

# Effetto del trattamento a vapore sulla resistenza a corrosione di componenti in acciaio sinterizzato

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

*Scopo della ricerca è valutare la reale efficacia del trattamento a vapore nel migliorare la resistenza a corrosione di componenti industriali ferrosi sinterizzati. Il presente lavoro riporta i primi risultati relativi a teste di pistone per compressori da frigo sinterizzati, in lega Fe-C a microstruttura ferritico-perlitica. I materiali e le superfici sono stati caratterizzati mediante microscopia ottica ed elettronica a scansione, analisi d'immagine, microanalisi EDXS, misura della densità e della porosità, diffrazione a raggi X. La resistenza a corrosione è stata valutata mediante prove potenziostatiche e potenziodinamiche in cloruro di sodio 0.05M e acido solforico 0.05M, prove di resistenza a polarizzazione, prove per perdita di massa in soluzioni di acido solforico a diluizione crescente e prove in nebbia salina secondo la normativa ISO 9227 (1990). I test sono stati effettuati in parallelo sui componenti sinterizzati e su quelli trattati a vapore. La caratterizzazione elettrochimica ha mostrato un miglioramento della resistenza a corrosione del trattato a vapore, rispetto al materiale sinterizzato, in soluzione di cloruro mentre in acido solforico i due materiali si comportano pressoché allo stesso modo. Tuttavia le prove per perdita di massa in acido solforico hanno evidenziato un miglior comportamento del trattato a vapore dopo il primo giorno di immersione. La caratterizzazione delle superfici dei campioni provati concorda con l'ipotesi che le scarse proprietà iniziali di resistenza a corrosione siano dovute essenzialmente all'ematite presente. Una volta che lo strato chimicamente debole viene rimosso emergono le buone proprietà della magnetite. Le prove in nebbia salina hanno confermato un minor attacco della superficie del componente dopo ossidazione.*

**Parole chiave:** acciaio, corrosione, metallurgia delle polveri, caratterizzazione materiali

## INTRODUZIONE

Il trattamento a vapore è noto fin dal 1942 [1] come metodo per incrementare alcune proprietà dei materiali ferrosi sinterizzati e già negli anni 50 trovava negli Stati Uniti applicazione industriale. Nello stesso periodo si veniva a conoscenza dell'effetto protettivo dello strato di magnetite [2, 3, 4]. Utili informazioni sul processo di trattamento a vapore si trovano in letteratura [5-12]; Gallo e Sergi [13] studiarono anche la cinetica di crescita dello strato ossidato. Molti autori, nell'elencare i vantaggi ottenibili col trattamento a vapore, citano anche il miglioramento della resistenza a corrosione, ma in bibliografia scarseggiano dati sperimentali quantitativi sulla resistenza a corrosione in funzione delle tecniche di prova, degli ambienti, delle caratteristiche dello strato ossidato e dei parametri di processo. Solo Fedrizzi, Molinari ed altri [14, 15] hanno svolto specifiche ricerche sul miglioramento del comportamento elettrochimico di componenti ferrosi sinterizzati in relazione alle caratteristiche dello strato ossidato formatosi, per effetto del trattamento, su componenti a diversa densità. Essi hanno trovato che il comportamento a corrosione è principalmente determinato dalla presenza di magnetite.

Il presente lavoro riporta i primi risultati di una più vasta ricerca, volta a valutare in modo sistematico, con diverse tecniche di prova e in differenti ambienti, l'efficacia del trattamento a vapore per migliorare la resistenza a corrosione di componenti industriali ferrosi, sinterizzati, di diversa composizione e densità.

## MATERIALI E METODI

Oggetto del presente studio sono componenti industriali (teste di pistoni per compressori da frigo) in lega ferro-carbonio sia solo sinterizzati (1120°C per 20 minuti in endogas) sia dopo successivo trattamento a vapore (550°C per 2.5 ore).

La miscela base era formata da polveri di ferro atomizzato, grafite (0.3%) e solfuro di manganese (0.5%).

Per la caratterizzazione dei materiali sono state utilizzate diverse tecniche: microscopia ottica, microscopia elettronica a scansione, microanalisi a dispersione di energia, determinazione della densità mediante misure di peso e volume, della porosità e dello spessore dell'ossido mediante analisi d'immagine computerizzata quantitativa. La rotondità dei pori (R) è stata valutata attraverso la formula  $R = p^2/4\pi A$  dove p e A sono il perimetro e l'area dei pori. La misura della resistenza a corrosione è stata effettuata mediante:

- prove potenziostatiche e potenziodinamiche in NaCl 0.05M e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05M,
- prove di resistenza a polarizzazione in NaCl 0.05M,
- prove di perdita di massa in soluzioni di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05M, 0.025M, 0.005M [16],
- prove in nebbia salina secondo la normativa ISO 9227 (1990) [17].

Tutte le caratterizzazioni sono state condotte in parallelo sia sul materiale sinterizzato tal quale sia dopo trattamento a vapore.

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

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

E. Poggio  
DCCI - Università di Genova (ora presso Istituto Scientifico Breda Spa, Milano)

G.F. Bocchini  
PM Consultant, Rapallo (GE)

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

RISULTATI SPERIMENTALI

Caratterizzazione del materiale dopo sinterizzazione

I pistoni sono costituiti da un acciaio sinterizzato a microstruttura ferritico-perlitica (figura 1) corrispondente a un contenuto di C pari a circa 0.2-0.3%.

Le microanalisi SEM-EDXS evidenziano la presenza del manganese e dello zolfo solo all'interno e ai bordi delle porosità sottoforma di MnS che resta stabile durante il processo di sinterizzazione.

La densità del materiale è di 6.45 g/cm<sup>3</sup>. Essa è stata determinata sia mediante misure di peso e volume sia indirettamente

attraverso la misura della porosità per mezzo della formula  $d_s = d_m(1-\epsilon)$  dove  $d_s$  è la densità del materiale sinterizzato,  $d_m$  è la densità del materiale compatto ed  $\epsilon$  è la porosità.

La porosità, valutata per mezzo di analisi d'immagine computerizzata su sezioni del pistone preparate metallograficamente in modo opportuno, è risultata variabile da un minimo del 15%, corrispondente alla testa del pistone, parte successivamente sottoposta alla prova di corrosione, ad un massimo del 19.4% nelle pareti. La rotondità media dei pori della testa del pistone è di 1.88. Le figure 2 e 3 riportano rispettivamente la distribuzione delle aree dei pori e la curva di frequenza della rotondità nella testa di pistone.

Caratterizzazione del materiale trattato a vapore

Il trattamento di ossidazione a vapore ha provocato un aumento di peso del 4.03% rispetto al materiale sinterizzato; la densità passa a 6.71 g/cm<sup>3</sup>. La porosità media del componente diminuisce a 3.64%. La considerevole chiusura dei pori è dovuta al fatto che, come di consueto, il trattamento provoca uno strato ossidato sia sulla superficie esterna del

Memorie

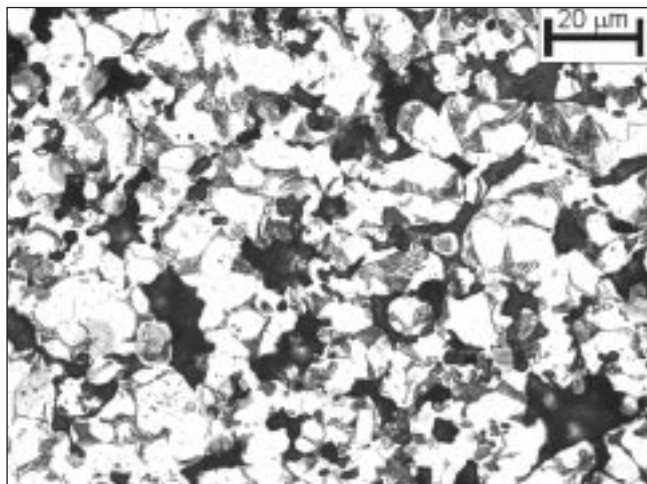


Fig. 1 – (MO x500) Microstruttura del sinterizzato: ferrite e perlite.

Fig. 1 – (OM x500) Microstructure of sintering sample showing ferrite and pearlite.

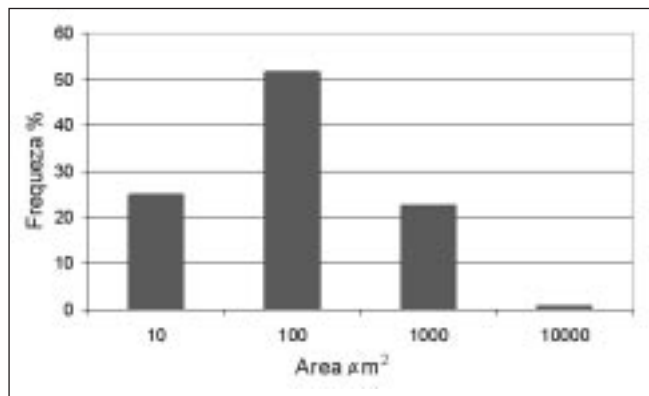


Fig. 2 – Distribuzione delle aree dei pori nella testa del pistone.

