

## Meccanismi di corrosione del metallo duro

G.P. De Gaudenzi, B. Bozzini

Utilizzato da oltre novant'anni nella realizzazione di utensili e componenti resistenti ad usura, in virtù di una peculiare combinazione delle proprietà di durezza e tenacità, il metallo duro trova oggi nuove applicazioni in una sempre più ampia varietà di ambienti. La necessità di fornire soluzioni che garantiscano, oltre alle proprietà tribologiche, una adeguata resistenza alla corrosione, ha condotto la ricerca accademica e quella industriale ad approfondire lo studio dei meccanismi fondamentali di interazione con l'ambiente propri di questo materiale.

La presente memoria intende contribuire alla diffusione delle conoscenze attuali sui processi di danneggiamento del metallo duro in ambienti chimicamente aggressivi di interesse industriale, allo scopo di colmare una lacuna di informazione riguardo ad un materiale le cui proprietà meccaniche e tribologiche hanno ricevuto finora maggiore attenzione.

Viene quindi illustrato il meccanismo fondamentale di attacco corrosivo, con particolare attenzione al fenomeno della cosiddetta pseudopassivazione. Inoltre, sono illustrati per sommi capi i risultati di studi sugli effetti di variabili ambientali, quali il pH e la concentrazione di specie ioniche, e della composizione del materiale, con riferimento anche agli aspetti microstrutturali. Nelle conclusioni sono accennate alcune linee di tendenza degli studi attuali.

**PAROLE CHIAVE:** METALLO DURO, CORROSIONE GALVANICA, PSEUDOPASSIVAZIONE, PH, SPETTROELETTROCHIMICA, EIS, SFG, FT-IR

### INTRODUZIONE

Il metallo duro è un materiale composito, costituito da particelle di carburo di tungsteno, che garantiscono al materiale una durezza superiore a quella degli acciai per utensile, e da una matrice metallica, nella maggior parte dei casi una lega a base cobalto, che conferisce al materiale una tenacità superiore a quella della maggior parte delle ceramiche tecniche. In virtù di questa combinazione di proprietà il metallo duro è impiegato per la realizzazione di utensili e di componenti resistenti ad usura e può senza dubbio essere considerato uno dei pilastri su cui si fonda ancora oggi lo sviluppo tecnologico ed economico della nostra civiltà.

Sviluppato in Germania a metà degli anni '20 del secolo scorso [1-3], inizialmente quale sostituto del diamante (il primo nome commerciale fu "widia" da "wie Diamant", "come il diamante") per la realizzazione di noccioli di trafilatura destinati alla produzione dei filamenti di tungsteno impiegati nell'industria delle lampadine, venne fin da subito utilizzato anche per la fabbricazione di utensili destinati alla formatura dei metalli per asportazione di truciolo.

Data la rilevanza strategica di questo materiale per l'industria manifatturiera, le sue proprietà meccaniche e la loro dipendenza dalla composizione e dalle caratteristiche microstrutturali, in particolare l'esclusivo rapporto tra durezza e tenacità e l'elevata resistenza all'usura, sono state e sono

ancora oggetto di numerosi studi ed approfondimenti (ad es. [4-19]).

Probabilmente a causa dello straordinario successo delle sue proprietà più rilevanti di ordine meccanico, per molto tempo il comportamento a corrosione del metallo duro ha ricevuto scarsa attenzione. Fino alla fine degli anni '80, la gran parte degli studi era mirata ad una classificazione empirica dei gradi di metallo duro rispetto ai differenti ambienti industriali [20-22]. Questi lavori evidenziarono il ruolo del legante metallico, mostrando come l'impiego del nichel conferisca una maggiore resistenza ad ambienti aggressivi. Nel corso degli

**Gian Pietro De Gaudenzi**

F.I.L.M.S. S.p.A. - OMCD Group, Anzola d'Ossola (VB)

**B. Bozzini**

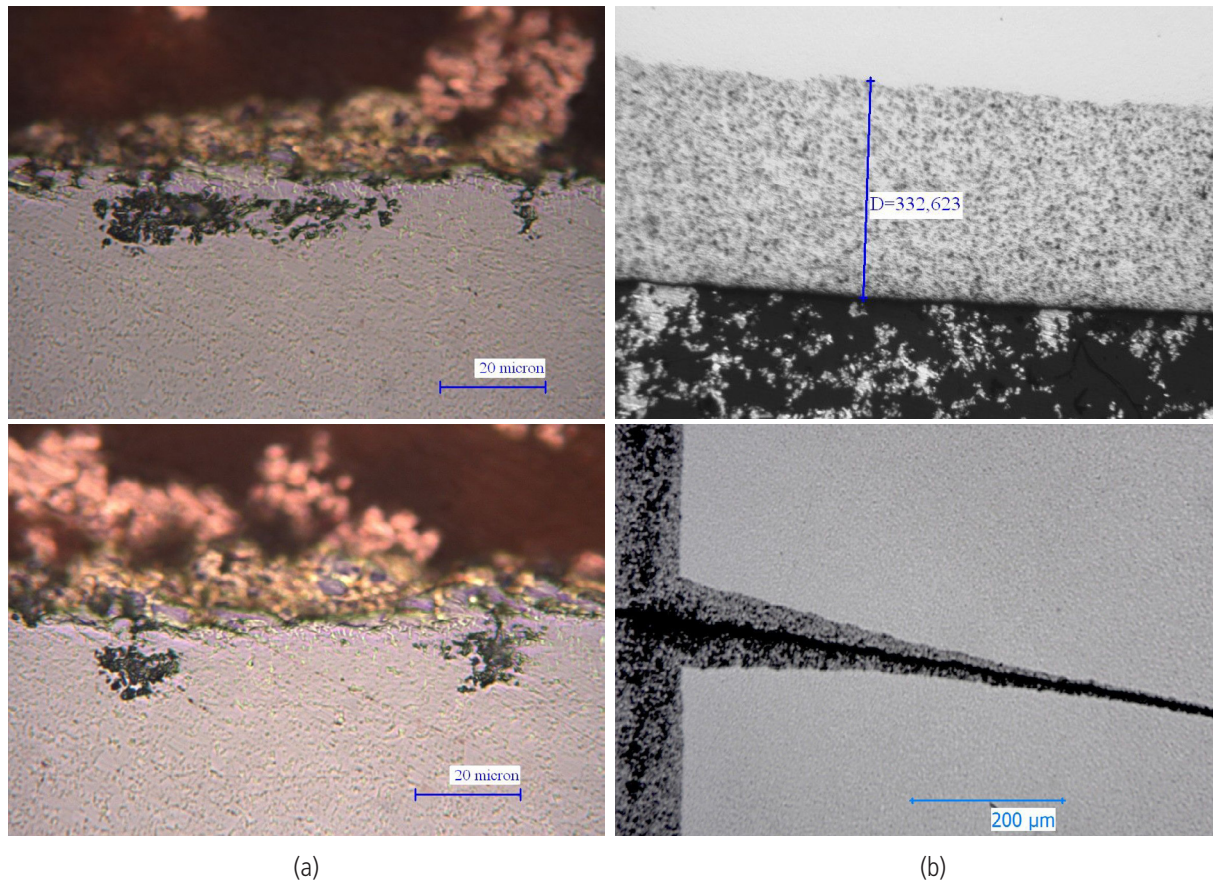
Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione, Università del Salento, Lecce

