

Effetto della microstruttura sul comportamento elettrochimico di acciaio 42CrMo4 QT

M. Zanocco, F. Andreatta, S. Virgilio, P. Machetta, A. Silvonen, A. Lanzutti, L. Fedrizzi

Questo lavoro studia il comportamento elettrochimico dell'acciaio 42CrMo4 QT, che viene usato come acciaio strutturale in diversi settori, come quello navale. Il trattamento di tempra e rinvenimento produce una microstruttura bainitica composta da ferrite e cementite aciculare. Inoltre, elementi in lega potrebbero segregare durante il processo produttivo dell'acciaio. Una caratterizzazione dettagliata della microstruttura dell'acciaio è stata eseguita con l'utilizzo di un microscopio a scansione elettronica e spettroscopia EDS in modo da valutare la morfologia e la composizione chimica delle inclusioni presenti nella microstruttura dell'acciaio. L'inizio di corrosione per pitting sui siti con presenza di inclusioni, è stata studiata con un approccio localizzato, studiando le morfologie di corrosione dopo immersione in elettrolita aggressivo. L'effetto di differenti tipi di inclusioni è stato discusso considerando l'accoppiamento galvanico con la matrice di acciaio e con la presenza di interstizi all'interfaccia inclusioni/matrice.

PAROLE CHIAVE: INCLUSIONI, ACCIAIO STRUTTURALE, CORROSIONE LOCALIZZATA

INTRODUZIONE

L'acciaio 42CrMo4 è un acciaio legato al cromo-molibdeno. Questo acciaio mostra una alta resistenza a trazione dopo tempra e rinvenimento (condizioni QT) combinate con una buona duttilità e durezza [1-4]. Il classico utilizzo di questa lega comprende impianti olio-gas, offshore e settore navale. La qualità dell'acciaio, compreso quello in considerazione, dipende molto dalla presenza di inclusioni [5-8]. Inclusioni non metalliche negli acciai, possono avere origine dal sistema di produzione o dipendere da fattori esterni [7-8]. I fattori esterni possono essere l'erosione del materiale refrattario dello stampo, residui di scorie, o acciaio fuso che a contatto con l'aria si riossida [7]. Queste inclusioni sono molto rare in acciai di alta qualità [8]. La maggior parte delle inclusioni sono generate durante il processo di de-ossidazione, o dovute alla precipitazione durante il raffreddamento di componenti poco solubili [6]. Diversi tipi di inclusioni sono presenti in questi acciai, come inclusioni di allumina e silice e anche solfuri di manganese. La formazione di inclusioni di MnS è legata alla riduzione della solubilità dello zolfo durante il processo di raffreddamento dell'acciaio fuso. I solfuri tendono a nucleare sugli ossidi di alluminio o di silicio già presenti nell'acciaio fuso e quindi sono spesso presenti in cluster di dimensioni inferiori a 10 μm [7]. Le inclusioni sono

**M. Zanocco, F. Andreatta,
A. Lanzutti, L. Fedrizzi**

University of Udine, Polytechnic department of engineering and architecture, Via del Cottonificio 108, 33100 Udine, Italy

S. Virgilio, P. Machetta

Wärtsilä Italia S.p.A., Bagnoli della Rosandra 334, 34018 San Dorligo della Valle (TS), Italy

A. Silvonen,

Wärtsilä Finland Oy, Järvikatu 2-4, 65100 Vaasa - Finland

dannose per le proprietà meccaniche dell'acciaio, poiché possono influire negativamente sulla duttilità e sulla tenacità alla frattura. In particolare, la resistenza alla fatica può essere fortemente ridotta dalle inclusioni nell'acciaio 42CrMo4 [5,9-12]. Per migliorare la tenacità e la resistenza a carichi ciclici, è possibile applicare un trattamento al Ca sugli acciai per trasformare le inclusioni di allumina di forma irregolare in alluminati di calcio globulari durante il processo di disossidazione [7,8,13,14]. A seconda dell'efficacia del trattamento con Ca, nell'acciaio trattato possono essere presenti diversi tipi di inclusioni [8]. La trasformazione delle inclusioni di allumina spesso non è completa e porta alla formazione di inclusioni composite complesse, costituite da un nucleo di allumina con un guscio esterno di (Ca,Mn)S [7,13-17]. Oltre a influire sulle proprietà meccaniche, le inclusioni non metalliche possono influenzare significativamente il comportamento alla corrosione degli acciai. In particolare, l'attacco localizzato sotto forma

di pitting può essere indotto da inclusioni non metalliche [18,19]. Il ruolo delle inclusioni di ossidi non metallici (Mg, Al, Ca) non è completamente chiarito, poiché il loro contributo all'accoppiamento galvanico è piuttosto complesso e fortemente dipendente dalla composizione della matrice dell'acciaio. Tuttavia, è stato generalmente osservato che queste inclusioni possono promuovere l'attacco per pitting alla loro interfaccia con la matrice. Il contributo delle inclusioni di ossido di (Mg,Al,Ca) all'insorgenza della corrosione localizzata attraverso l'accoppiamento galvanico è recentemente oggetto di discussione in letteratura [18,19]. L'accoppiamento galvanico tra le inclusioni e la matrice potrebbe essere influenzato dalla bassa conduttività delle inclusioni di ossido [19].