Fig. 2 – Distribution of pore areas inside piston head.

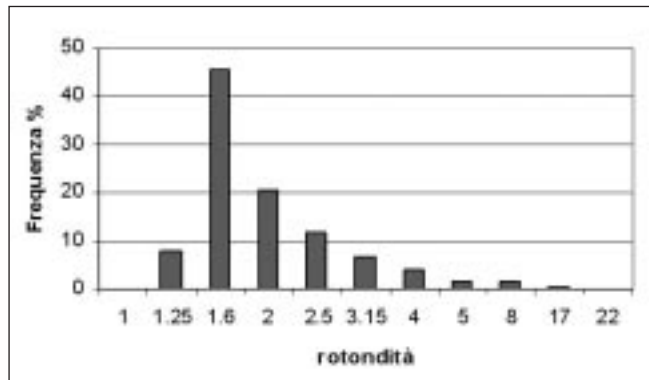


Fig. 3 – Frequenza della rotondità dei pori presenti nella testa del pistone.

Fig. 3 – Pore roundness frequency inside piston head.

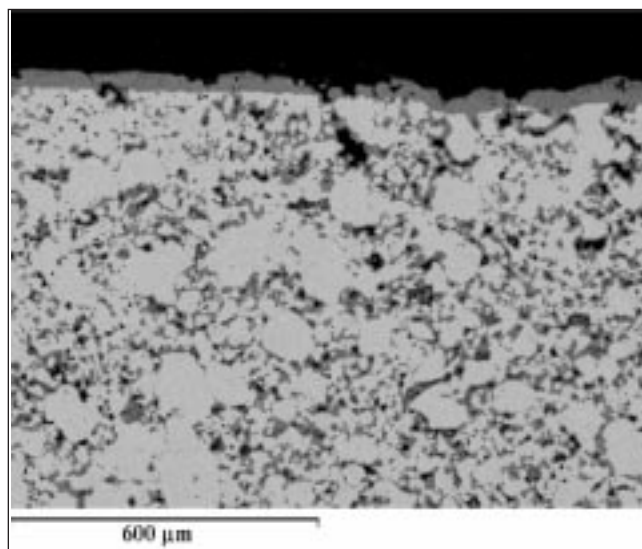


Fig. 4 – (SEM-BSE, 100x) Sezione trasversale del componente trattato a vapore: strato ossidato esterno e nei pori interni.

Fig. 4 – (SEM-BSE, 100x) Steam treated component cross-section: oxidized layer on external surface and inside open pores.

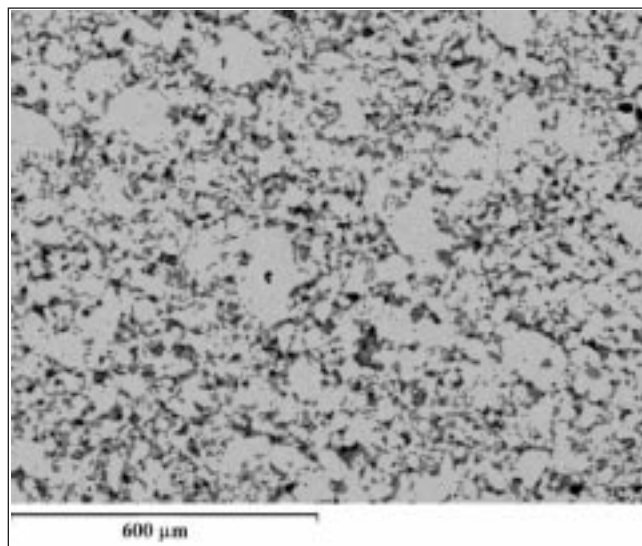


Fig. 5 – (SEM-BSE x 100) Sezione trasversale del componente trattato a vapore: ossidazione interna.

Fig. 5 – (SEM-BSE x 100) Steam treated component, cross-section: oxidized layer inside pores at core.

5/2005

componente sia sulla superficie dei pori interni (figure 4 e 5) in tutto lo spessore del componente.

Un confronto tra la distribuzione della frequenza delle aree e delle rotondità dei pori del materiale sinterizzato con quella del trattato a vapore evidenzia la diminuzione dell'area dei pori a seguito del trattamento e l'aumento della rotondità degli stessi. In particolare l'area dei pori più grandi dopo sinterizzazione arriva fino a  $9000 \mu\text{m}^2$  contro i  $2500 \mu\text{m}^2$  del trattato a vapore, la superficie dei pori più piccoli è di circa  $5 \mu\text{m}^2$  contro  $0.4 \mu\text{m}^2$  misurati dopo ossidazione. La maggioranza dei pori, circa il 75%, presenta dopo il trattamento, una superficie inferiore a  $2 \mu\text{m}^2$ ; mentre prima del trattamento il 78% dei pori aveva un'area con estensione fino a  $100 \mu\text{m}^2$ . L'indice medio di rotondità dei pori passa da 1.94 a 1.86 dopo trattamento a vapore.

Lo spessore medio dello strato di ossidi esterno è di  $4.43 \mu\text{m}$  e varia da un minimo di  $2.38 \mu\text{m}$  ad un massimo  $6 \mu\text{m}$ . L'ossido è formato da due strati, uno più esteso e compatto, ben aderente al substrato, costituito da magnetite e l'altro, più esterno e poroso (figure 6 e 7), in cui è principalmente pre-

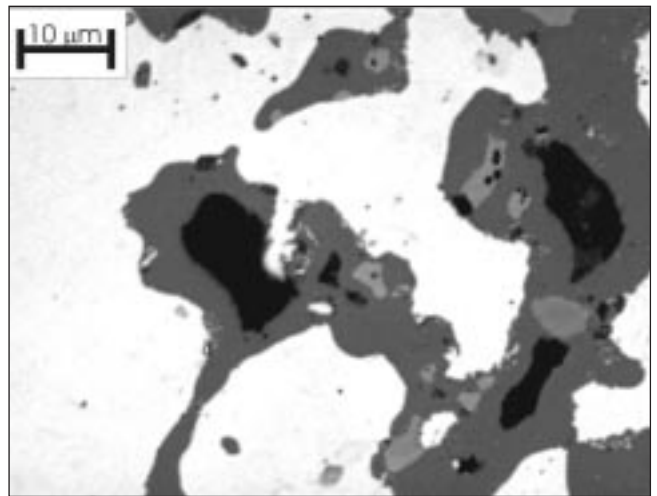


Fig. 8 – (MO 1000x) Ossidi e prodotti nelle porosità interne.

Fig. 8 – (OM 1000x) Oxides and products on inside inner pores.

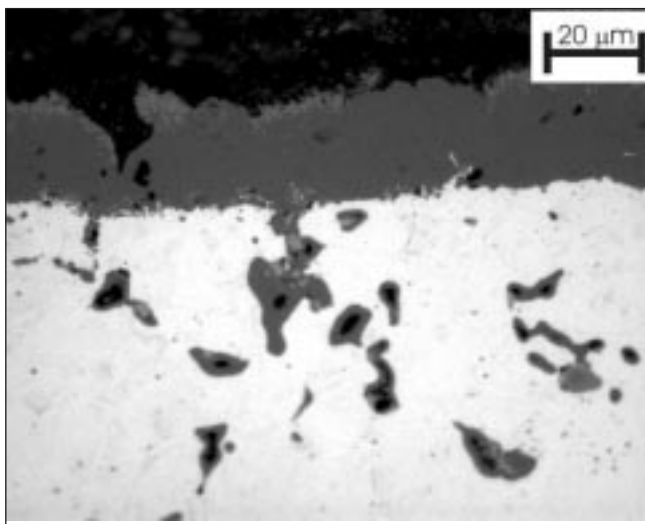


Fig. 6 – (MO 500x) Ingrandimento dello strato ossidato in superficie (sezione): si osservano irregolarità nello spessore dello strato.

Fig. 6 – (OM 500x) Magnification of oxidized outer layer (cross-section): it shows irregularities of thickness.