anni '90 nuovi scenari applicativi indussero i ricercatori ad incrementare gli sforzi per approfondire la conoscenza degli aspetti fondamentali dei meccanismi di corrosione del metallo duro. Innanzitutto era iniziata una progressiva espansione dei settori di applicazione del metallo duro, che vedevano questo materiale impiegato soprattutto nella realizzazione di componenti resistenti ad usura. Quindi l'utilizzo del metallo duro non risultò più esclusivo delle industrie meccanica e mineraria, ma si estese anche ai settori oil&gas (anelli di tenuta, componenti di valvole ed otturatori, rivestimento di coclee di centrifughe a decanter per i fanghi di pozzo), alimentare (pale e rivestimenti di impastatori, ugelli di omogeneizzazione), agricolo (rivestimenti di vomeri e benne), tessile (guida filo) e bio-medicale (frese odontoiatriche, bisturi). Il metallo duro si trovava quindi a dover fronteggiare ambienti chimicamente aggressivi molto variati e di natura differente da quella delle officine meccaniche. Nella seconda metà degli anni '90 Human ed Exner pubblicarono tre articoli [23-25] (il terzo in collaborazione con Roebuck) in cui venne discusso il ruolo del legante metallico in quanto lega multi-componente (ad es., Co-W-C) e venne proposto il meccanismo della pseudo-passivazione. Questi articoli pionieristici sono rimasti un riferimento per molti successivi studi sull'argomento.

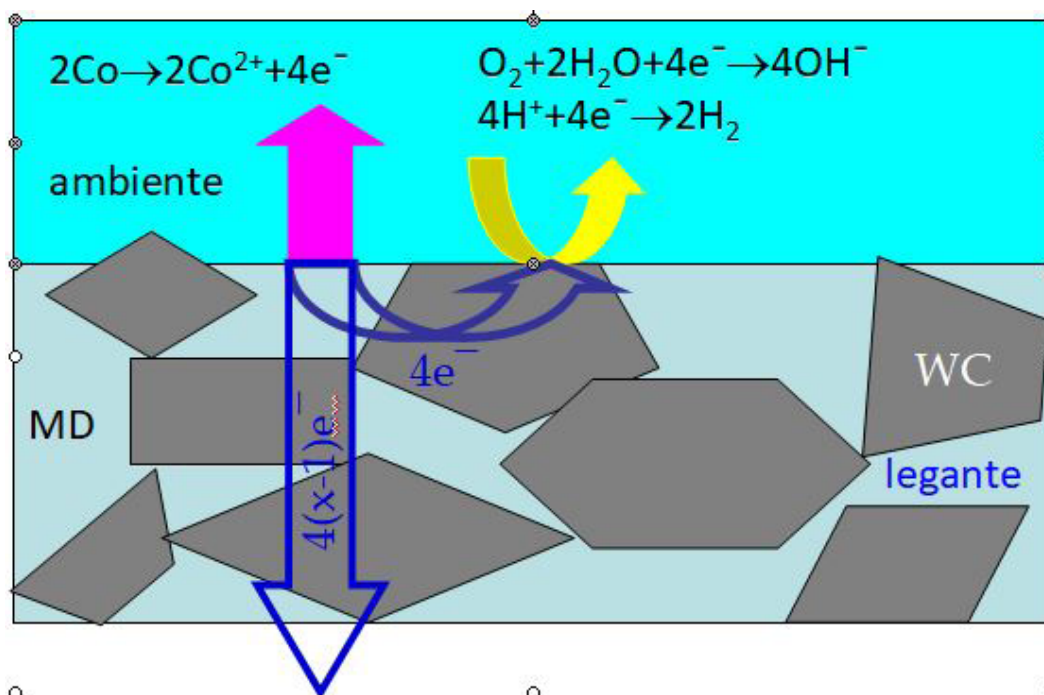
Negli stessi anni lo sviluppo tecnologico degli impianti di elettroerosione, utilizzati per il taglio e la formatura del metallo duro, portarono all'attenzione nuove casistiche di danneggiamento, correlabili a processi corrosivi. La tecnologia di elettroerosione era infatti già impiegata dagli anni '80 per tagliare e sagomare matrici e punzoni di stampi in metallo duro, ma essendo le condizioni di lavorazione del metallo duro notoriamente differenti da quelle impiegate per il taglio ottimizzato di altri materiali, non si era in questa fase in grado di evitare la formazione di superfici rugose e ricche di difetti. Tale difettosità superficiale generata dalla subottimalità del processo di taglio per elettroerosione veniva poi eliminata mediante lavorazioni meccaniche con asportazione di truciolo. Nell'ultimo decennio del secolo scorso il miglioramento del controllo dell'elettronica di potenza consentì di porre sul mercato macchine per elettroerosione in grado di ottenere superfici di metallo duro con la rugosità desidera-

ta, ottenibile attraverso una serie di passaggi successivi a quello iniziale di taglio, condotti senza mai togliere il pezzo dalla macchina e senza lavorazioni meccaniche e, quindi, con notevoli risparmi in termini di tempi di produzione e di costi. Risultò presto evidente però un drammatico aumento dei casi di frattura inattesa dei pezzi, sia durante le lavorazioni stesse che in applicazione. L'origine di questi fenomeni venne individuata nel prodursi di inneschi di cricche dovuti all'interazione tra il danneggiamento prodotto da processi corrosivi e quello dovuto alla fatica termica indotta dallo scorrere dell'arco lungo il profilo di taglio (Fig. 1a) [26,27]. Applicazioni nell'alimentare e nel petrolchimico evidenziarono parimenti problematiche di natura corrosiva. Il diffondersi della pratica di pastorizzazione ad alta pressione dei liquidi alimentari (prodotti lattiero-caseari, succhi e polpe di frutta, passati vegetali, salse quali la guacamole) favorì l'adozione del metallo duro per la realizzazione degli ugelli e degli otturatori. Questi componenti possono subire attacchi corrosivi sia da parte dei liquidi trattati (particolarmente aggressiva la salsa ketchup a base di pomodoro) che da parte dei liquidi impiegati per il lavaggio degli impianti tra un trattamento ed il successivo. In questi casi il meccanismo corrosivo interagisce sinergicamente con i processi erosivi che si producono al passaggio degli alimenti liquidi in pressione (Fig. 1b). Nel caso emblematico delle valvole impiegate per l'abbattimento della pressione nei condotti di estrazione di petrolio e gas, il metallo duro si trova a fronteggiare fenomeni di erosione-corrosione innescati dai fluidi tetrafasici (Idrocarburi liquidi e gassosi, acqua di mare e sabbia) con cui viene a contatto. L'importanza dei processi industriali e delle applicazioni in cui il metallo duro poteva e può essere introdotto è stata la motivazione che ha favorito l'interesse ad approfondire lo studio dei meccanismi di corrosione [26,28-37]. Lo scopo ultimo di questa attività è permettere l'individuazione di soluzioni che consentano una estensione delle proprietà di questo particolare materiale.

Il presente lavoro intende contribuire a informare riguardo allo stato delle conoscenze sui meccanismi di corrosione del metallo duro e quali siano i principali temi aperti sull'argomento.



