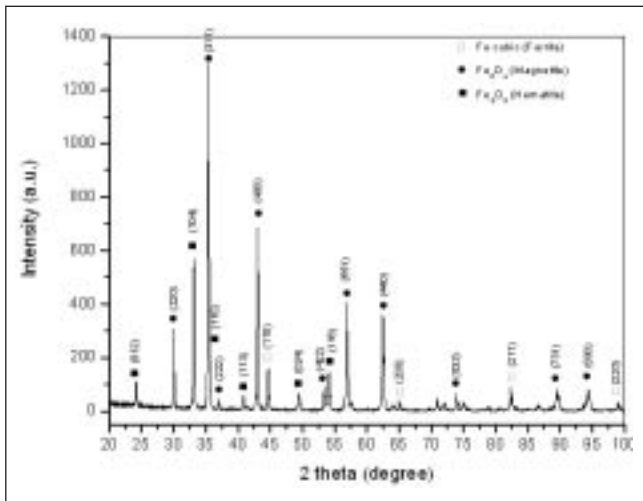


Fig. 2 – Diffratogramma acquisito sulla superficie del campione TV.

Fig. 2 – Diffraction pattern from the surface of TV piston head.

Campione	O (wt%)	Mn (wt%)	S (wt%)	Fe (wt%)
TQ	/	>1	<1	98 - 99
TV	30 - 38	0-0.5	n.d.	62 - 70

Tabella 3 – Analisi elementare EDXS della superficie dei campioni nello stato in cui sono stati ricevuti. I valori sono corrispondono alla media calcolata su 5 misure.

Table 3 – Elemental analyses EDXS on the surface of the as received components. Reported values are the average calculated on 5 measurements.

superficie. L'osservazioni al SEM mostra, inoltre, che la superficie è caratterizzata da una diffusa microporosità non uniformemente distribuita.

Nel pezzo TQ la superficie risulta composta esclusivamente da ferro. L'analisi elementare della superficie del TV ha confermato la presenza di Fe e O con rarissime e localizzate tracce di Mn spesso al limite della sensibilità dello strumento di analisi [18].

L'analisi diffrattometrica della superficie del materiale trattato a vapore (fig. 2) ha confermato la presenza di ossidi di ferro (ematite, Fe₂O₃, e magnetite, Fe₃O₄) e di ferrite, quest'ultima dovuta al contributo della matrice sottostante. L'ossido presente in maggior quantità è la magnetite ovvero il composto che, secondo la letteratura [5, 6], ha le qualità di aderenza, compattezza e adesione che conferiscono al substrato il previsto miglioramento tribologico. L'ematite risulta presente nonostante il processo di trattamento a vapore tenda ad escluderne la formazione. In effetti la presenza di ematite è di per sé un fatto indesiderato poiché la sua natura porosa e la sua ridotta compattezza comportano un abbassamento delle caratteristiche dello strato di ossidi [6]. La durezza apparente del materiale TQ è coerente con l'utilizzo di una polvere di ferro non legato, a basso tenore di carbonio e con la densità valutata sperimentalmente. Il trattamento a vapore, oltre a produrre una patina superficiale di colore nero e di aspetto liscio e uniforme ad occhio nudo, porta ad un aumento della durezza pari al 79% e ad un incremento della massa volumica.

A causa del carico scelto per acquisire le misure di durezza sulla superficie dei campioni, il valore medio misurato sul fondello del pezzo TV corrisponde al contributo della patina di ossido superficiale unitamente alla matrice metallica sottostante. Un valore più preciso della durezza dello strato di ossidi è stato misurato con i rilievi di microdurezza.

Caratterizzazione delle sezioni trasversali

La sezione trasversale del materiale tal quale non attaccato è caratterizzata dalla presenza di numerose particelle non metalliche all'interno delle porosità. Queste particelle all'analisi elementare risultano essere composte da S e Mn in rapporto atomico 1:1. Lo spettro Raman (fig. 3), acquisito su di una particella di taglia sufficiente, ne ha confermato la natura come solfuro di Mn^{II}, grazie all'identificazione dei principali picchi (277 cm⁻¹ e 622 cm⁻¹ [19]), associato a piccole porzioni di ematite. Risulta, quindi, confermato che in fase di sinterizzazione i parametri di atmosfera e temperatura del forno non apportano particolari variazioni al solfuro che rimane intatto. La matrice metallica dei grani circostanti non presenta alcun arricchimento per diffusione di S o Mn. Ciononostante una minima alterazione del ferro che si interfaccia con il solfuro sembra essere suggerita dalla presenza dei picchi caratteristici dell'ematite negli spettri Raman acquisiti sui noduli