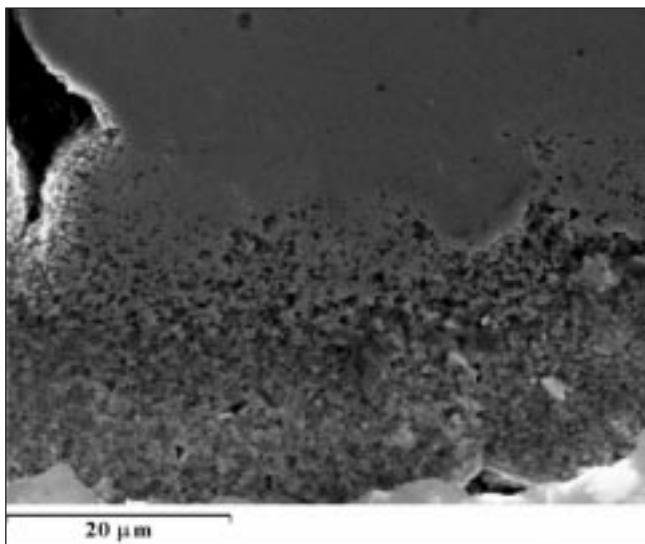


Fig. 7 – (SEM- SE 2100x) Particolare dello strato ossidato in superficie (sezione): porosità dello strato esterno di ematite.

Fig. 7 – (SEM- SE 2100x) Outer oxidized layer detail (cross-section): it shows porosity on hematite superficial layer.

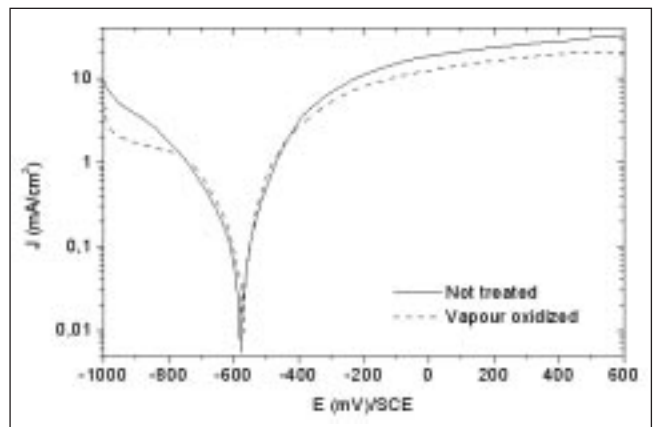


Fig. 9 – Curve potenziodinamiche di polarizzazione registrate in soluzione aerata di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.05M a  $25^\circ\text{C}$  per i campioni sinterizzati e trattati a vapore.

Fig. 9 – Potentiodynamic polarization curves recorded on ferrous specimens in aerated 0.05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution at  $25^\circ\text{C}$ .

sente ematite. Sulla superficie dei pori si riconoscono zone a diverso colore costituite da magnetite e da prodotti di trasformazione del solfuro di manganese: solfuro di ferro e ossidi di ferro e manganese (figura 8). Durante il processo di ossidazione a vapore il solfuro di manganese non risulta stabile [18]. La caratterizzazione è stata effettuata mediante l'utilizzo di diverse tecniche di indagine: microanalisi EDXS, microspettroscopia Raman, diffrazione X; i dati relativi sono estesamente riportati in altro lavoro [18].

#### Resistenza a corrosione

Le varie prove di resistenza a corrosione sono stati effettuati in parallelo sul materiale sinterizzato e sul materiale ossidato.

#### Prove elettrochimiche

Il comportamento a corrosione delle teste di pistone è stato valutato mediante il rilevamento di curve potenziodinamiche di polarizzazione e la registrazione dell'andamento del potenziale di corrosione in funzione del tempo, entrambe condotte in soluzioni aerate di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.05M e  $\text{NaCl}$  0.05 M, e mediante la misura della resistenza di polarizzazione effettuata in soluzione aerata di  $\text{NaCl}$  0.05M a  $25^\circ\text{C}$ .

Le curve di polarizzazione sono state registrate nell'intervallo di potenziale compreso tra -1000 e +600 mV, ad una velocità di scansione di  $0.5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Le misure del potenziale di corrosione sono state condotte per un periodo di tempo di 24



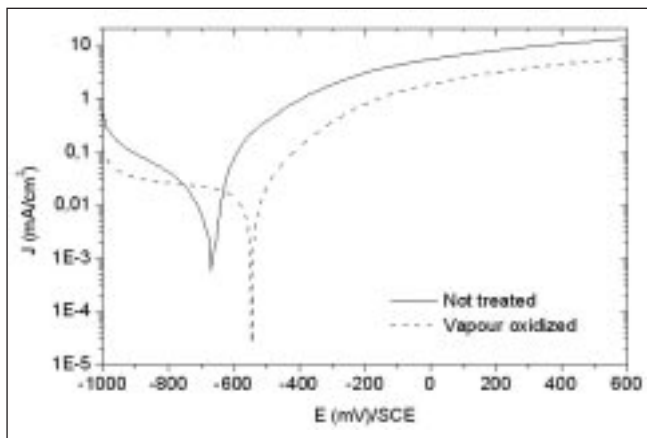


Fig. 10 - Curve potenziodinamiche di polarizzazione registrate in soluzione aerata di NaCl 0.05M a 25°C per i campioni sinterizzati e trattati a vapore.

Fig. 10 - Potentiodynamic polarization curves recorded on ferrous specimens in aerated 0.05 M NaCl solution at 25°C.

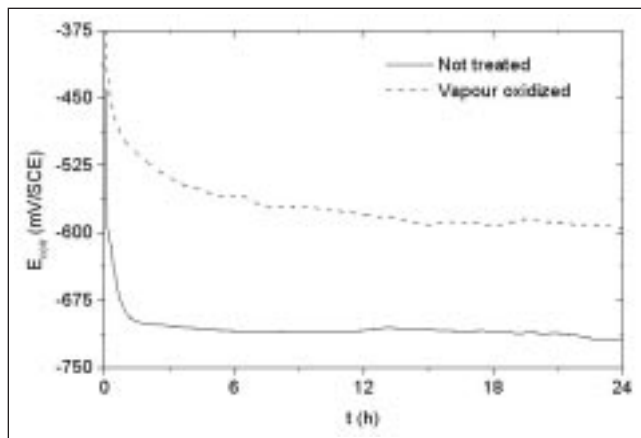


Fig. 12 - Andamento del potenziale di libera corrosione in funzione del tempo in soluzione aerata di NaCl 0.05M per i campioni sinterizzati e trattati a vapore.

Fig. 12 - Free corrosion potential vs. exposure time recorded on ferrous specimens in aerated 0.05 M NaCl solution at 25°C.

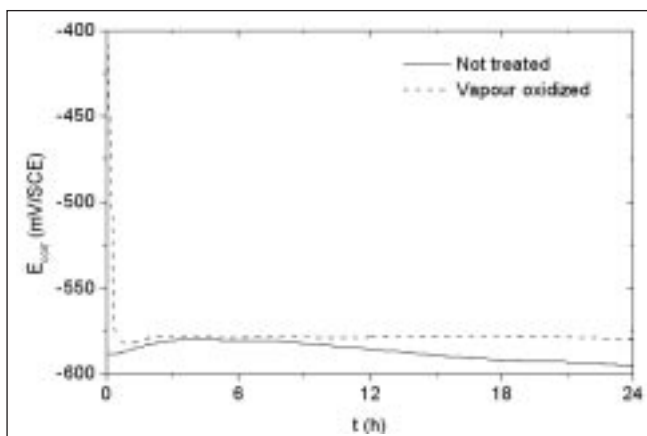


Fig. 11 - Andamento del potenziale di libera corrosione in funzione del tempo in soluzione aerata di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05M per i campioni sinterizzati e trattati a vapore.

Fig. 11 - Free corrosion potential vs. exposure time recorded on ferrous specimens in aerated 0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 25°C.

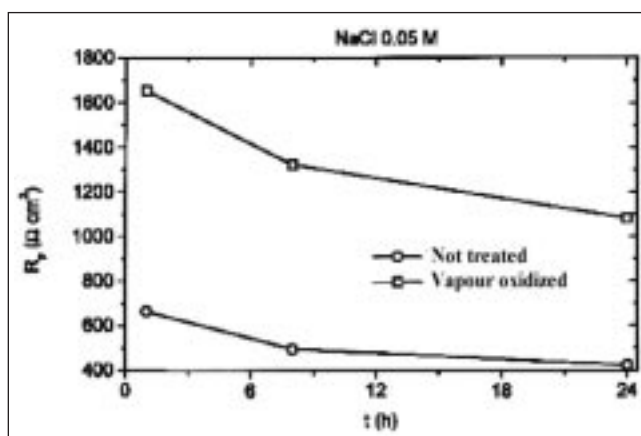


Fig. 13 - Misure di resistenza a polarizzazione prima e dopo trattamento a vapore.