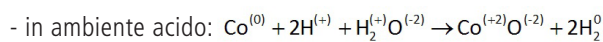
**Fig. 1** - Danneggiamento indotto da (a) processi taglio EDM, (b) corrosione in ambienti dell'industria alimentare  
 Fig. 1 - Corrosion morphologies due to (a) EDM cutting processes, (b) corrosion attack in food industry environments



**Fig. 2** - Meccanismo di corrosione per immersione in ambiente corrosivo  
 Fig. 2 - Corrosion mechanism due to a liquid aggressive environment

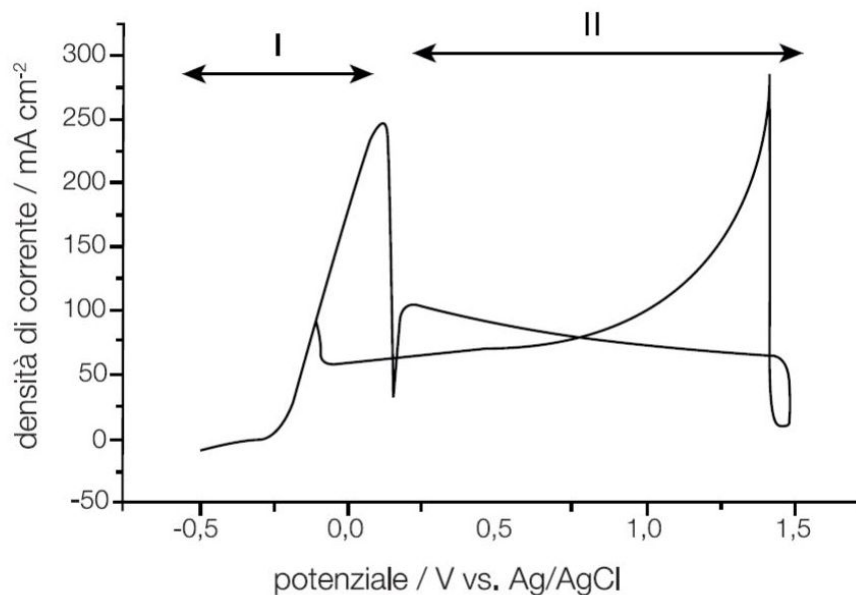
## IL MECCANISMO DI CORROSIONE DEL METALLO DURO E LA PSEUDOPASSIVAZIONE

Se si considera il sistema base di composizione, WC-Co, l'elevata conducibilità elettronica del carburo di tungsteno [38], che è un composto interstiziale, conferisce al metallo duro in contatto con un liquido la natura di materiale metallico bifasico. Il processo di corrosione avviene secondo il modello dell'accoppiamento galvanico, in cui il WC gioca il ruolo di specie nobile. Sulla superficie del materiale si svolgono quindi due reazioni complementari: l'ossidazione anodica del cobalto, con il rilascio di elettroni e la dissoluzione del legante metallico in forma di ioni (Fig. 2), e la riduzione catodica di specie appartenenti all'ambiente aggressivo, che avviene per sottrazione di elettroni alla fase WC. Le reazioni di ossidoriduzione in ambienti differenti possono essere schematizzate come di seguito:



Va evidenziato che le singole reazioni parziali avvengono in siti differenti della stessa superficie: l'ossidazione in corrispondenza del Co, la riduzione su grani di WC. Oltre che per

contatto con un ambiente aggressivo esterno, tali reazioni possono avvenire anche per una connessione elettrica che estrae elettroni (correnti vaganti o indotte, contatti con altri metalli). Talune condizioni possono inoltre causare l'ossidazione del WC in alternativa o in aggiunta a quella di specie dell'ambiente aggressivo. In realtà, la natura del sistema WC-Co mostra alcune complessità. La fase legante è costituita da una soluzione solida di Co con W e C. Secondo Exner [23-25] il tenore di W e C nel Co a temperatura ambiente è rispettivamente pari a 4 wt% e 0.02 wt%. La superiore resistenza alla corrosione che questa lega mostra rispetto al cobalto puro è stata attribuita ad un effetto di stabilizzazione della fase  $\alpha$ (fcc) [25], dovuto alla presenza di W e C: il potenziale di corrosione aumenta al crescere del tenore di entrambi gli alliganti e la densità di corrente massima diminuisce all'aumentare della frazione di fase  $\alpha$ . Inoltre, il comportamento della lega in ambienti acidi si caratterizza per un fenomeno che è stato definito di pseudopassivazione [25,39,40]. Tale comportamento è stato spiegato con la formazione di uno strato poroso di prodotti di corrosione sulla superficie attaccata, che induce un aumento della caduta ohmica a cavallo dello strato stesso.

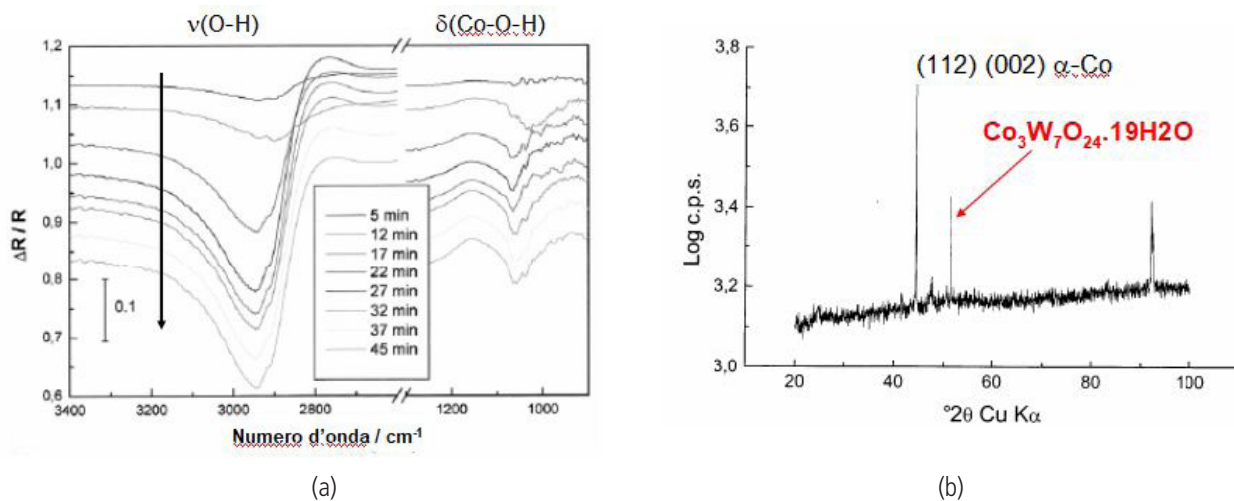


**Fig. 3** - Comportamento di pseudopassivazione di una lega  $\text{CoW}_{0.013}\text{C}_{0.001}$  in  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ : (I) ossidazione selettiva del cobalto, (II) pseudopassivazione con la formazione di strati di ossidi misti idrati ( $\text{Co}_3\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ )