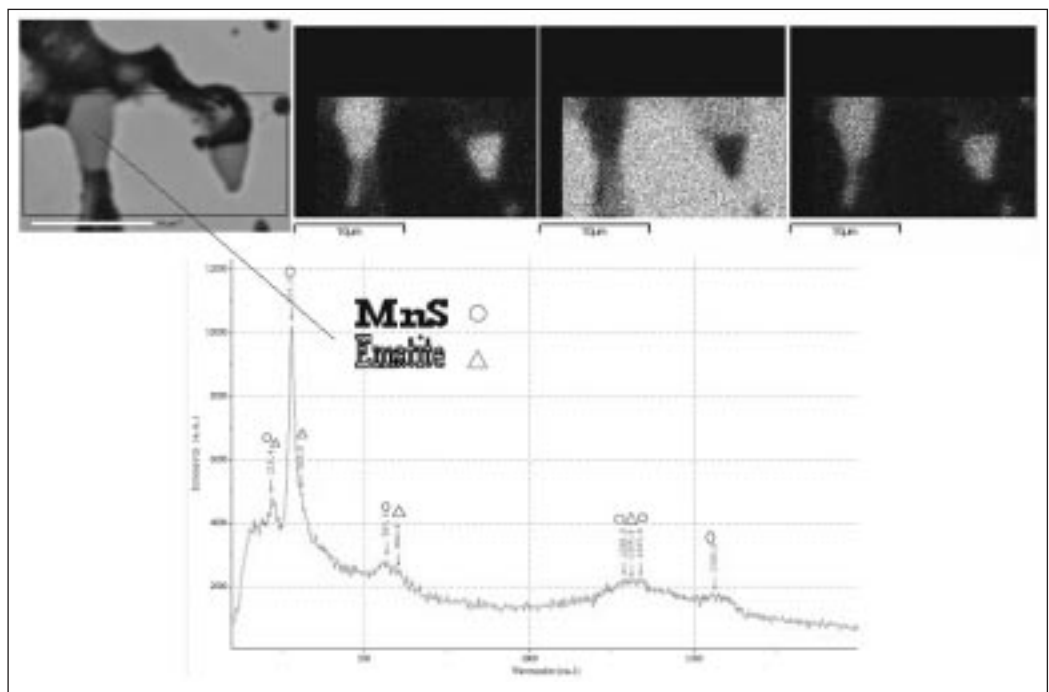


Fig. 3 – Caratterizzazione tramite mappa a raggi X del SEM e microspettroscopia Raman delle inclusioni interne alle porosità della sezione trasversale del materiale TQ.

Fig. 3 – Characterisation by SEM X-Ray mapping and Raman microspectroscopy of the inclusions found inside the porosity of the TQ cross sections.

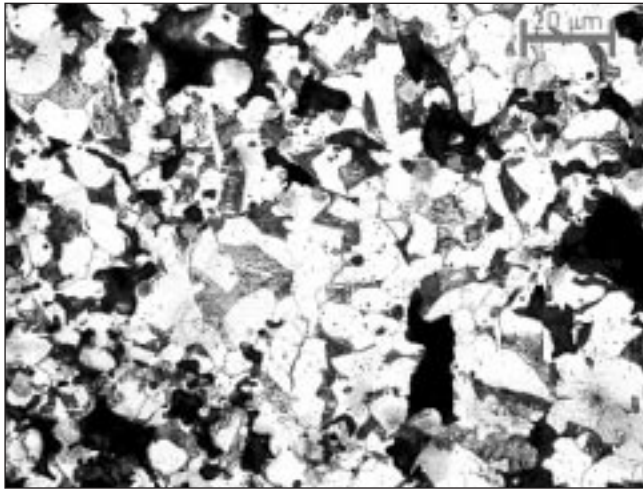


Fig. 4 – LOM, microstruttura ferrito-perlitica del materiale TQ dopo attacco con Nital 1.

Fig. 4 – LOM, TQ cross section, microstructure composed by ferrite and pearlite, after Nital 1 etching.

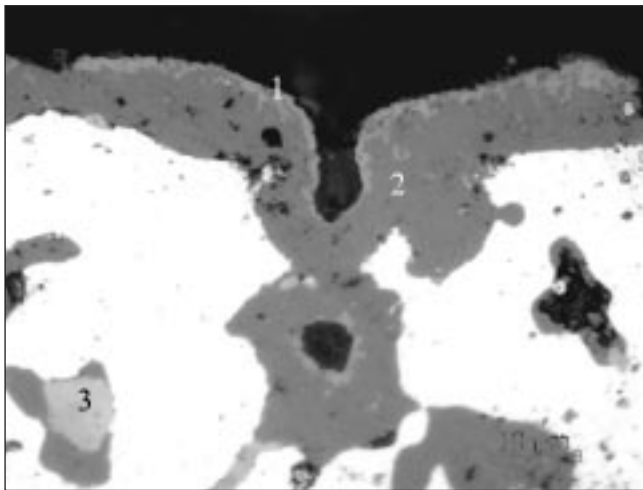


Fig. 5 – LOM senza attacco, sezione trasversale. I numeri corrispondono all'immagine relativa di Fig. 6 e alle analisi riportate in tabella 4.

Fig. 5 – LOM, cross section as polished. Numbers correspond to the relative SEM BSE picture of Fig. 6 and to the analyses reported in table 4.

EDX Spectrum	Fe (at.%)	O (at.%)	Mn (at.%)
1	38 – 41	59 - 61	tr.
2	34 – 36	63 - 65	1 – 3
3	34	59	7

Tabella 4 – Intervalli di analisi medi in aree corrispondenti ai punti riportati nelle figure 5 e 6.