Fig. 13 - Polarisation resistance measurement before and after steam treatment.

ore. Il valore della resistenza di polarizzazione è stato determinato effettuando una scansione del potenziale in un intervallo di  $\pm 10$  mV rispetto al valore di libera corrosione ad una velocità di  $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Tutti i potenziali sono riportati rispetto ad un elettrodo di riferimento al calomelano saturo (SCE).

**Prove elettrochimiche in regime dinamico.** Le curve potenziodinamiche di polarizzazione registrate in soluzione aerata di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05 M sono riportate in figura 9. Considerando il ramo anodico delle curve si osserva un rapido incremento della densità di corrente al di sopra del potenziale di corrosione (-580 mV/SCE), come risultato della reazione di dissoluzione del materiale metallico.

A potenziali superiori a -400 mV/SCE la densità di corrente anodica aumenta in modo graduale sino a raggiungere un valore pressoché costante pari a circa  $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  per i campioni non trattati e circa  $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  per quelli ossidati.

Un miglior comportamento a corrosione si evidenzia in ambiente neutro, dove il campione ossidato presenta una maggiore stabilità, come si evidenzia dal grafico di figura 10, che riporta le curve di polarizzazione registrate in soluzione aerata di NaCl 0.05 M.

Si osserva, infatti, come il potenziale di corrosione del campione ossidato risulti spostato verso valori meno negativi (-550 mV/SCE) rispetto al non trattato (-700 mV/SCE).

L'andamento dei rami anodici delle curve non si discosta molto da quello registrato in soluzione acida, tuttavia il valore massimo della densità di corrente per il campione non trattato è praticamente il doppio ( $\approx 11 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) di quello relativo al campione ossidato ( $\approx 5.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

**Prove elettrochimiche in regime statico.** Lo scarso comportamento a corrosione del campione ossidato in ambiente acido è confermato dall'andamento del potenziale di corrosione in funzione del tempo riportato in figura 11.

Si evidenzia, infatti, come il campione ossidato presenti una rapida riduzione del potenziale di libera corrosione nella prima ora di esposizione all'ambiente aggressivo passando da -400 mV/SCE ad un valore pressoché costante pari a -580 mV/SCE, molto vicino, quindi, a quello del materiale non trattato (-595 mV/SCE).

In ambiente neutro si evidenzia un buon accordo tra l'andamento del potenziale di libera corrosione,  $E_{\text{corr}}$ , in funzione del tempo ed i risultati delle prove potenziodinamiche. Dalla figura 12 si osserva, infatti, come il campione ossidato presenti un andamento di  $E_{\text{corr}}$  caratterizzato da una rapida diminuzione iniziale seguita dal progressivo raggiungimento di un valore costante pari a circa -600 mV/SCE, di ben 125 mV superiore a quello fatto registrare dal campione non trattato (-725 mV/SCE). La caduta iniziale del potenziale di

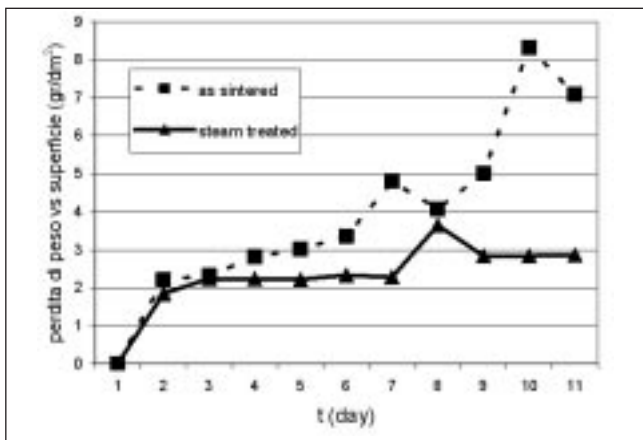


Fig. 14 - Misure di perdita di massa in una soluzione 0.05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Fig. 14 - Mass loss measurement in 0.05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution.

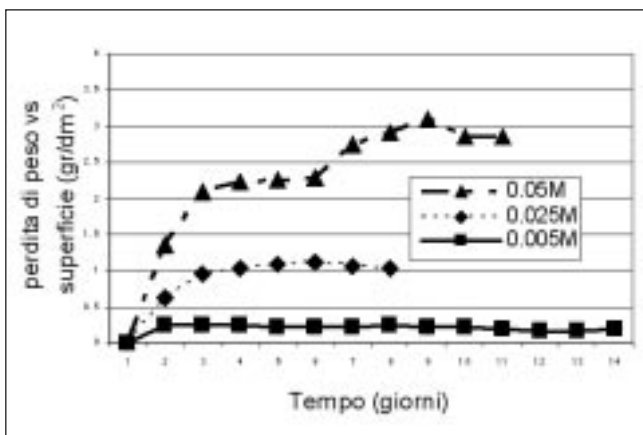


Fig. 15 - Misure di perdita di massa del materiale trattato a vapore in acido solforico a diverse concentrazioni.

Fig. 15 - Mass loss measurement on steam treated specimens in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions at different concentration.

corrosione che si registra nella prima ora di esposizione all'ambiente aggressivo è da attribuire alla dissoluzione dello strato superficiale di ematite, che è dotato di una scarsa resistenza a corrosione rispetto a quello di magnetite.

**Resistenza di polarizzazione.** La misura della resistenza di polarizzazione,  $R_p$ , è stata effettuata in funzione del tempo e l'andamento è riportato in figura 13. Si osserva come il valore di  $R_p$  presenti una progressiva diminuzione per effetto della reazione di dissoluzione del materiale metallico ad opera degli ioni Cl<sup>-</sup>. Tuttavia, i valori della resistenza di polarizzazione registrati per il campione ossidato si mantengono sempre più alti rispetto a quelli relativi al materiale non trattato. Poiché il valore di  $R_p$  risulta inversamente proporzionale alla velocità di corrosione si ha una ulteriore conferma dell'efficacia protettiva dello strato di magnetite presente sulla superficie del campione ossidato.

**Prove di perdita di massa**

Sono state condotte in soluzioni di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diversa concentrazione: 0.05M, 0.025M, 0.005M.

Attraverso tali prove è possibile valutare la velocità di corrosione considerando la variazione nel tempo del rapporto tra la perdita di massa dovuta all'attacco corrosivo e la superficie del campione esposta all'ambiente aggressivo.

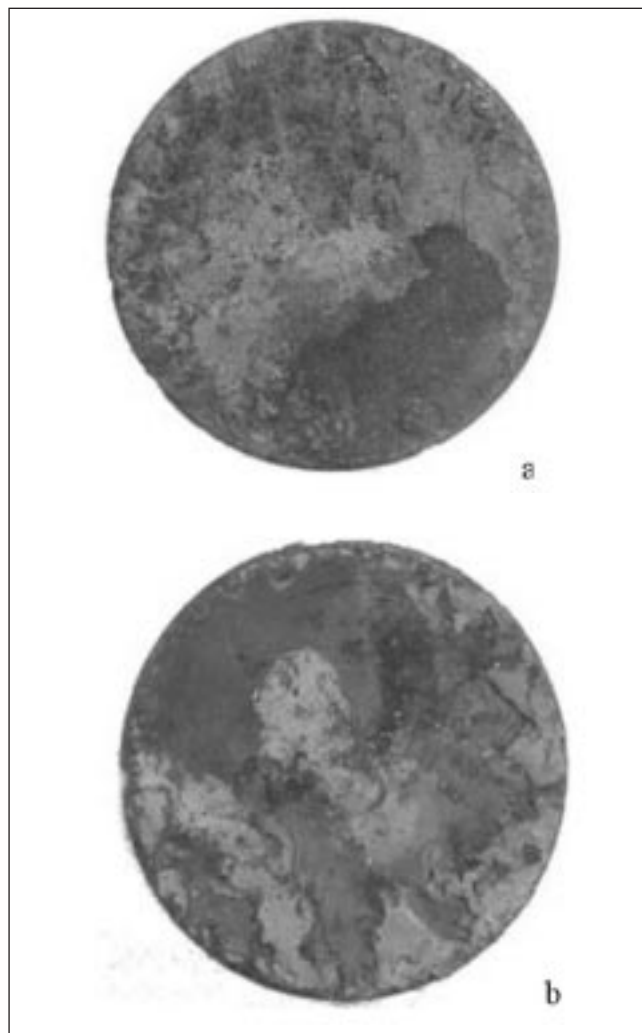


Fig. 16 - a) Superficie esterna del pistone sinterizzato dopo 7 ore di prova in nebbia salina; b) Superficie esterna del pistone sinterizzato e trattato a vapore dopo 7 ore di prova in nebbia salina.

Fig. 16 - a) Sintered head piston surface after 7 hours exposure at salt fog spray test; b) Steam treated head piston surface after 7 hours exposure at salt fog spray test.