RISULTATI

La composizione dell'acciaio 42CrMo4 QT è riportata in Tabella 1.

Tab.1 - Composizione chimica dell'acciaio 42CrMo4 QT. - Chemical composition of 42CrMo4 QT steel.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al
42CrMo4 QT steel	0.380-0.450	max 0.400	0.600-0.900	max 0.035	max 0.035	0.900-1.200	0.150-0.300	0.380-0.450

Le inclusioni nell'acciaio 42CrMo4 QT sono state caratterizzate mediante microscopio elettronico a scansione a emissione di campo (FE-SEM). La Fig. 1 mostra un esempio di una tipica inclusione di ossi-solfuro con dimensioni di circa 5 µm. Come si può notare dalle mappe elementari ottenute con la spettroscopia a raggi X a dispersione di

energia (EDXS), il nucleo dell'inclusione è costituito da allumina. La parte esterna dell'inclusione presenta segnali di Mn, S e Ca. Ciò è legato alla nucleazione di MnS sul nucleo di allumina promossa dal trattamento con Ca dell'acciaio. Di conseguenza, la parte esterna di MnS delle inclusioni contiene Ca.

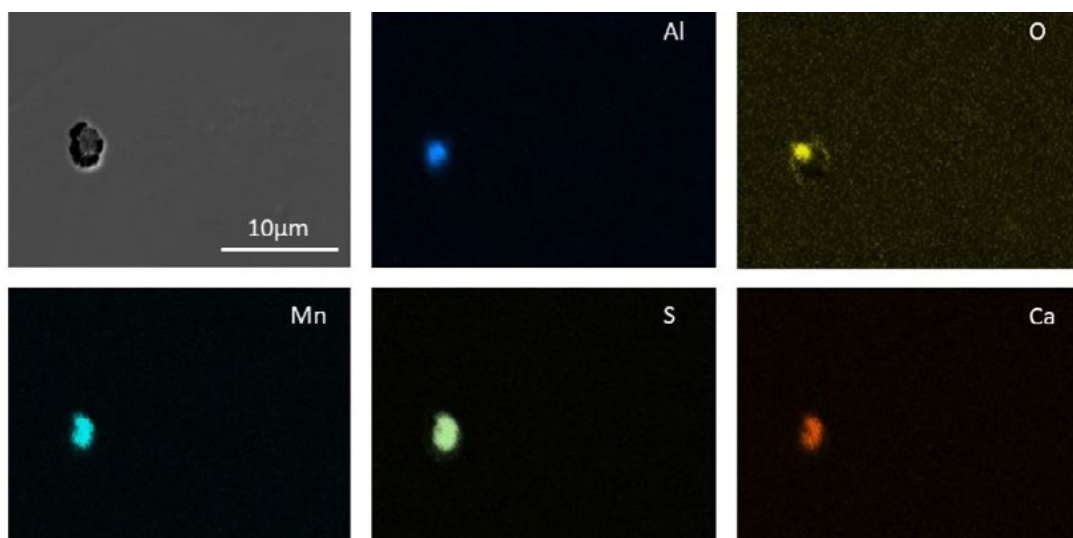


Fig.1 - Micrografia FE-SEM e mappe elementary di inclusion nell'acciaio 42CrMo4 QT. / FE-SEM micrograph and EDXS elemental maps for an inclusion in 42CrMo4 QT steel.

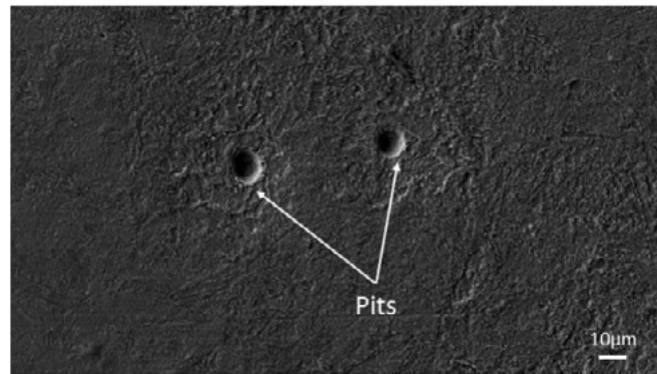


Fig.2 - Immagine SEM che mostra l'attacco superficiale dell'acciaio 42CrMo4 QT dopo polarizzazione galvanostatica in soluzione 0.1M NaCl + 3 g/l Na₂SO₄ / SEM micrograph showing pitting attack on the surface of 42CrMo4 QT steel after galvanostatic polarization in 0.1M NaCl solution + 3 g/l Na₂SO₄.