Table 4 – Average range of composition acquired on zones corresponding to those marked in figures 5 and 6.

di solfuro. Quest'ultime formazioni data la buona risoluzione laterale della microspettroscopia Raman, potrebbero essere dovute alla parziale alterazione della matrice ferrosa che circonda la particella, con infiltrazione dell'ossido di ferro nella matrice del solfuro. È nota, in effetti, una certa sensibilizzazione del ferro al processo di ossidazione nell'interfaccia tra la matrice metallica e i noduli di solfuro [20].

In figura 5 si riporta, a titolo di esempio, una micrografia relativa alla sezione trasversale del campione TV in prossimità

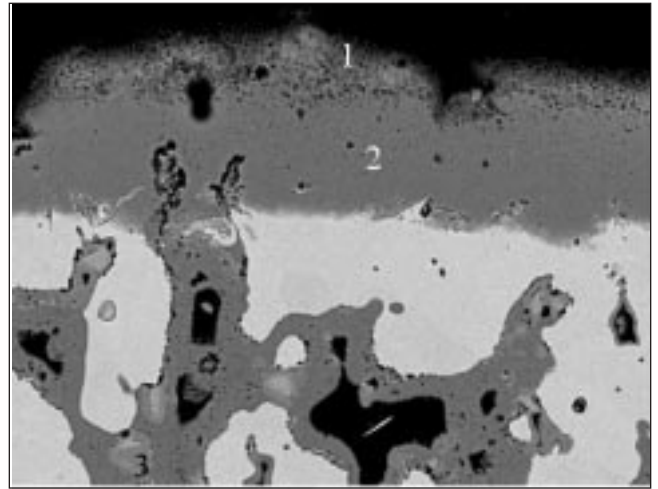


Fig. 6 – SEM BSE, sezione trasversale. I numeri corrispondono alle analisi riportate in tabella 4.

Fig. 6 – SEM BSE, cross section without etching. The numbers correspond to the analyses reported in table 4.

di un bordo esterno. Appare evidente che l'applicazione del trattamento a vapore ha portato alla formazione di un compatto strato di ossido che ricopre completamente la superficie esterna del componente e che penetra internamente lungo le pareti dei pori. La patina di ossidi esterni, benché compatta e distribuita su tutta la superficie, ha uno spessore irregolare (in media 4 μm) e compreso tra 2 e 6 μm, coerentemente con le indicazioni riportate in letteratura [5, 6]. Dato l'esiguo spessore di questo strato e per poter svolgere adeguatamente le successive indagini di caratterizzazione e microanalisi EDXS, si è inglobato un campione in modo che la superficie fosse inclinata rispetto al piano di pulitura metallografica, ovvero di osservazione, ottenendo spessori relativi minimi pari a 10 μm e quindi sufficienti per una corretta indagine. La micrografia di figura 5 documenta, in effetti, questa tipologia di campione ed ha lo scopo di evidenziare la presenza di uno strato di colore grigio chiaro sulla superficie più esterna della patina di ossido che ricopre il componente.

Questo strato, se osservato in maggior dettaglio, al SEM (fig. 6) rivela la sua natura microporosa e, all'analisi elementare, risulta composto da Fe e O, esclusivamente (tab. 4). L'interfaccia tra lo strato di ossido e il substrato metallico risulta uniforme, compatta e ben aderente. L'analisi elementare (tab. 4) mostra una variazione del tenore di ossigeno coerente con le indicazioni ricavate dalla diffrattometria a raggi X di figura 2, in cui si rileva la presenza di ematite e magnetite.

La microspettroscopia Raman è risultata, per questo approfondimento, particolarmente utile, poiché ha permesso di identificare esattamente l'ossido di colore grigio chiaro come ematite, e più esattamente α-Fe₂O₃, come indicato dai suoi picchi caratteristici [13], nonostante l'esiguo spessore e il fatto che sia intimamente mescolato con piccole porzioni di magnetite. La microporosità diffusamente presente su tutta la parte di strato composto da ematite è, quindi, direttamente correlabile al composto stesso poiché, come sopra discusso, è questa una delle peculiarità dell'ossido di Fe^{III} [16].

La restante parte di ossido di colore grigio scuro, che compone lo strato esterno e copre oltre il 90% dello spessore, è identificata, grazie alla spettroscopia Raman, come magnetite (fig. 8).

I parametri industriali di trattamento a vapore sono impostati in modo da ottenere la formazione della sola magnetite, per le già discusse scarse qualità dell'ematite. Il sottile e disomogeneo strato di ematite superficiale potrebbe quindi essere interpretato come il risultato di alterazioni dei parametri

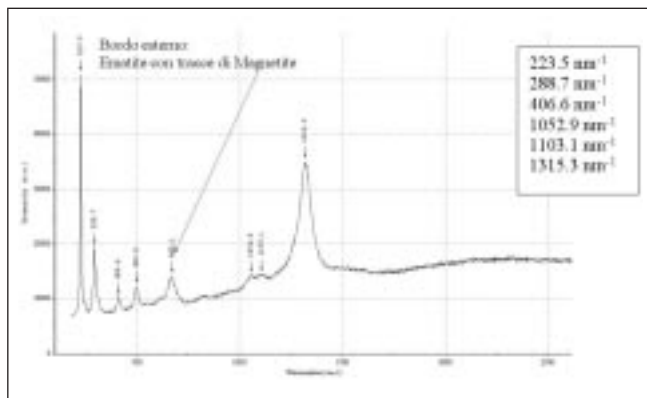


Fig. 7 – Spettro Raman acquisito sul punto 1 di Fig. 5 e 6.