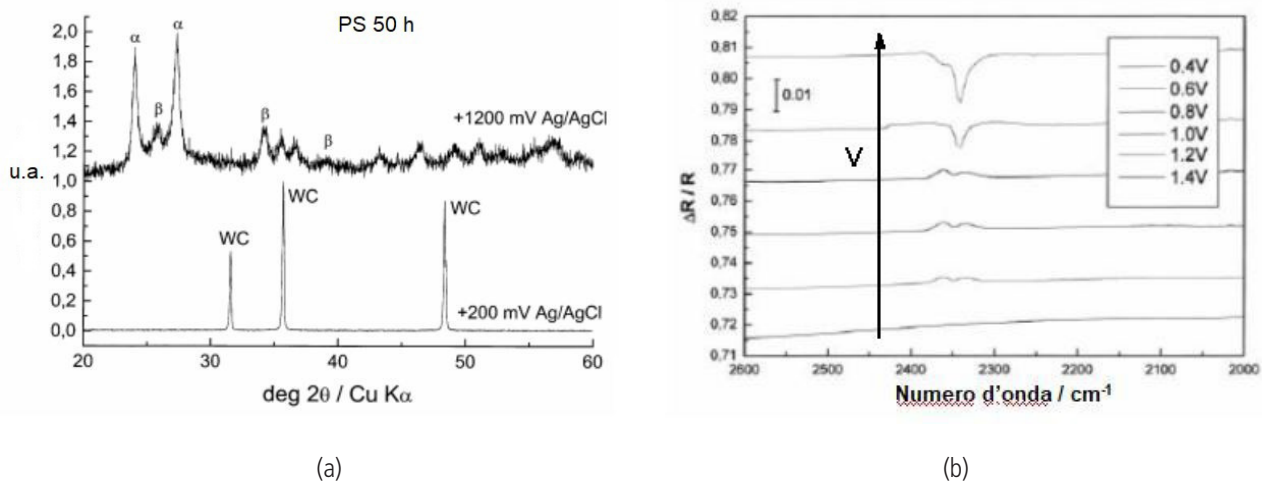
*Fig. 3 - Pseudo-passivation behaviour of a  $\text{CoW}_{0.013}\text{C}_{0.001}$  alloy in  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ : (I) cobalt selective oxidation, (II) pseudo-passivation and formation of mixed hydrated oxide layers ( $\text{Co}_3\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ )*

In Fig. 3 il fenomeno di pseudopassivazione è illustrato da una potenziodinamica condotta in 1 M  $H_2SO_4$  su una lega contenente 1.32 at% di W e 0.10 at% di C [20]. Il massimo di corrente è dovuto all'ossidazione selettiva del cobalto, che provoca la formazione di idrossidi, come dimostrato dall'evoluzione degli spettri FT-IR di Fig. 4a [36]. La dissoluzione del Co porta ad un arricchimento superficiale in

tungsteno e alla successiva formazione di ossidi misti idrati ( $Co_3W_7O_{24} \cdot 19H_2O$ , Fig. 4b [37]), che inducono il comportamento di pseudopassivazione [41]. A eventuali fenomeni di de-passivazione, dovuti al cedimento meccanico degli strati arricchiti in tungsteno, fa seguito la riformazione del film protettivo.



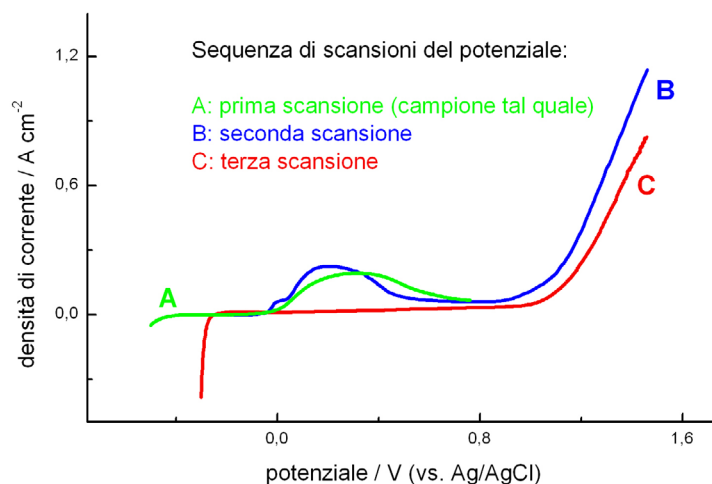
**Fig. 4** - (a) Spettri FT-IR nelle regioni delle vibrazioni  $\nu(O-H)$  e  $\delta(Co-O-H)$  in funzione del tempo [36]; (b) spettro XRD della superficie di un campione di lega  $CoW_{0.013}C_{0.001}$  dopo voltammetria a scansione lineare in soluzione 0.1M  $H_2SO_4$   
 Fig. 4 - FT-IR spectra in the  $\nu(O-H)$  and  $\delta(Co-O-H)$  vibration regions as a function of time [36]; (b) XRD spectrum of the surface of a  $CoW_{0.013}C_{0.001}$  alloy sample after linear scanning voltammetry in a 0.1M  $H_2SO_4$  solution



**Fig. 5** - (a) Spettri XRD della superficie di WC-12 Co dopo 50 ore di misura potenziostatica ( $\alpha: WO_3 \cdot H_2O$ ,  $\beta: WO_3 \cdot 2H_2O$ ); (b) spettri FT-IR nella regione della vibrazione  $\nu(CO)$  in funzione del potenziale [36]  
 Fig. 5 - (a) XRD spectra of the surface of a WC-12Co alloy after 50 hrs of potentiostatic measurement ( $\alpha: WO_3 \cdot H_2O$ ,  $\beta: WO_3 \cdot 2H_2O$ ); (b) FT-IR spectra in the  $\nu(CO)$  vibration region as a function of applied potential [36]

Il comportamento del WC in condizioni di ossidazione ed il ruolo del W nel meccanismo di pseudopassivazione sono illustrati a titolo di esempio nelle Figg. 5 e 6. In Fig. 5a sono mostrati gli spettri XRD delle superfici di due campioni di WC-13Co dopo 50 h di misura potenziostatica a +200 e +1200 mV vs. Ag/AgCl in una soluzione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH 5. Al potenziale di dissoluzione del legante (+200 mV) la superficie non mostra la presenza di Co: è presente il solo WC, mentre a

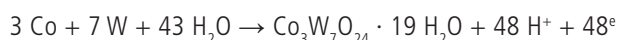
+1200 mV viene rilevata la presenza di due ossidi idrati del W ( $\alpha$ : WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O,  $\beta$ : WO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O). La figura 5b riporta l'evoluzione al crescere del potenziale anodico (ovvero del potere ossidante) dello spettro FT-IR nella regione della vibrazione  $\nu(\text{CO})$ , indicativa della formazione di CO<sub>2</sub> idratata a partire da 0.6 V, da attribuirsi alla reazione di ossidazione del C contenuto nel WC.



**Fig. 6** - Ruolo dell'ossidazione del W nel processo di pseudopassivazione. Scansioni potenziodinamiche: (A) con potenziale anodico terminale nella zona di pseudopassivazione, (B) con potenziale anodico terminale nella zona di dissoluzione del WC e (C) misurata dopo la formazione di ossidi misti ricchi in W

*Fig. 6 - W oxidation role in the pseudo-passivation mechanism. Potentiodynamic scans: (A) terminal anodic potential in the pseudo-passivation potential range, (B) terminal anodic potential in the WC oxidation potential range, (C) after the formation of W-rich mixed oxides*

In Fig. 6 sono riportate tre scansioni voltammetriche (A, B e C) esemplificative, realizzate in successione su un grado di metallo duro contenente il 12 wt% Co. La prima (A), fermata a +750 mV, in zona di pseudopassivazione, evidenzia il picco di dissoluzione del cobalto. La seconda (B) mostra ancora un picco di densità di corrente dovuto alla dissoluzione del cobalto, ma in questo caso la scansione è stata estesa fino a potenziali di ossidazione del WC [42]. La successiva scansione (C) si caratterizza invece per l'assenza di un picco di densità di corrente paragonabile ai precedenti. Questo comportamento è attribuito ad un meccanismo di passivazione, attivato dall'incorporazione nei prodotti di corrosione di W provenienti anche dall'ossidazione del WC e pertanto in quantità superiori a quelle disponibili in soluzione nel legante metallico. Questo processo, schematizzabile con la reazione:



provoca la formazione degli ossidi misti succitati che si depositano sulla superficie del materiale interferendo con i processi di dissoluzione del legante metallico.