**Campione sinterizzato.** Dalle prove in perdita di massa condotte in soluzione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05M (figura 14) si evidenzia come la velocità di corrosione aumenti nel tempo; dopo cinque giorni di esposizione l'aumento è irregolare e apparentemente anomalo. Ciò è probabilmente dovuto al fatto che i prodotti di corrosione che si vanno a formare sulla superficie del campione hanno scarsa aderenza al substrato metallico e si staccano, provocando la continua esposizione all'ambiente aggressivo del substrato stesso. Questo comporta la nuova formazione di prodotti di corrosione col risultato di aumentare sensibilmente la velocità di corrosione.

Le prove sono state interrotte dopo tredici giorni di esposizione alla soluzione quando ormai il campione aveva dimezzato la sua massa iniziale.

**Campione trattato a vapore.** La figura 14 mostra che nel caso del trattato a vapore si ha, dopo un rapido aumento iniziale, un andamento pressoché costante della velocità di corrosione nel tempo. Questo comportamento può essere attribuito sia alla magnetite, che presenta una certa stabilità rispetto all'attacco corrosivo, sia alla maggior aderenza dei prodotti di corrosione formati, che contribuiscono a mantenere la velocità di corrosione costante.

È importante sottolineare che relativamente alle prime 24 ore di esposizione all'ambiente aggressivo, le prove di per-

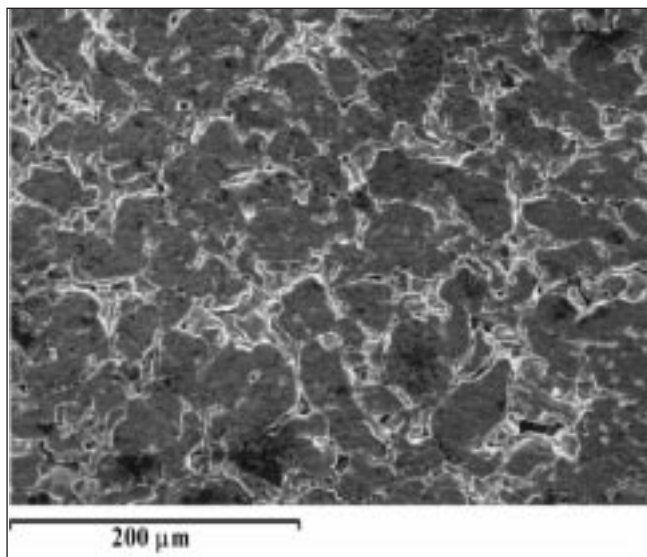


Fig. 17 – (SEM-SE, 275x) Superficie della testa del pistone sinterizzato.

Fig. 17 – (SEM-SE, 275x) Sintered head piston surface.

dita in massa sono in buon accordo con l'andamento del potenziale di libera corrosione in funzione del tempo. In questo caso l'aumento iniziale della velocità di corrosione è con ogni probabilità da imputarsi alla dissoluzione dello strato superficiale di ematite.

Le prove di perdita in massa condotte in soluzioni di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.025 e 0.005 M evidenziano, nel caso del campione trattato a vapore (figura 15), una diminuzione della velocità di corrosione proporzionale alla concentrazione dell'acido (ad esempio dopo quattro giorni di esposizione si registra una velocità di corrosione pari a 2.22 g/dm<sup>2</sup>·giorno in soluzione 0.05M, 1.045 g/dm<sup>2</sup>·giorno in soluzione 0.025M e 0.235 g/dm<sup>2</sup>·giorno in soluzione 0.005M di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

*Prove in nebbia salina*

Infine, è stata valutata la resistenza a corrosione mediante prove in camera a nebbia salina eseguite secondo normativa ISO 9227 1990(E) relativa ai test di corrosione in atmosfera artificiale.

Un componente sinterizzato e uno trattato a vapore sono stati posti in camera a nebbia salina per un periodo di 7 ore.

L'attacco subito è stato valutato sia visivamente che quantitativamente mediante analisi di immagine.

Già ad occhio nudo si osserva come il campione sinterizzato presenti un attacco più accentuato rispetto al materiale trattato a vapore. Il campione sinterizzato ha subito una corrosione generalizzata piuttosto marcata mentre nel trattato a vapore la superficie attaccata è minore (49% contro il 76% del sinterizzato) e la corrosione appare più localizzata (figura 16a e b).

Tra i due componenti si osserva una differenza non solo nell'estensione della superficie corrosa ma anche nella profondità di corrosione.

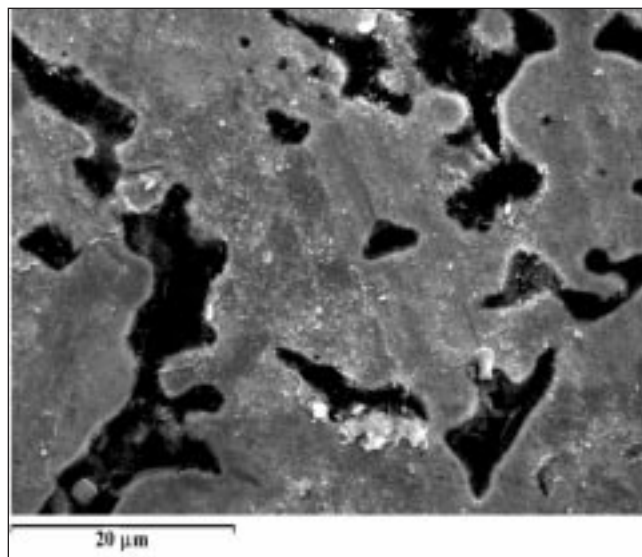


Fig. 18 – (SEM-SE, 2090x) Superficie del campione sinterizzato dopo il test potenziodinamico in NaCl 0.05M.

Fig. 18 – (SEM-SE, 2090x) Sintered specimen surface after 0.05M NaCl potentiodynamic test.

**Caratterizzazione delle superfici prima e dopo le prove elettrochimiche**

Le superfici delle teste di pistone sottoposte alle varie prove per la valutazione del comportamento a corrosione sono state analizzate relativamente alla morfologia ed alla composizione prima e dopo la prova.

*Materiale sinterizzato*

La figura 17 mostra la morfologia della superficie della testa di pistone prima di essere sottoposta alle prove. L'analisi media EDXS della superficie dei provini prima e dopo le diverse prove elettrochimiche nei vari ambienti è riportata in tabella 1.

Superficie dopo curve potenziodinamiche in NaCl 0.05 M.

Ad occhio nudo la superficie appare attaccata pressoché ovunque ma in modo irregolare: la maggior parte è diventata opaca e la colorazione varia dal giallo al bruno nelle diverse zone. Al SEM appare ben evidente (figura 18) che un sottile film irregolare ricopre tutta la matrice: all'interno e sui bordi dei pori si trovano prodotti di corrosione di maggiori dimensioni. I prodotti di corrosione sono generalmente costituiti da ferro e poco ossigeno (10-21%); sporadicamente è presente cloro, inferiore all'1%. Nei prodotti di corrosione a bordo dei pori si trova anche manganese (circa 4%) e zolfo (circa 1%) da ricollegare al solfuro di manganese presente nel materiale. Nelle zone più scure e più attaccate la matrice appare ricoperta da un film più spesso dall'aspetto poroso (figura 19).

La corrosione irregolare dello strato superficiale è in accordo con l'andamento del grafico relativo alla prova (figura 10): la formazione (non avvenuta) di uno strato compatto e uniforme di prodotti di corrosione sull'intera superficie avrebbe esercitato una sorta di protezione, con una diminu-

Materiale e stato	Composizione (wt%)			
	O	Mn	S	Fe
Sinterizzato				
superficie tal quale	-	≈ 1	<1	98
dopo prove potenziodinamiche in NaCl 0.05M	10-14	≈ 1	<<1-1	83-89
dopo prove potenziodinamiche in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.05M	~5-6	<1	<<1	93
dopo prove potenziostatiche in NaCl 0.05M	-	≈ 1	<1	98
dopo prove potenziostatiche in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.05M	~5	-	<<1	95

Tabella 1 – Microanalisi(EDXS) delle superfici dei campioni sinterizzati prima e dopo le diverse prove elettrochimiche.

Table 1 – Microanalysis(EDXS) of sintered specimen surfaces before and after electrochemical tests.