Fig. 7 – Spectrum Raman acquired on spot 1 on Figs 5 and 6.

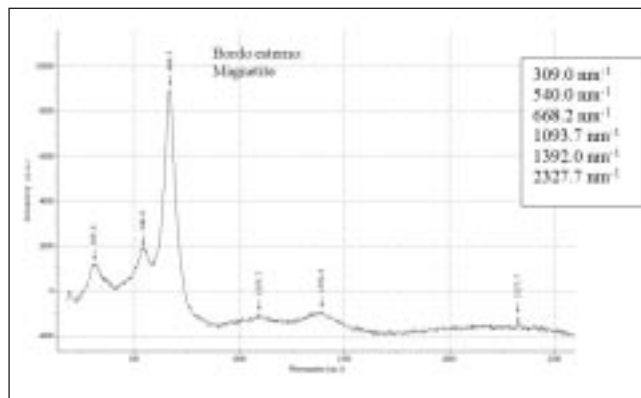


Fig. 8 – Spettro Raman acquisito sul punto 2 di Fig. 5 e 6.

Fig. 8 – Spectrum Raman acquired on spot 2 on Figs 5 and 6.

di trattamento (rapporto H_2O/H_2 troppo elevato) che ne hanno favorito la formazione. La presenza di ematite, di per sé considerata negativa come conseguenza del trattamento a vapore [6], a concentrazione prevalente in superficie, potrebbe peggiorare il comportamento tribologico del pezzo in esercizio.

Misure di microdurezza

La microdurezza della matrice metallica del materiale tal quale è compresa nell'intervallo 120 - 150 $HV_{0,05}$; risultato coerente con quanto evidenziato dopo l'attacco metallografico che ha rivelato la microstruttura ferritico-perlitica del materiale metallico (fig. 4).

La durezza degli ossidi presenti nello strato più esterno (488 $HV_{0,05}$) è stata misurata solo per la parte di magnetite, poiché l'ematite era troppo esigua.

La matrice metallica risulta di durezza compresa tra 165 e 230 $HV_{0,05}$, dimostrando un aumento non trascurabile rispetto alla matrice di partenza. Un tale aumento di durezza è giustificato dal rafforzamento della matrice dovuto al supporto degli ossidi formati all'interno della porosità [9].

Analisi della porosità

La porosità media del pezzo sinterizzato, misurata tramite analisi d'immagine computerizzata, è pari al 18% del volume, coerentemente con il valore stimato per via macroscopica. La distribuzione della porosità lungo il profilo del campione mostra valori più elevati lungo le pareti del pistone (con punte del 20%) mentre la testa del pistone risulta più densa, con un minimo di 16% di porosità. Il valore medio indicato è stato calcolato tenendo conto del peso statistico di ciascuna parte del campione. La porosità osservata ha, mediamente, una modesta rotondità ($R = p^2/4\pi A$, dove p è il perimetro di un poro ed A la sua area) compresa tra 1,8 e 2; questo intervallo è uniformemente valido per tutti i campi presi in esame, a prescindere dalla posizione rispetto al profilo del pistone e, quindi, a prescindere dal grado di porosità locale.

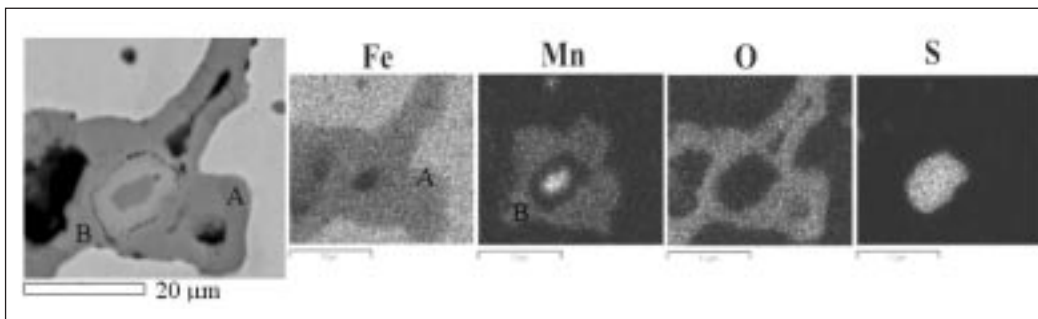
L'osservazione dell'intera sezione trasversale del campione

sottoposto a trattamento a vapore ha evidenziato che la penetrazione di ossigeno lungo le porosità interconnesse ha interessato l'intero volume del componente portando, così, alla formazione di un compatto strato di ossido sulla superficie delle porosità interna anche nelle parti più a cuore delle sezioni di maggior spessore. La porosità residua risulta così ridotta al 3,4 % del volume. La quantità di ossido formatasi internamente ai pori corrisponde al 25,7 % del volume. I noduli di solfuro di manganese presenti nelle porosità del materiale tal quale sono, ora, completamente inglobati nello strato di ossido. Risulta evidente, soprattutto in microscopia elettronica BSE (fig. 6), che la matrice di ossido all'interfaccia con i noduli di solfuro e nelle immediate vicinanze assume un colore diverso, più chiaro rispetto a quello dell'ossido formatosi in pori privi di particelle. Per semplicità la percentuale di ossido sopra indicata comprende anche il contributo di queste fasi che, in media, corrispondono a circa 8,3% del volume.