La Fig. 7 riporta due misure potenziostatiche condotte in successione ad un medesimo potenziale in zona di dissoluzione attiva. La prima misura mostra il processo di dissoluzione attiva del cobalto (intervallo A della prima potenziostatica) e la formazione dello strato pseudopassivante (intervallo B). L'effetto del progressivo arricchimento in W del legante metallico si evidenzia nell'intervallo C e nell'andamento della seconda potenziostatica. Le cinetiche di queste tre fasi si prestano ad essere rappresentate dai modelli di crescita di film sotto riportati, i cui parametri possono essere impiegati per la classificazione del comportamento di gradi differenti:

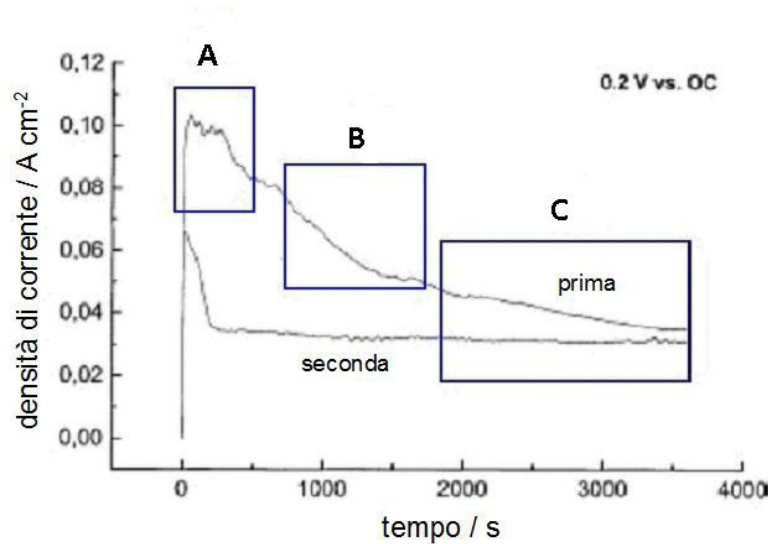
$$(A) \quad i_A = a - bt$$

$$(B) \quad i_B = \frac{c}{\sqrt[3]{t}}$$

$$(C) \quad i_C = \frac{d}{\sqrt{t}}$$

L'equazione (A) modella un processo di crescita lineare, in cui il film non inibisce il processo di corrosione; l'equazione (C) rappresenta una crescita parabolica, la cui velocità è con-

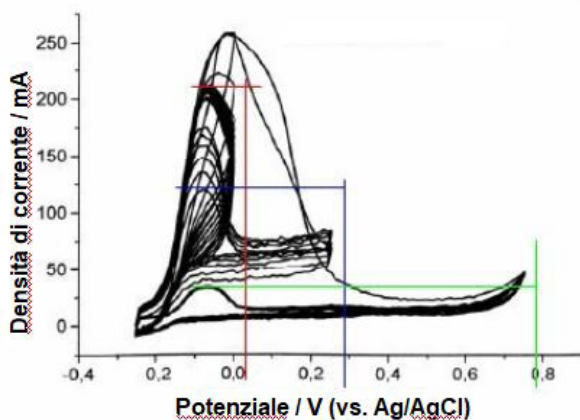
trollata dalla diffusione di prodotti di corrosione attraverso il film stesso e l'equazione (2) modella una situazione intermedia fra (A) e (B).



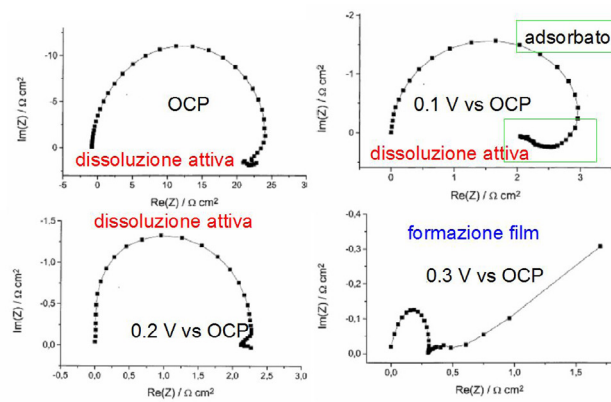
**Fig. 7** - Transitori potenziostatici misurati in successione al potenziale di dissoluzione attiva  
*Fig. 7 - Successive potentiostatic transients at active dissolution potential*

La tendenza all'instaurarsi di un processo di pseudopassivazione è evidenziata anche da altre tecniche di misura elettrochimiche, come la voltammetria ciclica e la spettrometria di impedenza (Fig. 8) [41]. In Fig. 8a si mostrano tre serie di voltammetrie cicliche con differenti valori di potenziale anodico terminale: all'interno del picco di dissoluzione del legante

metallico (barra rossa), nel pianerottolo di pseudopassivazione (barra blu) e nell'intervallo tipico dell'inizio dell'ossidazione del WC (barra verde). E' evidente come, quando viene rilasciata una quantità elevata di W, il valore massimo della densità di corrente del picco di dissoluzione del legante sia drasticamente ridotto.



(a)



(b)

**Fig. 8** - Lega  $CoW_{0.013}C_{0.001}$  in  $1\text{ M }H_2SO_4$ : tendenza alla pseudopassivazione in misure di (a) voltammetria ciclica e (b) spettroscopia di impedenza [41]

*Fig. 8 -  $CoW_{0.013}C_{0.001}$  alloy in  $1\text{ M }H_2SO_4$ : trend to pseudo-passivation showed by (a) cyclic voltammetry, (b) impedance spectroscopy [41]*

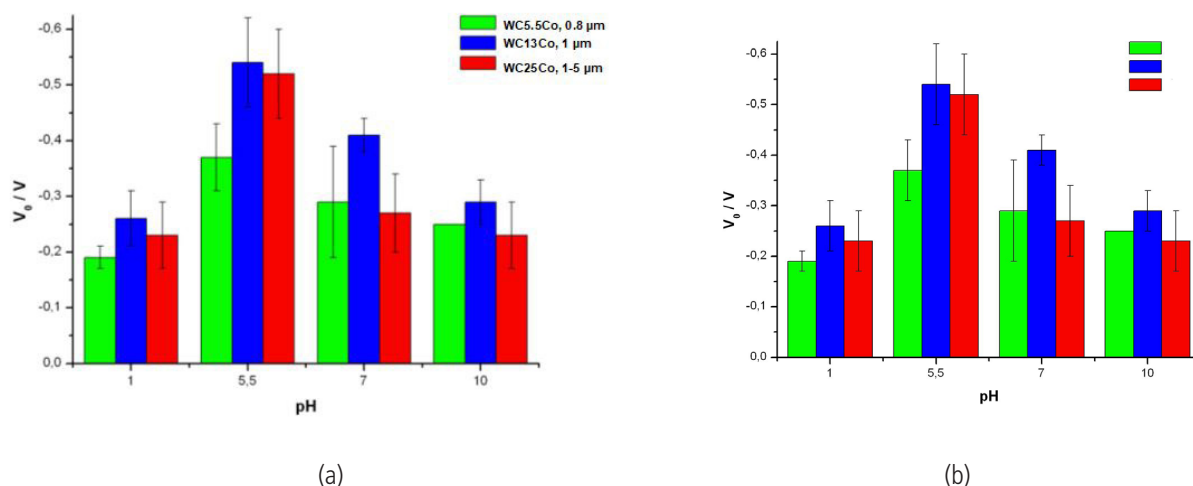
In Fig. 8b sono mostrati quattro spettri di impedenza misurati a potenziali nell'intorno del picco di dissoluzione anodica. L'andamento degli spettri evidenzia il cambiamento delle cinetiche di reazione determinato dall'instaurarsi delle condizioni per la formazione di un film protettivo: i semicerchi osservati alle basse polarizzazioni anodiche, dovuti alla presenza di una reazione elettrochimica la cui velocità è controllata esclusivamente dal potenziale applicato, denotano dissoluzione attiva, mentre la zona lineare a bassa frequenza ottenuta a  $0.3 V_{OCP}$ , ascrivibile a fenomeni diffusivi, indica la formazione di un film che inibisce la corrosione.