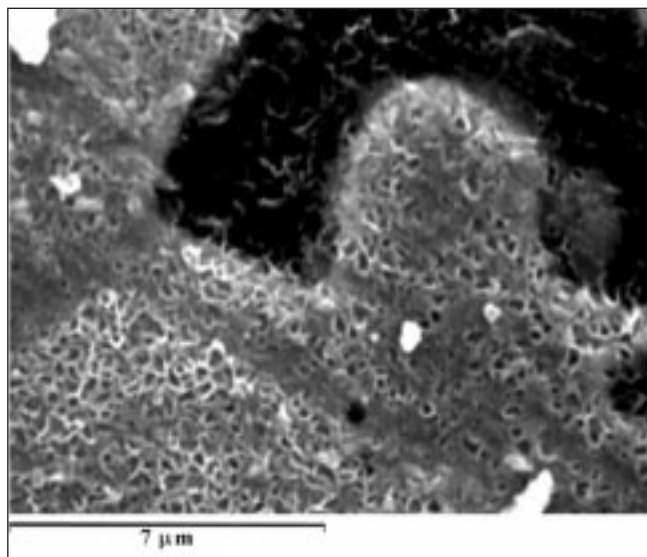


Fig. 19 – (SEM-SE, 8370x) Particolare della superficie del campione sinterizzato dopo il test potenziodinamico in NaCl 0.05M.

Fig. 19 – (SEM-SE, 8370x) Detail of sintered specimen surface after 0.05M NaCl potentiodynamic test.

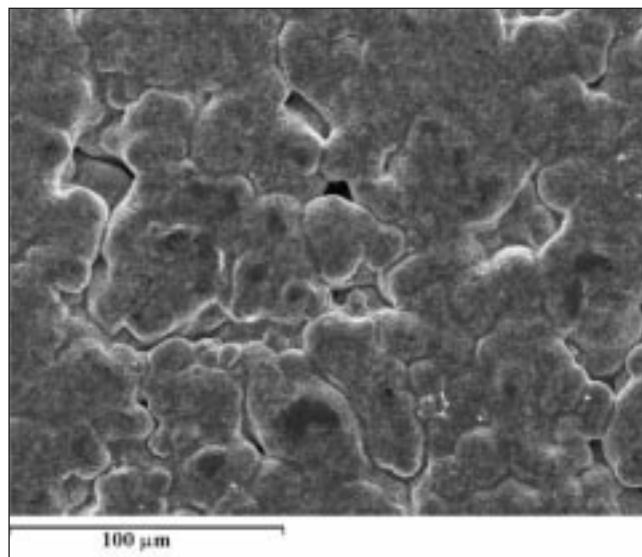


Fig. 21 – (SEM-SE, 506 x) Superficie della testa del pistone trattato a vapore.

Fig. 21 – (SEM-SE, 506 x) Steam treated head piston surface.

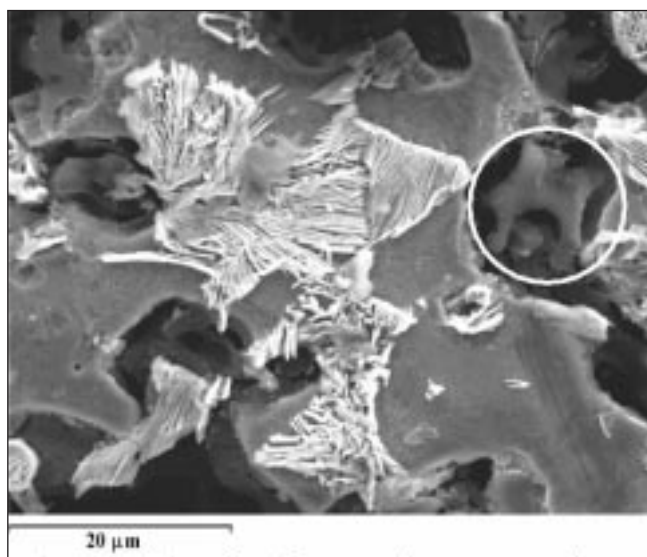


Fig. 20 – (SEM-SE, 2090x) Superficie del sinterizzato dopo prova potenziodinamica in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05M. Nel cerchio: prodotto di corrosione.

Fig. 20 – (SEM-SE, 2090x) Sintered specimen surface after 0.05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> potentiodynamic test. On ring: corrosion product

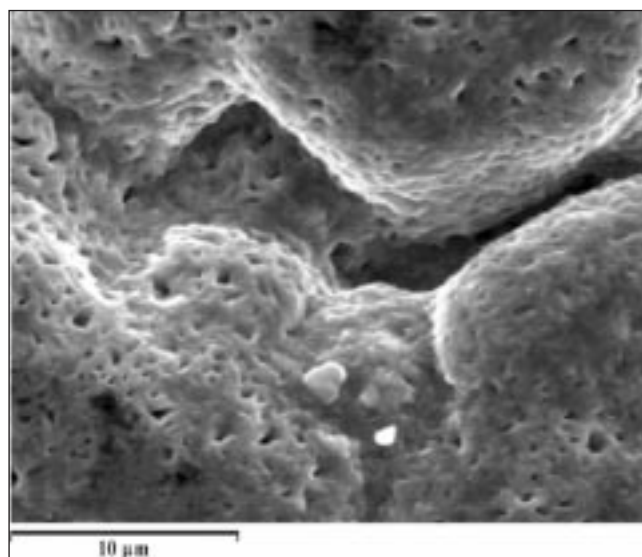


Fig. 22 – (SEM-SE, 4180x) Particolare della superficie della testa del pistone trattato a vapore.

Fig. 22 – (SEM-SE, 4180x) Detail of steam treated head piston surface.

zione della corrente anodica. Si osserva invece una tendenza all'asintoto orizzontale nella curva relativa.

Mettendo a confronto l'analisi della superficie del materiale prima e dopo la prova si nota che la principale differenza consiste nella presenza dell'ossigeno, circa 12% (tabella 1).

Superficie dopo curve potenziodinamiche in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05 M. L'attacco corrosivo ha come effetto quello di mettere in evidenza la microstruttura, in modo analogo a quanto si verifica dopo un attacco metallografico: la superficie del campione mostra un attacco preferenziale delle zone perlitiche rispetto ai grani ferritici (figura 20).

Solo all'interno dei pori si nota la presenza di sporadici prodotti di corrosione di aspetto particolare, costituiti da ferro, ossigeno e poco zolfo (probabilmente solfati di ferro). Qualche volta si osserva la presenza di manganese, residuo delle particelle di solfuro asportate in seguito ad un probabile attacco preferenziale del substrato circostante.

Solo tracce di ossigeno sono messe in evidenza sulla superficie (tabella 1).

Superficie dopo prove potenziostatiche in NaCl 0.05 M. Il campione appare corrosivo in modo localizzato: l'attacco della matrice è lievissimo e la formazione di prodotti di corrosione è scarsa; all'interno dei pori si trovano prodotti di corrosione contenenti ferro, ossigeno e poco cloro. Il MnS non risulta asportato ed è presente sia singolarmente che unito al solfuro di ferro, a testimonianza di un attacco molto meno accentuato rispetto a quanto evidenziato al termine della prova potenziodinamica. A riprova di ciò, dall'analisi media della superficie si rileva la sola presenza di Fe, Mn, e S (tabella 1) analogamente a quanto si riscontra sul materiale prima del test.

Le regioni del campione maggiormente attaccate evidenziano la microstruttura in modo simile a quanto si verifica in acido solforico.

Materiale e stato Sinterizzato e trattato a vapore	O	Composizione (wt%)		Fe
		Mn	S	
superficie tal quale	36	1	–	63
dopo prove potenziodinamiche in NaCl 0.05M	35	1	–	64
dopo prove potenziodinamiche in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.05M	32	1	–	67
dopo prove potenziostatiche in NaCl 0.05M	36	0.9-1	–	63
dopo prove potenziostatiche in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.05M	33	<1	1	66

Tabella 2 – Microanalisi (EDXS) delle superfici dei campioni trattati a vapore prima e dopo le diverse prove elettrochimiche.

Table 2 – Microanalysis(EDXS) of steam treated specimen surfaces before and after electrochemical tests.

Superficie dopo prove potenziostatiche in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05 M. Ad occhio nudo il campione appare attaccato in modo superficiale con lieve imbrunimento della superficie. La tipologia di attacco è simile a quella riscontrata al termine della prova potenziodinamica nello stesso ambiente, ma di entità minore: sono evidenziate le zone perlitiche e i giunti dei grani. All'interno delle porosità sono presenti sporadici prodotti di corrosione costituiti principalmente da ferro, ossigeno e poco zolfo; raramente si riscontra manganese ai bordi delle porosità. Le analisi medie della superficie mostrano la presenza di ferro e pochissimo zolfo, mentre l'ossigeno è praticamente assente così come il Mn. L'attacco si esplica, pertanto, solo nella messa in evidenza della microstruttura (tabella 1).

Materiale sinterizzato e trattato a vapore

Superficie del materiale dopo trattamento a vapore. Dopo il trattamento a vapore la superficie appare omogeneamente ricoperta da uno strato ossidato, tuttavia le porosità, di dimensioni ridotte, non sono state completamente chiuse (figura 21). A più forte ingrandimento si evidenzia chiaramente la minuta porosità della superficie più esterna dello strato, tipica dell'ematite (figura 22). Lo strato di ossido superficiale contiene ferro, ossigeno e poco manganese (tabella 2) mentre non è più presente lo zolfo.