Successivamente, i campioni sono stati immersi in una soluzione di NaCl 0,1 M + 3 g/l di Na₂SO₄ e si può notare come sulla superficie dell'acciaio sono presenti diversi pit (Fig. 2 indicati dalle frecce). Inoltre, la matrice dell'acciaio appare uniformemente corrosa a causa dell'attacco della matrice. Tramite caratterizzazione FE-SEM è stato possibile studiare la morfologia di corrosione in prossimità delle inclusioni. I campioni sono stati immersi in una soluzione di NaCl 0,1 M + 3 g/l di Na₂SO₄ e ispezionati a diversi tempi di immersione per osservare la morfologia dell'attacco. La Fig. 3 riporta le immagini FE-SEM di una regione contenente un'inclusione di ossi-solfuro simile a quella mostrata in Fig. 1 prima e dopo l'immersione per 3 h nell'elettrolita di prova. Prima dell'immersione, è possibile riconoscere chiaramente la struttura composita dell'inclusione e la lacuna alla sua periferia. Dopo 3 ore di immersione, nel sito dell'inclusione si è formato un grande pit. Ciò dimostra chiaramente che l'attacco localizzato mostrato in Fig. 2 inizia preferenzial-

mente nei siti delle inclusioni di ossi-solfuro nell'acciaio 42CrMo4 QT. Il rapido inizio dell'attacco è dovuto alla differenza di potenziale tra l'inclusione e la matrice dell'acciaio, che è probabilmente dovuta al guscio di MnS ricco di Ca con comportamento catodico rispetto alla matrice dell'acciaio. Questa può essere considerata la forza trainante per l'inizio dell'attacco localizzato. Inoltre, la matrice di acciaio che circonda la particella viene attaccata in modo uniforme. Questo è legato alla bassa resistenza alla corrosione della matrice nell'elettrolita di prova. Occorre inoltre considerare il ruolo della lacuna alla periferia dell'inclusione. La lacuna può promuovere la corrosione interstiziale, che molto probabilmente è responsabile del distacco dell'inclusione dalla matrice dell'acciaio. Pertanto, la morfologia dell'attacco mostrata nella Fig. 3 suggerisce un effetto sinergico tra l'accoppiamento galvanico tra l'inclusione e la matrice e la corrosione interstiziale legata alla fessura alla sua periferia.

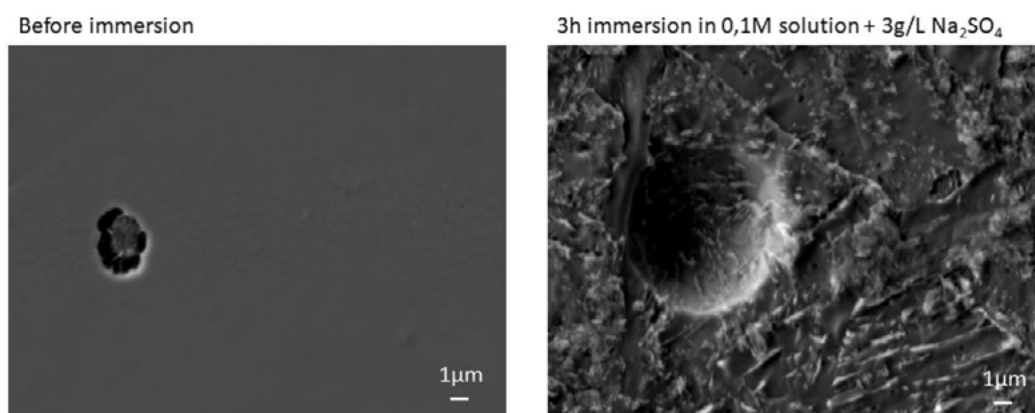


Fig.3 - Immagine SEM della regione contenente l'inclusione prima e dopo 3h di immersione in soluzione 0.1M NaCl + 3 g/l Na₂SO₄. / SEM images of a region containing an inclusion before and after 3h immersion in 0.1M NaCl solution + 3 g/l Na₂SO₄.