È importante segnalare che nell'intera sezione del campione TV l'aspetto delle particelle incluse nello strato corrosivo varia da punto a punto passando da quelle ben delineate a quelle caratterizzate, come in figura 9, da un'area di colore diverso. L'analisi EDXS ha permesso di identificare la composizione elementare di queste parti: l'ossido grigio scuro, lontano dalle particelle, contiene solo Fe e O; le aree di ossido circostanti ai noduli di solfuro contengono tenori non trascurabili di Mn, fino a un massimo di 8 wt.%; le particelle di colore uniforme contengono Fe e S e piccole quantità di Mn (< 2 wt. %); quelle di colore diverso, dal bordo al cuore, contengono prevalentemente Fe e S nella parte esterna (più chiara in BSE) ed esclusivamente Mn e S al cuore della particella (tab. 4). In figura 10 sono riportate le mappe di distribuzione degli elementi per una particella parzialmente trasformata: risulta evidente che una porzione di manganese si è allontanata dalla parte più esterna del solfuro, infiltrandosi nell'ossido circostante, e che il ferro, già presente nell'ossido, è penetrato anche nella porzione di solfuro impoverita di manganese. Come già sottolineato, il centro del solfuro contiene solo Mn. Lo zolfo non sembra aver diffuso o inte-

Fig. 9 – Mappa di distribuzione degli elementi relativamente ad un'inclusione di solfuro in corso di trasformazione inglobata nello strato di ossido sviluppatosi all'interno dei pori.

Fig. 9 – X-Ray map of the elements for a porosity where the original sulphide inclusion is enrobed by the oxides layer.



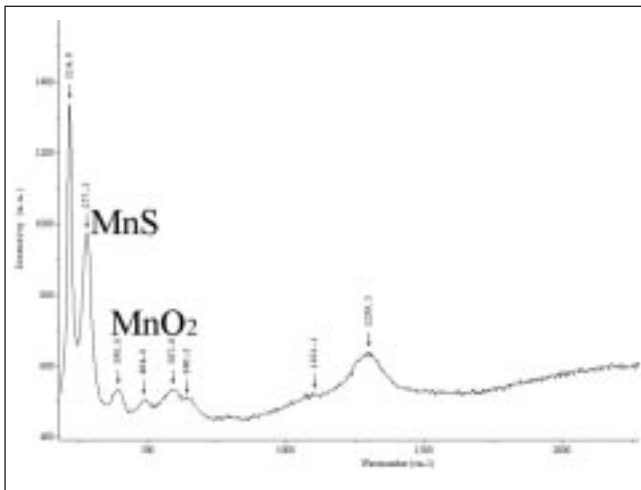


Fig. 10 – Spettro Raman acquisito in una inclusione inglobata nello strato di ossidi interno alle porosità. Oltre all'ematite ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$), sono evidenti i picchi corrispondenti a MnO_2 e MnS .

Fig. 10 – Raman Spectrum acquired on an inclusion enrobed in the oxide scale inside the porosity. Beside the $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, the presence of MnO_2 and MnS is well highlighted.

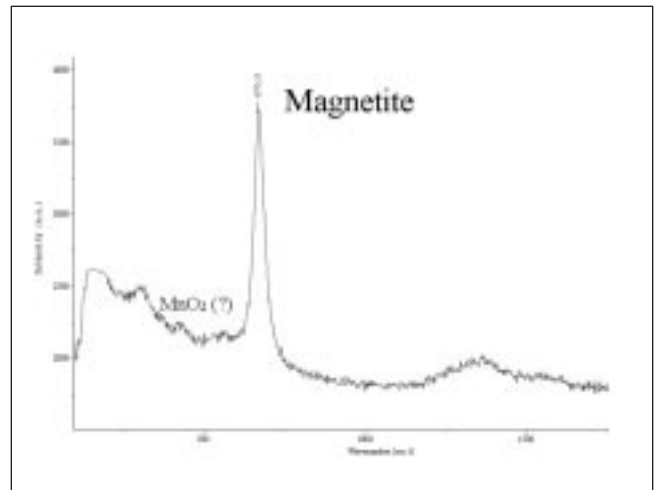


Fig. 11 – Spettro Raman acquisito in corrispondenza del punto B di Fig. 9. Il picco principale corrisponde alla Magnetite. L'eventuale segnale di MnO_2 è coperto dall'elevato rumore di fondo.

Fig. 11 – Raman spectrum on the spot B of Fig. 9. The main peak corresponds to Magnetite. The possible peaks of MnO_2 are covered by the high noise background.

ragito con la matrice di ossido che circonda la particella. L'ossigeno resta distribuito attorno e non penetra nei confini originari del solfuro. Si tratta quindi di una situazione intermedia, rispetto a quanto riportato in figura 6 (punto 3), che mostra uno stadio intermedio del processo di alterazione del solfuro di manganese a causa del trattamento a vapore.