La composizione dello strato nei diversi punti rivela un contenuto in ferro variabile dal 62 al 70%, e ossigeno, variabile dal 30 al 38%; solo in alcuni punti situati ai bordi delle porosità si trova manganese, minore dell'1%. In alcuni sporadici punti della superficie il ferro sale al 91% mentre l'ossigeno scende al 9%; ciò potrebbe derivare dalla formazione occasionale di FeO e dalla sua decomposizione al successivo raffreddamento. In nessun punto analizzato è stato rilevato

zolfo, al contrario di quanto evidenziato sulla superficie del sinterizzato tal quale. L'analisi della sezione trasversale del componente ossidato ha messo in evidenza la presenza di solfuri di ferro e manganese all'interno dei pori, accompagnati da ossidi di ferro e manganese. Tali prodotti si sono formati a seguito delle trasformazioni subite dal MnS durante il trattamento.

Superficie dopo curve potenziodinamiche in soluzione di NaCl 0.05 M. La superficie del campione dopo la prova ha un aspetto molto simile a quello originale ossia risulta ancora completamente ricoperta dallo strato di ossido. All'interno delle porosità si osservano prodotti di corrosione a morfologia irregolare che sono formati essenzialmente da ossidi di ferro dovuti all'azione aggressiva dell'acqua mentre non si evidenziano ossicloruri. L'analisi della superficie è praticamente identica a quella prima della prova (tabella 2).

Superficie dopo curve potenziodinamiche in soluzione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05 M. L'aspetto d'insieme della superficie mostra chiaramente che lo strato ossidato ha subito attacco: non è più compatto e uniforme ma si osservano zone che appaiono di diverso colore, caratterizzate da una morfologia irregolare a causa della parziale erosione (figura 23). In ogni caso, la maggior parte delle porosità appare ancora ricoperta di ossidi. In prossimità o all'interno dei pori si osservano prodotti di corrosione contenenti ossigeno e ferro insieme a piccole quantità di zolfo. Al bordo delle porosità viene rilevato manganese (in tenori variabili da <1 a 2% circa) accompagnato a volte da zolfo. L'analisi media della superficie evidenzia un contenuto di ossigeno un poco inferiore a quello che si riscontra prima della prova, in accordo con il fatto che lo strato di ossido risulta parzialmente eroso.

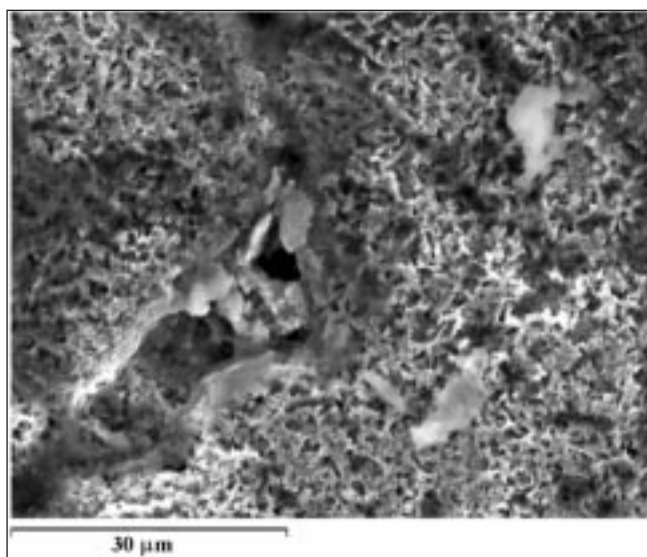


Fig. 23 – (SEM-SE, 1710x) Superficie del trattato a vapore dopo prova potenziodinamica in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05M.

Fig. 23 – (SEM-SE, 1710x) Steam treated specimen surface after 0.05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> potentiodynamic test.

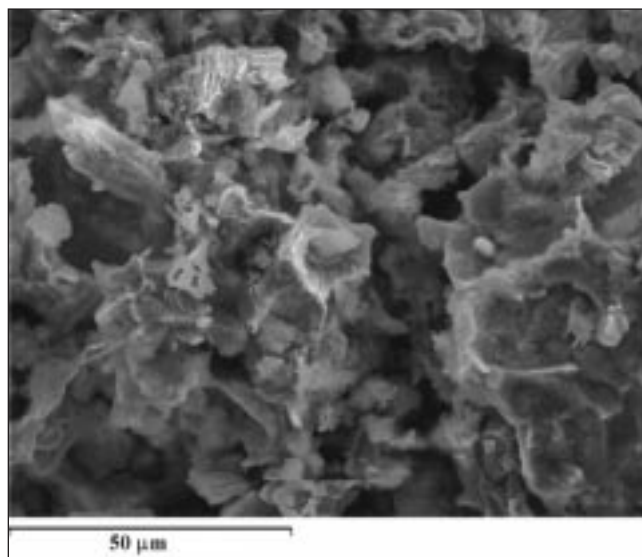


Fig. 24 – (SEM-SE, 1050x) Superficie del campione sinterizzato dopo prova di perdita di massa in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05M.

Fig. 24 – (SEM-SE, 1050x) Sintered specimen surface after 0.05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mass loss test.



Tabella 3 – Microanalisi (EDXS) della superficie dei campioni sinterizzati e trattati a vapore dopo prova di perdita di massa.

Materiale e stato	Composizione (wt%)			
	O	Mn	S	Fe
Sinterizzato	60	–	1	39
Sinterizzato e trattato a vapore	23	< 1	1	75

Table 3 – Microanalysis (EDXS) of sintered and steam treated specimens surfaces after loss mass test.

Superficie dopo prove potenziostatiche in soluzione di NaCl 0.05 M. Lo strato di ossido appare meno compatto rispetto al campione prima della prova e all'interno delle porosità si rilevano piccoli prodotti globulari, residui di ossido eroso, e prodotti di corrosione più chiari e grossolani costituiti da ossidi di ferro. Confrontando l'aspetto della superficie con quello analizzato al termine della prova potenziodinamica in NaCl si può constatare che i pori risultano meno scavati e depauperati di ossido. L'analisi media della superficie sostanzialmente non cambia.

Superficie dopo prove potenziostatiche in soluzione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05 M. L'analisi della superficie mostra l'erosione dello strato ossidato che tuttavia è ancora presente anche se in qualche punto si intravede la matrice sottostante e l'attacco preferenziale della perlite.

**Caratterizzazione delle superfici dopo prova di perdita in massa Sinterizzato tal quale**

Il campione risulta completamente ricoperto da uno strato di prodotti di corrosione di colore bruno non aderenti al substrato (figura 24). Tali prodotti sono costituiti da ferro e ossigeno in rapporti differenti e da pochissimo zolfo. Solo raramente si riscontra la presenza di manganese, minore dell'1%. La composizione media della superficie è riportata in tabella 3: il contenuto di ossigeno è notevolmente aumentato.

**Sinterizzato e trattato a vapore**

Il campione è completamente ricoperto da prodotti di corrosione ma lo strato appare più compatto rispetto al campione solo sinterizzato. L'analisi di tali prodotti evidenzia nuovamente la presenza di ferro, ossigeno e poco zolfo, ma dall'analisi media della superficie (tabella 3) si riscontra un contenuto in ossigeno minore rispetto a quanto trovato nel caso del materiale solo sinterizzato dopo la stessa prova. Il manganese, sebbene in quantità ridotta è ancora rilevabile. Come si osserva in figura 25, sporadicamente è ancora presente qualche piccola zona dello strato di ossido originato dal trattamento a vapore, ben riconoscibile dalla sua particolare morfologia.

**CONCLUSIONI**

I parametri di trattamento a vapore utilizzati hanno condotto alla formazione di uno strato di ossido piuttosto irregolare costituito da magnetite e poca ematite superficiale.