## EFFETTO DELL'AMBIENTE E DELLA COMPOSIZIONE DEL METALO DURO

Anche gli effetti corrosionistici di alcune caratteristiche ambientali, quali il pH e la presenza di ioni aggressivi, e di caratteristiche microstrutturali legate alla composizione del grado sono stati oggetto di studio. In base alla stabilità chimico-fisica, le due fasi costituenti il metallo duro mostrano un comportamento opposto in funzione del pH dell'ambiente. Il Co

è stabile in soluzioni alcaline e si dissolve in soluzione neutre ed acide. Il WC, al contrario, di scioglie in soluzioni alcaline, mentre si stabilizza al diminuire del pH.

In un ambiente industriale, localmente può prodursi una alternanza di condizioni di pH. In un caso tipico, la reazione di riduzione di natura galvanica provoca un aumento locale del pH della soluzione. Il WC è instabile in soluzione alcalina ed il W si dissolve selettivamente in base ad un meccanismo che si svolge in due reazioni, una elettrochimica che porta alla formazione di  $WO_3$  ed una chimica che porta in soluzione l'ossido come ione tungstato ( $WO_4^{2-}$ ) [30]. La dissoluzione del W provoca un arricchimento in C della superficie, favorendone il comportamento catodico. D'altro canto, se da un lato l'effetto del locale incremento del pH inizialmente consente una più facile passivazione del Co, la dissoluzione del  $WO_3$  torna a ridurre il pH locale, determinando un attacco accelerato del Co presente intorno ai grani di WC e realizzando una sequenza ciclica di processi [43].



**Fig. 9** - (a) Potenziale di corrosione  $V_0$  e (b) densità di corrente di passivazione  $i_p$  in funzione della composizione del metallo duro (espressa in termini di tenore di cobalto e di distribuzione granulometrica del WC) e del pH dell'ambiente

*Fig. 9 - (a) Corrosion potential  $V_0$  and (b) passivation current density  $i_p$  as a function of hardmetal composition (cobalt content and WC grain size distribution) and environmental pH*

In Fig. 9 è mostrato l'effetto del pH sul potenziale di corrosione  $V_0$  e sulla densità di corrente di passivazione  $i_p$  misurato per tre gradi di metallo duro tipo WC-Co che si distinguono per tenore di Co e distribuzione granulometrica del WC ( $s_{WC}$ ): il primo grado ha tenore di Co pari a 5.5 wt% con  $s_{WC}$  submicronica, il secondo contiene 13 wt% Co con  $s_{WC}$  pari a ca. 1 μm e il terzo contiene 25 wt% Co con  $s_{WC}$  distribuita tra 1 e 5 μm.  $V_0$  è essenzialmente funzione del pH, risultando scarsamente dipendente dalla composizione, mentre  $i_p$  è fortemente influenzata dalla composizione del materiale [44].

Infatti, le cinetiche di corrosione risultano essere correlabili a caratteristiche microstrutturali, quali la distribuzione della dimensione dei grani di WC e lo spessore medio dello strato di legante metallico che li circonda, generalmente quantificato

in termini di cammino libero medio  $\lambda$ , quantità a sua volta funzione del tenore di legante e della dimensione media dei grani di carburo. In particolare, la resistenza all'attacco è tanto maggiore quanto più  $\lambda$  è piccolo e, quindi, quanto minori sono il tenore di legante metallico e la dimensione dei grani di carburo di tungsteno [30, 44]. Questo comportamento è interpretabile tenendo conto del fatto che la dissoluzione del cobalto è accelerata al crescere del rapporto fra l'area della superficie anodica (esposizione superficiale del legante metallico) e di quella catodica (esposizione superficiale del carburo di tungsteno). Inoltre, il trasporto delle specie chimicamente aggressive alla superficie del legante metallico e l'evacuazione dei prodotti di corrosione dalla superficie attaccata sono tanto più lenti quanto più sono sottili le aree comprese fra i

grani di carburo di tungsteno, cioè quanto minore è  $\lambda$ . L'effetto di ioni presenti nell'ambiente è stato studiato in correlazione a particolari ambienti applicativi [30,31,34,37,40,45,46]. L'effetto di ioni cloruro o solfato gioca un ruolo secondario in ambienti neutri, ma diventa più significativo nelle soluzioni acide [34] o alcaline [30]. In particolare, la presenza di ioni cloruro aumenta le cinetiche di corrosione in soluzioni a pH 10, dove la scarsa solubilità dei prodotti di corrosione porterebbe altrimenti ad un rallentamento delle reazioni. In queste condizioni, l'attacco corrosivo procede in maniera localizzata, dando luogo a forme di valolatura.

L'effetto di ioni cianuro (CN<sup>-</sup>) è stato studiato in [40,41] impiegando metodologie spettrochimiche quali la spettroscopia di generazione di frequenza somma (Sum Frequency Generation, SFG) e l'elettroriflettanza, applicate sia ad una lega  $\text{CoW}_{0,013}\text{C}_{0,001}$ , rappresentativa del legante metallico, che ad un reale sistema WC-Co. La dipendenza temporale delle proprietà vibrazionali ed elettroniche della superficie anche in condizioni di polarizzazione catodica, che risulta essere insufficiente a proteggere il materiale, dimostrano l'elevata sensibilità del legante metallico alla presenza di ioni cianuro. In [46] l'effetto della presenza di ioni cianuro e tiocianato (SCN<sup>-</sup>) e di un tipico inibitore di corrosione quale il mercaptobenzotiazolo (MBT) è studiato con riferimento ad ambienti riscontrabili nell'estrazione e nella lavorazione degli idrocarburi e messo in correlazione alla composizione del legante metallico. In particolare, viene evidenziato che il metallo duro con legante a base cobalto mostra scarsa resistenza a questo tipo di ambienti, mentre quello con legante a base Ni o NiCo è in grado di produrre fenomeni di pseudopassivazione in ambienti scarsamente ossidanti, con eccezione di quelli contenenti ioni cianuro, che sono risultati essere particolarmente aggressivi per questo tipo di gradi. Un grado con legante a base cobalto addizionato di rutenio si è dimostrato particolarmente resistente a tutti gli ambienti considerati. Il MBT è risultato efficace nell'offrire un effetto protettivo ai materiali investigati in tutti gli ambienti oggetto del nostro studio.

Riguardo all'impiego di potenziali inibitori di corrosione, risultati positivi sono stati ottenuti anche con sostanze come il sodiolaurilsolfato (SLS) ed il citrato di sodio [39].