L'applicazione della microspettroscopia Raman ha permesso di identificare molti dei composti che costituiscono lo strato ossidato interno ai pori. L'area di colore grigio scuro, che all'analisi contiene solo ossigeno e ferro, corrisponde a magnetite; lo spettro risultante non è molto diverso da quello riportato in figura 8. I solfuri in uno stadio intermedio di trasformazione si trovano in uno stato molecolare in evoluzione e poco definito che porta alla formazione di spettri Raman con un elevato rumore di fondo, che copre quasi completamente il debole segnale. Questi spettri risultano, quindi, di complessa interpretazione ed inutilizzabili. Sono, invece, particolarmente interessanti gli spettri acquisiti nelle particelle e nelle porzioni di ossido di colore grigio più chiaro rispetto alle aree composte esclusivamente da magnetite.

In figura 10 si ha lo spettro Raman relativo ad una particella inglobata nell'ossido. I picchi più importanti e meglio definiti permettono di identificare la presenza del solfuro di Mn^{II} e dell' α -ematite. Nella zona compresa tra 390 e 640 cm^{-1} , sono chiaramente visibili i tipici picchi dell'ossido di Mn^{IV} [21]. Non si ha, in questo caso, nessun picco che riveli la presenza di magnetite. L'eventuale presenza di solfuro di ferro non è stata rilevata, probabilmente per il fatto che la reazione di formazione è incompleta ed il legame con lo zolfo non ancora è tale da generare vibrazioni fononiche evidenti.

Lo spettro Raman acquisito sull'ossido di colore grigio chiaro (fig. 11) presenta un evidente e ben definito picco a 670 cm^{-1} , relativo alla magnetite, ed una serie di picchi di scarsa intensità confusi con il rumore di fondo, per numeri d'onda inferiori. Questa serie di picchi potrebbe essere attribuita, con alcune riserve, al contributo di piccole quantità di ossido di Mn^{IV} .

La buona qualità del picco della magnetite dell'ossido nonostante la presenza di Mn riscontrata tramite microanalisi EDXS (tab 4) suggerisce che l'ossido di ferro abbia una stechiometria corretta e che, allo stesso tempo, il manganese sia presente sotto forma di un composto a parte (probabilmente un ossido). In letteratura [17], infatti, è chiaramente

spiegato che l'effettiva stechiometria del composto e l'eventuale presenza di elementi estranei possono intervenire nelle vibrazioni fononiche che generano lo spettro alterandolo in maniera più o meno efficace. La corrispondenza osservata tra lo spettro acquisito ed una serie di spettri di riferimento pubblicati in bibliografia [15, 16] è quindi un indice significativo della qualità della magnetite formatasi.

Discussione sull'utilità della microspettroscopia Raman

La microspettroscopia Raman si è confermata uno strumento di analisi superficiale particolarmente utile nella caratterizzazione dei particolari sinterizzati trattati a vapore. Tra i suoi principali pregi è da enfatizzare il fatto di poter caratterizzare aree di taglia anche molto ridotta, direttamente visibili nelle sezioni metallografiche, con un'elevata risoluzione laterale. La particolare praticità, infatti, di poter utilizzare gli stessi provini preparati per la documentazione tramite le comuni tecniche di microscopia (ottica ed elettronica a scansione) rende possibile lo studio in dettaglio di un'identica area di analisi, conducendo ad un lavoro sinergico di più metodologie d'indagine particolarmente facile e fruttuoso.

I limiti di questa tecnica d'indagine spettroscopica, riscontrati nel corso della ricerca, corrispondono essenzialmente ai tentativi di studiare composti in via di formazione, e quindi dalla stechiometria non ben definita, ed alla difficoltà nel reperire gli spettri di riferimento. A questo proposito è interessante notare che la comunità scientifica degli spettroscopisti ha messo a disposizione un'ampia banca dati di spettri accessibile via rete (Raman Spectra Database of Minerals and Inorganic Materials, www.aist.go.jp). Risulta, però, evidente che una tale risorsa acquisisce importanza solo in assenza di più precisi riferimenti bibliografici.

CONCLUSIONI

I parametri di trattamento a vapore utilizzati su componenti in acciaio sinterizzato hanno portato alle seguenti variazioni:

- formazione di uno strato di magnetite superficiale compatta e chiusura quasi completa delle porosità interconnesse, con conseguente aumento della massa volumica ed impermeabilizzazione;
- aumento della durezza apparente sia grazie al contributo

dell'ossido superficiale sia per l'effetto di rafforzamento della matrice dell'ossido sviluppatosi internamente lungo le pareti delle porosità.

Lo strato di ossido è composto da magnetite compatta e densa e, solo superficialmente, da aree di ematite porosa.

Gli strati di ossido all'interno della porosità interconnessa si sono sviluppati fino a pressoché totale chiusura della porosità, lasciando solo una minima porosità residua completamente circondata da uno strato di ossido.

Lo strato di ossido formatosi nelle porosità è prevalentemente composto da magnetite, come per la superficie, ma al suo interno, nelle zone in cui si trovavano le particelle di solfuro di manganese, volontariamente aggiunto alla miscela di polveri, si ha la parziale o totale trasformazione del solfuro con il passaggio di Mn nella magnetite (probabilmente sotto forma di ossido) e la sostituzione dello stesso all'interno del solfuro con ioni Fe. L'ossigeno resta circoscritto attorno all'area del solfuro, così come lo zolfo non sembra diffondere nella matrice di ossido che lo circonda.