La risposta all'attacco corrosivo del materiale trattato a vapore è diversa in funzione degli ambienti di prova e del tipo di prova:

- il comportamento elettrochimico è migliore di quello del materiale sinterizzato in ambiente neutro, mentre risulta praticamente analogo in ambiente acido
- nelle prove di perdita di massa il comportamento a corrosione del trattato a vapore è analogo, nelle prime 24 ore, a quello del sinterizzato, ma diventa migliore per i tempi successivi
- alla prova in camera a nebbia salina il materiale sinterizzato mostra una corrosione marcata e generalizzata men-

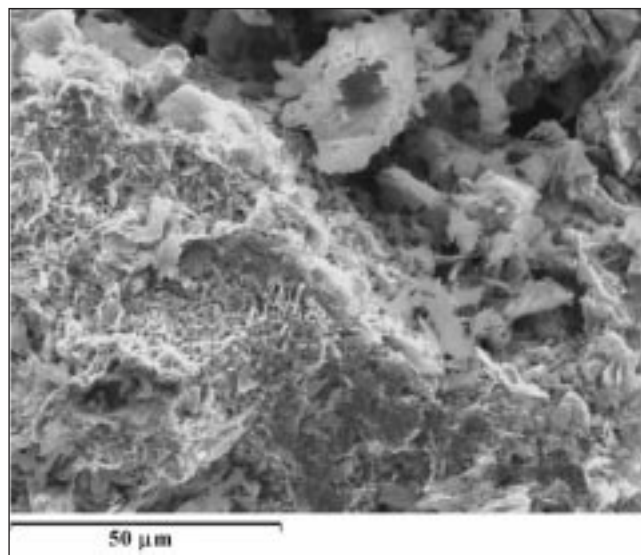


Fig. 25 – (SEM-SE, 1010x). Superficie del trattato a vapore dopo prove in perdita di massa in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05M. Residui di strato ossidato accanto a prodotti di corrosione.

Fig. 25 – (SEM-SE, 1010x). Steam treated specimen surface after 0.05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mass loss test. Residual oxidized layer near corrosion products are shown.

tre per il trattato a vapore essa è minore, localizzata e meno profonda.

La caratterizzazione delle superfici dei campioni esaminati concorda con l'ipotesi che le scarse proprietà iniziali di resistenza a corrosione siano dovute essenzialmente all'ematite presente. Essa forma uno strato sottile, poroso e localizzato principalmente sulla superficie esterna dei campioni. Una volta che lo strato chimicamente debole viene rimosso emergono le buone proprietà della magnetite e la resistenza a corrosione del materiale trattato a vapore è migliore di quella del sinterizzato.

Le prove eseguite mostrano che il trattamento a vapore è un efficace metodo per migliorare la resistenza a corrosione dei materiali sinterizzati ferrosi anche se tale miglioramento può essere diminuito dalla presenza di uno strato di ematite che deve quindi essere ridotto al minimo.

Il processo di ossidazione a vapore causa la parziale trasformazione del MnS in FeS e ossidi di ferro e di manganese. I costituenti così formati rimangono frequentemente incastonati all'interno dello strato di ossido intorno ai pori. Questo ultimo punto dovrebbe essere ulteriormente approfondito, perché potrebbe diminuire l'influenza positiva del MnS addizionato per migliorare la lavorabilità alle macchine utensili per asportazione di truciolo.

**RINGRAZIAMENTI**

Gli autori desiderano ringraziare la ditta Metalsinter (Sovico, Mi) per aver fornito i materiali da sottoporre allo studio e informazioni utili allo svolgimento di questa ricerca.

BIBLIOGRAFIA

1. F. V. Lenel: "Steam treatment of Porous Iron", Powder Met., J. Wulff editor, Cleveland, Ohio, 1942, p.512
2. R. Kieffer und W. Hotop: "Sintereisen und Sinterstahl", Springer – Verlag, Wien, 1948
3. M. Ju. Balschin: "Pulvermetallurgie", Veb Wilhelm Knapp Verlag, Halle (Saale), 1954
4. Höganäs AB: "Höganäs Iron Powder Handbook", Höganäs (Sweden), 1957-1962
5. F. W. Regel: Die Anwendung des Dampfbehandlungsverfahrens bei Gesinterten Eisenteilen", Werkstatt und Betrieb, Vol. 96, No. 8, 1963
6. P. Franklin, B. L. Davies: "The effects of Steam Oxidation on Porosity of Sintered Iron", Powder Metallurgy, No. 4, 1979, (187 – 192)
7. K. Volenik, H. Volrabova, J. Neid, M. Seberini, J. Cirk: "Structure of Oxidation Products of Sintered Steel in Superheated Steam", Powder Metallurgy, No. 3, 1978, (149 – 154)
8. G. F. Bocchini, A. Gallo, I. Montevecchi: "Treatment of Sintered Steel Parts in Steam Atmosphere", 2nd Int. Congress on Heat Treatment of Materials, AIM, Florence, 1982, April, 20 – 24 (1091 – 1102)
9. G. F. Bocchini, A. Gallo, I. Montevecchi: "Il trattamento in atmosfera di vapore di particolari in acciaio sinterizzato", La metallurgia italiana, No. 3, 1983 (180 – 187)
10. P. Beiss: "Steam Treatment of Sintered parts", P/M '90 World Conference on Powder Metallurgy, London, 2-6 July, 1990, Vol. 1 (488 – 496)
11. G. F. Bocchini: "Il trattamento a vapore dei sinterizzati ferrosi. Uno stato dell'arte", 13° Convegno Nazionale Trattamenti Termici, AIM, Salsomaggiore, 6-7 novembre 1991
12. G. F. Bocchini: "Steam Treatment of Ferrous P/M Parts", PM World Conference, 1992, June, 21 – 26, MPIF, San Francisco,
13. A. Gallo, V. Sergi: "Cinetica dell'ossidazione a vapore di materiali porosi a base ferro", 22° Congresso Nazionale AIM, Innovazione per la qualità, Bologna, May, 17 – 19, 1988
14. L. Fedrizzi, A. Molinari: "Influenza dell'aggiunta di rame in sinterizzati ferrosi sulle proprietà dello strato di ossido ottenuto per vaporizzazione", La metallurgia italiana, 12 (1985) 849-854
15. A. Molinari, L. Fedrizzi, A. Tizziani, S. De Bortoli, P.L. Bonora: "Sinterizzati ferrosi ossidati a vapore", XXI Congresso Nazionale AIM, Milano, May 7-9, 1986
16. M. Pourbaix: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", NACE, Houston, 1974
17. ISO: "Corrosion tests in artificial atmospheres - Salt spray tests", ISO 9227, 1990
18. M.R. Pinasco, P. Piccardo, E. Angelini, G.F. Bocchini, F. Rosalbino, A. Barisione: "Acciaio sinterizzato trattato a vapore: caratteristiche e proprietà degli strati ossidati", Convegno Nazionale AIM, Vicenza, Novembre 2004

A B S T R A C T

EFFECT OF STEAM TREATMENT ON THE CORROSION RESISTANCE OF SOME P/M FERROUS MATERIAL

Keywords:

steel, corrosion, powder metallurgy, material characterization

A commonly accepted opinion is that steam treatment increases the corrosion resistance of P/M ferrous materials. To confirm the scanty literature data, the behaviour of steam treated material has been investigated. The test samples have been pistons for refrigerator compressors, namely P/M parts typically steam treated. The corrosion resistance has been checked by different methods: evaluation of corrosion resistance by means of potentiodynamic tests and corrosion potential measurements in different aggressive environments; weight loss measurements in  $H_2SO_4$  solutions at different concentration; salt fog spray tests, according to the corresponding standard. The steam treated samples have been compared with only sintered parts. The materials have been characterized by measurement of density and hardness, by evaluation of pore features by image analysis, by EDXS analysis of oxide distribution. It has been found that steam treatment improves corrosion resistance in NaCl solution while the effect is modest in  $H_2SO_4$  solutions. The weight loss test indicated that corrosion products, which remain entrapped inside the inner porosity, hide the actual loss of material originated by corrosion. The collapse of particles, when the sintering necks fail, is the reason of a "jumping"

course of the results. The salt fog spray test evidenced a dramatic difference between steam treated and untreated materials. The positive results attributable to steam treatment effect are weakened by the presence of some  $Fe_2O_3$ , on the outer surfaces. This unwanted oxide frequently appear on steam treated P/M parts in case of not-perfect equipment or incomplete process control, at any stage. The different tests show that steam treatment is an effective method to improve the corrosion resistance of ferrous porous materials. However, the improvement may be weakened by the presence of a  $Fe_2O_3$  layer. This harmful oxide may form if  $H_2O/H_2$  ratio exceeds a safety limit. By and large, the results agree with the few data existing in the literature. Corrosion potential measurements and mass loss tests in acidic solution show at first a low corrosion resistance for steam treated material. This behaviour can be ascribed to the preferential dissolution of a thin and porous hematite outer layer formed on the outer surfaces of the parts, as evidenced by SEM and X-ray analysis. Once this layer is removed, the good properties of  $Fe_3O_4$  layer appear. In case of simply sintered samples, the corrosion products remain entrapped inside the inner porosity, thus hiding the actual effect of the aggressive environment. The steam oxidation process caused some transformation of MnS into FeS and Mn and Fe oxides. The so formed constituents remain frequently embedded inside the oxide layer in the pores. This last point should be investigated more deeply, because the positive influence of MnS addition on material's machinability may decrease.