## CONCLUSIONI

Il metallo duro è un materiale che si distingue per un peculiare rapporto fra le proprietà di durezza e tenacità e per questo motivo è stato tradizionalmente impiegato nella realizzazione di utensili e di componenti resistenti ad usura. La tendenza ormai consolidata ad estendere il campo di applicazioni di questo materiale, oggi utilizzato anche in ambienti chimicamente aggressivi, impone un adeguato approfondimento delle conoscenze riguardo al suo comportamento a corrosione allo scopo di ottimizzarne le prestazioni.

In questa memoria si è documentato che il principale meccanismo di attacco del metallo duro è quello galvanico, legato alla natura composita del materiale. Particolare attenzione è stata dedicata all'esposizione del meccanismo di pseudopassivazione e dei suoi aspetti metallurgici e chimici, per la potenzialità che dimostra nell'offrire criteri di sviluppo di composizioni sempre più performanti dal punto di vista della resistenza a corrosione. In particolare, è stato mostrato come questo meccanismo è correlabile da un lato ad una nobilitazione del potenziale elettrochimico del legante metallico e dall'altro alla composizione dei prodotti di corrosione ed alla loro attitudine a formare film compatti. Inoltre, sono stati discussi gli effetti di parametri composizionali e ambientali, quali il pH e la presenza di ioni aggressivi. Infine sono stati riportati i risultati di ricerche mirate all'identificazione ed alla comprensione dell'azione di inibitori di corrosione, che potrebbero essere addizionati all'ambiente.

Questa raccolta di informazioni ha evidenziato il ruolo svolto dalle tecniche di indagine chimica ed elettrochimica classiche e da quelle spettroelettrochimiche e di superficie, che consentono di evidenziare i processi alla scala rilevante. Attualmente le principali linee di sviluppo degli studi in ambito accademico ed industriale sono incentrate sulla comprensione del ruolo giocato dall'alligazione della matrice metallica, con riferimento anche alla eventuale sostituzione completa del cobalto quale elemento principale, e sull'impiego di metodologie di analisi, quali la microscopia a scansione di fotoelettroni (Scanning Photo-Electron Microscopy, SPEM) e la microscopia a raggi X, in grado di fornire dettagliate informazioni riguardo alla spazio-dipendenza della struttura e della chimica degli strati pseudopassivanti.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] K. SCHRÖTER, Deutsches Reich Patentschrift 420689 (richiesto 1923, pubblicato 1925)
- [2] K. SCHRÖTER, Deutsches Reich Patentschrift 434527 (richiesto 1925, pubblicato 1926)
- [3] H. KOLASKA, The dawn of the hardmetal age, PMI 24 (1992) 311.
- [4] J. GURLAND, P. BARDZIL, Relation of Strength, Composition, and Grain Size of Sintered WC-Co Alloys, JOM 7 (1955) 2/311-315.
- [5] H.E. EXNER, J. GURLAND, A review of parameters influencing some mechanical properties of tungsten carbide-cobalt alloys, Powder Metallurgy 13/35 (1970) 13-31.
- [6] O. RÜDIGER, H.E. EXNER, Application of basic research to the development of hard metals, Powder Metallurgy Int.al 8 (1976) 1/7-13.
- [7] E.A. ALMOND, Deformation Characteristics and Mechanical Properties of Hardmetals, in: R.K. Viswanadham, D.J. Rowcliffe, J. Gurland (eds), Science of Hard Materials (1983) Springer, Boston, MA.
- [8] H. LE ROUX, Microstructure and the transverse rupture strength of cemented carbides, R&HM (1986) 6/99-100.

- [9] L.J. PRAKASH, Properties of submicron WC-based cemented carbides, *MPR* (1989) 12/835-838.
- [10] D. G. F. O'QUIGLEY, S. LUYCKXH, M. N. JAMES, An Empirical Ranking of a Wide Range of WC-Co Grades in Terms of their Abrasion Resistance Measured by the ASTM Standard B 611-85 Test, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 15 (1997) 73-79.
- [11] P. KINDERMANN, P. SCHLUND, H.-G. SOCKEL, M. HERR, W. HEINRICH, K. GÖRTING, U. SCHLEINKOFER, High-temperature fatigue of cemented carbides under cyclic loads, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 17 (1999) 55-68.
- [12] Y. TORRES, M. ANGLADA, L. LLANES, Fatigue mechanics of WC-Co cemented carbides, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 19 (2001) 341-348.
- [13] Yu.V. MILMAN, S. LUYCKX, V.A. GONCHARUK, J.T. NORTHROP, Mechanical properties in bending tests and mechanical behaviour of submicron and micron WC-Co grades at elevated temperatures, *Proc. 15th Int. Plansee Seminar*, Eds. G. Kneringer, P. Rödhammer, H. Wildner, Plansee Holding AG, Reutte (2001), vol. 2, 75-90.
- [14] H. ENGQVIST, S. EDERYD, S. HOGMARK, B. UHRENIUS, Sliding wear of cemented carbides, *Proc. 15th International Plansee Seminar*, Eds. G. Kneringer, P. Rodhammer, H. Wildner, Plansee Holding AG, Reutte (2001), Vol. 2, 267-278
- [15] JÜRI PIRSO, MART VILJUS, SERGEI LETUNOVITŠ, Friction and dry sliding wear behaviour of cermets, *Wear* 260 (2006) 815-824.
- [16] M.G. GEE, A. GANT, B. ROEBUCK, Wear mechanisms in abrasion and erosion of WC/Co and related hardmetals, *Wear* 263 (2007) 137-148.
- [17] Y. TORRES, J.M. TARRAGO, D. COUREAUX, E. TARRÉS, B. ROEBUCK, P. CHAN, M. JAMES, B. LIANG, M. TILLMAN, R.K. VISWANADHAM, K.P. MINGARD, A. MESTRA, L. LLANES, Fracture and fatigue of rock bit cemented carbides: Mechanics and mechanisms of crack growth resistance under monotonic and cyclic loading, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 45 (2014) 179-188.
- [18] S.V. EMANI, A.F.C. RAMOS DOS SANTOS, L.L. SHAW, Z. CHEN, Investigation of microstructure and mechanical properties at low and high temperature of WC-6 wt% Co, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 58 (2016) 172-181.
- [19] L. EMANUELLI, M. PELLIZZARI, A. MOLINARI, F. CASTELLANI, E. ZINUTTI, Thermal fatigue behaviour of WC-20Co and WC-30(CoNiCrFe) cemented carbide, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 60 (2016) 118-124.
- [20] H.S. KALISH, Corrosion of cemented carbides, *ASM Metals Handbook*, Volume 13, 9th Ed.: Corrosion, ASM International, Metal Park, OH 1987, pp. 846-858.
- [21] D. ZURMEGEDE, E. HEITZ, Corrosion behaviour of metalmatrix composites in chloride containing solutions, *Mater. Corros.* 37 (1986) 207-214.
- [22] H. FORDSMAND, E. GALLI, K.A. THORSEN, Measurement of corrosion rate on cemented carbides with alloyed binders via polarisation resistance, in: H. Bildstein, et al., (Eds.), *Proc. 12th Int. Plansee Seminar*, Vol. 2, Plansee AG, Reutte 1989, pp. 429-442.
- [23] A.M. HUMAN, H.E. EXNER, Electrochemical behaviour of tungsten-carbide hardmetals, *Mater. Sci. Eng. A* 209 (1996) 180.
- [24] A.M. HUMAN, H.E. EXNER, The relationship between electrochemical behaviour and in-service corrosion of WC based cemented carbides, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 15 (1997) 65-71.
- [25] A.M. HUMAN, B. ROEBUCK, H.E. EXNER, Electrochemical polarisation and corrosion behaviour of cobalt and Co(W,C) alloys in 1 N sulphuric acid, *Mater. Sci. Eng. A* 241 (1998) 202.
- [26] G.P. DE GAUDENZI, Lavorazioni EDM: vince il metallo duro, *Stampi* (2000) 03/220-225.
- [27] G. POLI, M. VIGNALE, La lavorazione dei metalli per elettroerosione, *La Metallurgia Italiana* 86 (1994) 4/243-252.
- [28] S. SUTTHIRUANGWONG, G.MORI, R. KOESTERS, Passivity and pseudopassivity of cemented carbides, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 23 (2005) 129-136
- [29] T.S. CASTBERG, R. JOHNSEN AND J. BERGET, Corrosion and subsequent erosion of hardmetals: Dependence of WC grain size and distribution, and binder Composition, *Mater. Corros.* 66 (2015) 899-906.
- [30] S. HOCHSTRASSER(-KURZ), Y. MUELLER, C. LATKOCZY, S. VIRTANEN, P. SCHMUTZ, Analytical characterization of the corrosion mechanisms of WC-Co by electrochemical methods and inductively coupled plasma mass spectroscopy, *Corr. Sci.* 49 (2007) 2002-2020.
- [31] S. HOCHSTRASSER-KURZ, D. REISS, T. SUTER, C. LATKOCZY, D. GÜNTHER, S. VIRTANEN, P.J. UGGOWITZER AND P. SCHMUTZA, ICP-MS, SKPFM, XPS, and Microcapillary Investigation of the Local Corrosion Mechanisms of WC-Co Hardmetal, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) C415-C426.
- [32] B. SCHNYDER, C. STÖSSEL-SITTIG, R. KÖTZ, S. HOCHSTRASSER-KURZ, S. VIRTANEN, C. JAEGGI, N. EICHENBERGER, H. SIEGENTHALER, Investigation of the electrochemical behaviour of WC-Co hardmetal with electrochemical and surface analytical methods, *Surf. Sci.* 566-568 (2004) 1240-1245.
- [33] J.M. TARRAGÓ, G. FARGAS, E. JIMENEZ-PIQUÉ, A. FELIP, L. ISERN, D. COUREAUX, JJ.ROA, I. AL-DAWERY, J. FAIR AND L. LLANES, Corrosion damage in WC-Co cemented carbides: Residual strength assessment and 3D FIB-FESEM tomography characterization, *Proc. PM 2014, Salzburg (A)*, Keynote Paper.
- [34] B. BOZZINI, G.P. DE GAUDENZI, M. SERRA, A. FANIGLIULO, F. BOGANI, Corrosion behaviour of WC-Co based hardmetal in neutral chloride and acid sulphate media, *Mater. Corros.* 53 (2002) 328-334.
- [35] B. BOZZINI, G.P. DE GAUDENZI, A. FANIGLIULO, C. MELE, Anodic behaviour of WC-Co type hardmetal, *Mater. Corros.* 54 (2003) 295-303.