Il solfuro di manganese risulta quindi resistente al processo di sinterizzazione, senza provocare particolari diffusioni di Mn o S nella matrice metallica, ma non è stabile al processo di trattamento a vapore.

Questo risultato impone delle valutazioni più approfondite nella definizione dei cicli di produzione di particolari che richiedano poi il trattamento a vapore.

La microspettroscopia Raman si è rivelata uno strumento di indagine particolarmente efficace grazie alla sua versatilità, alla buona risoluzione laterale ed alla possibilità di identificare composti non metallici anche in piccole percentuali o localizzati in aree di taglia micrometrica. La sua applicazione è quindi di sicuro interesse, soprattutto se utilizzata sinergicamente con le classiche tecniche d'indagine in microscopia ottica ed elettronica.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia la ditta Metalsinter (Sovico, Mi) per aver fornito il materiale da sottoporre allo studio.

Gli autori rivolgono, inoltre, un caloroso ringraziamento al Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (Parigi), per aver reso disponibile il microspettrometro Raman e, il Laboratoire Pierre Sue del Commissariat pour l'Energie Atomique (Saclay, Francia) per il prezioso supporto nel rendere disponibile la propria banca dati.

BIBLIOGRAFIA

1. F.V.Lenel, Steam treatment of Porous Iron, Powder Metallurgy Journal, Wulff ed., Cleveland (USA), 1942, p. 512.
2. R. Kieffer, W. Hotop, Sintereisen und Sinterstahl, Springer Verlag, Wien (A), 1948.
3. M. Ju. Balaschin, Pulvermetallurgie, Veb Wilhelm Knapp Verlag, Halle (Saale), 1954
4. Höganäs AB, Höganäs Iron Powder Handbook, Höganäs (SU), 1957 - 1962.
5. E.F. Bisson, R.L. Johnson, M.A. Swibert, Steam treatment of sinters parts, Proceedings of the World Conference on Powder Metallurgy, vol. 2, 2002, pp. 488-496.

6. M. Campos, J.M. Torralba, Surface assessment in low alloyed Cr-Mo sintered steels after heat and thermochemical treatment, Surface and Coatings Technology 182 (2004) 351-362
7. J. Rezek, I.E. Klein, J. Yahalom, Structure and corrosion resistance of oxides grown on maraging steel in steam at elevated temperatures, Applied Surface Science 108 (1997), pp. 159-165
8. P.Franklin, B.L. Davies, The effects of Steam Oxidation on Porosity of Sintered Iron, Powder Metallurgy, 4, 1979, pp. 187 - 192
9. G.F. Bocchini, Steam treatment of Ferrous P/M Parts, PM World Conference, 1992, June 21 -26, MPIF, San Francisco (USA).
10. A. Gallo, V. Sergi, Cinetica dell'ossidazione a vapore di materiali porosi a base ferro, 22 Convegno Nazionale AIM, Innovazione per la qualità, Bologna, 17 - 19 Maggio 1988.
11. L. Fedrizzi, A. Molinari, Influenza dell'aggiunta di rame in sinterizzati ferrosi e sulle proprietà dello strato di ossido ottenuto per vaporizzazione, La Metallurgia Italiana, 12, 1985, pp. 849 - 854.
12. A. Molinari, L. Fedrizzi, A. Tizziani, S. De Bortoli, P.L. Bonora, Sinterizzati ferrosi ossidati a vapore, XXI Congresso Nazionale AIM, Milano 7 - 9 maggio 1986.
13. A. Chattopadhyay, N. Bandyopadhyay, A.K. Das, M.K. Panigrahi, Oxide scale characterization of hot rolled coils by Raman spectroscopy technique, Scripta Materialia, vol 52/3, 2005, pp. 211 - 215.
14. Jaap van der Weerd, Thilo Rehren, Steven Firth, Robin J.H. Clark, Identification of iron oxide impurities in earliest industrial-scale processed platinum, Materials Characterization 53 (2004), pp. 63- 70.
15. L. Degiorgi, I. Blattermorke and P. Wachter, Magnetite—phonon modes and the Verwey transition, Phys. Rev., B 35 (1987) (11), pp. 5421-5424.
16. D.L.A. de Faria, S. Venancio Silva, M.T. de Oliveira, Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides, Journal of Raman Spectroscopy, Volume 28, Issue 11 , 1997, pp. 873-878.
17. R. Gupta, A.K. Sood, P. Metcalf and J.M. Honig, Raman study of stoichiometric and Zn-doped Fe₃O₄, Phys. Rev., B 65 (2002) (10), art. no. 104430-1
18. E. Angelini, F. Rosalbino, M.R. Pinasco, P. Piccardo, G. Pellati, E. Poggio, G.F. Bocchini, Effetto del trattamento a vapore sulla resistenza a corrosione di componenti in acciai sinterizzati, La Metallurgia Italiana, 5, 2005, pp. 41-50.
19. D. -S. Chuu, Y. -C. Chang and C. -Y. Hsieh, Growth of CdMnS films by pulsed laser evaporation, Thin Solid Films, Volume 304, Issues 1-2, July 1997, pp. 28-35
20. Wen-Fung Wang, Effect of MnS powder addition and sintering temperature on the corrosion resistance of sintered 303LSC stainless steels, Corrosion Science, Volume 45, Issue 5, May 2003, pp. 957-966
21. C.M. Julien, M. Massot, C. Poinignon, Lattice vibrations of manganese oxides. Part I. Periodic structures, Spectrochimica Acta, part A, 60 (2004), Elsevier, pp. 689-700

STEAM TREATED SINTERED STEEL: CHARACTERISTICS AND PROPERTIES OF THE OXIDE LAYERS

Keywords:

steel, steam treatment, powder metallurgy, material characterisation, Raman microspectroscopy

Introduction

The use of steam treatment to improve some of the typical characteristics of iron and steel produced by P/M is known and widely applied since '50s [1-4]. Several research works focused on formation and growth kinetics of oxides on the metallic matrix. Great attention was paid to magnetite, the main product of reaction and most important. Nevertheless only a few number of papers refer on the supposed improved corrosion resistance due to the oxide layer produced by steam treatment [5-9].

This treatment, applied on ferrous alloy objects produced by P/M metallurgy is particularly interesting:

- a) sintered materials offers a wide surface of reaction;
- b) the open or interconnected porosity from the surface is closed by the formation of the oxides layer.

This paper refers about the first results of a study that is part of a widest research aiming to a better understanding and interpretation of the real corrosion protection efficacy obtained by steam treating ferrous sintered components. The results on the characterisation of oxides layers by means of a multi-technical approach are here presented and discussed. In order to check the improved behaviour of the sintered component steam treated, the compounds produced by the treatment are identified and the evolution of the main characteristics (i.e. porosity, apparent hardness, metallic matrix hardness) of the base materials are investigated.

The collection of data concerning the oxides layers is a fundamental step allowing further studies on the reactions and transformations occurring during a corrosive etching.

Materials and methods

Subject of the research are pistons for refrigerator compressor engines. These components are typically produced by sintering metallic powders and steam treating.

The studied samples were produced by a private firm operating in this domain and in order to have standard and representative specimens they were directly collected from a lot of production before and after the steam treatment. Table I collect the manufacturing parameters as indicated by the firm. The base mixture is composed by atomized iron powders added with 0.3 % of C (i.e. graphite) and with 0.75% of manganese sulphide (with the aim to improve the machinability of the final product), and lubricants. The volumic mass of component TQ, as mentioned by the producer, ranges between 6.4 and 6.5 g/cm³.

Samples of components TQ and TV were characterised as received by macro and microscopical surface measurements listed hereafter:

- Apparent hardness HV5, by a statistic performed on 30 measurements on the upper surface, following a regular

grid in order to give the right weight to each measure depending on the relative position on the surface.

- Weight, using an analytical balance (precision 0.01g), dimensional sizes by a micrometer (precision 0.01 mm), volumic mass.
- Elemental composition by Energy Dispersion X-Ray Spectroscopy (EDXS) linked to a Scanning Electron Microscope.
- X-Ray Diffraction.

Cross sections of the two main profiles were metallographically prepared and studied by computerised image analysis, achieving information on the porosity (i.e. volume % absolute and depending on the relative position in the profile; area and roundness of the pores, frequency and distribution; residual porosity after steam treatment; thickness of the external oxide layers; volume % of the oxide layers formed inside the internal porosity; volume % of sulphides or other non metallic inclusions found inside the oxide layers).

The real hardness of the metallic matrix, before and after steam treatment, and of the oxide layers, on the TV sample, was evaluated by a microdurometer using a Vickers indenter loaded with 0.05kg.

The inorganic inclusions and on the oxide layers formed outside and inside the specimen were finely characterised by Raman microspectroscopy, using a Jobin-Yvon Infinity spectrograph, equipped with a green laser (wavelength 532 nm, spot 4µm²). Data were elaborated by the Dilor LabSpec 4 software.

Results

Steam treatment parameters applied by the firm on the studied components resulted in the following characteristics of the TV specimens:

- a stiff and dense layer of iron oxide type magnetite has formed both on the external surface and into the core of the section (i.e. in the internal surface of the porosity), with an almost complete filling of the interconnected porosity and the expected increase of the volumic mass;
- increase in the apparent hardness of the surface and improved strength of the metallic matrix.

The whole surface is covered by a solid layer of magnetite where, on the most external surface some areas of porous hematite are visible. The thickness of this layer is not homogeneous and ranges between 2 µm and 6 µm.

The residual porosity inside steam treated samples is always surrounded by the oxides layers formed inside the pores.

In the porosity of the TQ components some inclusions of MnS were found. These are still visible after steam treatment even if enrobed in the oxides layer and partially or totally transformed in iron sulphide. In fact, in the Mn initially present in the sulphide inclusions migrates in the oxide layers forming manganese oxide (MnO, as shown by Raman microspectroscopy) and Fe ions take its place inside the sulphide. The surrounding oxide is mainly magnetite. As observed by X-Ray mapping neither S diffuse in the oxides layers nor oxygen penetrates sulphide grains. It seems then that MnS resists to the sintering process but is unstable and generates MnO becoming iron sulphide during steam treatment.