- [36] B. BOZZINI, G.P. DE GAUDENZI, C. MELE, An in-situ FT-IR investigation of the anodic behaviour of WC-Co hardmetal, *Mater. Corros.* 54 (2003) 694–696
- [37] B. BOZZINI, G.P. DE GAUDENZI, C. MELE, Electrochemical behaviour of alloy CoW0.013C0.001 in acidic sulphate solutions, *Corr. Eng. Sci. Techn.* 40 (2005) 149-157.
- [38] W.S. WILLIAMS, Electrical properties of hardmaterials, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 17 (1999) 21–32.
- [39] B. BOZZINI, G.P. DE GAUDENZI, C. MELE, Corrosion behaviour of CoW0.013C0.001 in aqueous acidic sulphate solutions containing sodium lauryl sulfhate and sodium citrate, *Corrosion Engineering, Science and Technology* 40 (2005) 290-300.
- [40] B. BOZZINI, B. BUSSON, G. P. DE GAUDENZI, L. D'URZO, C. MELE, A. TADJEDDINE, An SFG and ERS investigation of the corrosion of CoW0.013C0.001 alloys and WC–Co cermets in CN--containing aqueous solutions, *Corrosion Science* 49 (2007) 2392–2405.
- [41] G.P. DE GAUDENZI, Electrochemical and spectroelectrochemical studies on the corrosion behaviour of hardmetal, Tesi di Dottorato, XVII Ciclo, Università degli Studi di Lecce (2005)
- [42] B. BOZZINI, G.P. DE GAUDENZI, A. FANIGLIULO, C. MELE, Electrochemical oxidation of WC in acidic sulphate solution, *Corrosion Science* 46 (2004) 453–469
- [43] B. BOZZINI, G.P. DE GAUDENZI, Il comportamento a corrosione del metallo duro, Proc. Giornata di Studio "Metallo duro: applicazioni e fatica, usura, corrosione", Anzola d'Ossola, (I), 23/11/2016, AIM, Milano (2016)
- [44] G.P. DE GAUDENZI, I. GRIGIONI, C. MELE, S. TEDESCHI, B. BOZZINI, Electrochemical studies on the behaviour of WC-Co hardmetal as a function of cobalt content and environmental pH, Proc. Conf. EURO PM2017, Milano (I), 1-5/10/2017, ISBN:978-1-899072-47-7
- [45] B. BOZZINI, B. BUSSON, G.P. DE GAUDENZI, C. HUMBERT, C. MELE, S. TEDESCHI AND A. TADJEDDINE, Electrochemical behaviour of novel cemented carbides in aqueous  $CN^-$ ,  $SCN^-$  and MBT solutions: a study based on in situ SFG in view of petrochemical applications, *Int. J. Refract. Mat. Hard Mater.* 60 (2016) 37-51.
- [46] S. HOCHSTRASSER-KURZ, Mechanistic Study of the Corrosion Reactions on WC-Co Hardmetal in Aqueous Solution – An Investigation by Electrochemical Methods and Elemental Solution Analysis, PhD Thesis, ETH Zurich (2006)

## Hardmetal corrosion mechanisms

*Thanks to a unique combination of hardness and toughness, hardmetals have being employed for more than ninety years to produce tools and wear parts and at present they are used for ever new applications in a wider and wider range of different environments. The need for solutions that guarantee, in addition to tribological properties, a suitable corrosion resistance brought the academic and industrial research to deepen the study of the basic interaction mechanisms of hardmetals with the environment.*

*This paper means to contribute to the dissemination of the current knowledge on hardmetal damage processes in industrial chemically aggressive environments, in order to fill a gap of information about the behaviour of a material whose mechanical and tribological properties have received up to now higher attention.*

*The fundamental mechanism of the corrosion attack is described, with specific attention to the so called pseudo-passivation phenomena. Furthermore, the results of studies on the effect of both some environmental parameters, as pH and ionic species content, and material composition, with reference to microstructure, are outlined.*

*The conclusion mention some of the trends of the current studies.*

**KEYWORDS:** HARDMETAL, TUNGSTEN CARBIDE, COBALT, GRAIN SIZE DISTRIBUTION, HARDNESS, TOUGHNESS