CONCLUSIONI

L'attacco localizzato dell'acciaio 42CrMo4 QT avviene nei siti di inclusioni complesse di ossi-solfuro. Un meccanismo di corrosione interstiziale è molto probabilmente associato all'accoppiamento galvanico a causa della formazione di lacune strette e profonde alla periferia delle

inclusioni durante la lavorazione termomeccanica dell'acciaio. L'attacco per pitting nei siti delle inclusioni è sempre accompagnato da una marcata corrosione uniforme della matrice dell'acciaio, a causa della bassa resistenza alla corrosione della matrice nell'acciaio 42CrMo4 QT.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Jun, J.; Holguin, K.; Frankel, G.S. Pitting Corrosion of Very Clean Type 304 Stainless Steel. *Corrosion* 2014, 70, 146–155, doi:10.5006/0995.
- [2] Zhu, M.; Deng, Z. Evolution and Control of Non-Metallic Inclusions in Steel During Secondary Refining Process. *Jinshu Xuebao/Acta Metall. Sin.* 2022, 58, 28–44, doi:10.11900/0412.1961.2021.00227.
- [3] Behrens, B.A.; Brunotte, K.; Petersen, T.; Diefenbach, J. Mechanical and Thermal Influences on Microstructural and Mechanical Properties during Process-Integrated Thermomechanically Controlled Forging of Tempering Steel AISI 4140. *Materials (Basel)*. 2020, 13, 1–13, doi:10.3390/ma13245772.
- [4] Malau, V.; Fauzi, W.I. Effects of Heat Treatments on Mechanical Properties, Specific Wear and Corrosion Rate of HQ 809 Steel for Machinery Components Application. *Proc. - 2018 4th Int. Conf. Sci. Technol. ICST 2018 2018*, doi:10.1109/ICSTC.2018.8528600.
- [5] Wagner, R.; Schmiedel, A.; Dudczig, S.; Aneziris, C.G.; Volkova, O.; Biermann, H.; Weidner, A. Tailoring Nonmetallic Inclusions in 42CrMo4 as a Preparative Tool for Active and Reactive Steel Melt Filtration. *Adv. Eng. Mater.* 2022, 24, doi:10.1002/adem.202100640.
- [6] Weidner, A.; Krewerth, D.; Witschel, B.; Emmel, M.; Schmidt, A.; Gleinig, J.; Volkova, O.; Aneziris, C.G.; Biermann, H. Microstructure of Non-Metallic Inclusions Identified in Cast Steel 42CrMo4 after Metal Melt Filtration by Novel Foam Filters. *Steel Res. Int.* 2016, 87, 1038–1053, doi:10.1002/srin.201500462.
- [7] Zhang, L.; Thomas, B.G. State of the Art in the Control of Inclusions during Steel Ingot Casting. *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* 2006, 37, 733–761, doi:10.1007/s11663-006-0057-0.
- [8] Abraham, S.; Bodnar, R.; Raines, J.; Wang, Y. Inclusion Engineering and Metallurgy of Calcium Treatment. *J. Iron Steel Res. Int.* 2018, 25, 133–145, doi:10.1007/s42243-018-0017-3.
- [9] Seleznev, M.; Henschel, S.; Storti, E.; Aneziris, C.G.; Krüger, L.; Weidner, A.; Biermann, H. Effect of Filter Functional Coating on Detrimental Nonmetallic Inclusions in 42CrMo4 Steel and Its Resulting Mechanical Properties. *Adv. Eng. Mater.* 2020, 22, doi:10.1002/adem.201900540.
- [10] Khayatzadeh, A.; Sippel, J.; Guth, S.; Lang, K.H.; Kersch, E. Influence of a Thermo-Mechanical Treatment on the Fatigue Lifetime and Crack Initiation Behavior of a Quenched and Tempered Steel. *Metals (Basel)*. 2022, 12, doi:10.3390/met12020204.
- [11] Krewerth, D.; Lippmann, T.; Weidner, A.; Biermann, H. Influence of Non-Metallic Inclusions on Fatigue Life in the Very High Cycle Fatigue Regime. *Int. J. Fatigue* 2016, 84, 40–52, doi:10.1016/j.ijfatigue.2015.11.001.
- [12] Seleznev, M.; Merson, E.; Weidner, A.; Biermann, H. Evaluation of Very High Cycle Fatigue Zones in 42CrMo4 Steel with Plate-like Alumina Inclusions. *Int. J. Fatigue* 2019, 126, 258–269, doi:10.1016/j.ijfatigue.2019.05.011.
- [13] Kerber, F.; Zienert, T.; Hubálková, J.; Stein, V.; Schemmel, T.; Jansen, H.; Aneziris, C.G. Effect of MgO Grade in MgO–C Refractories on the Non-Metallic Inclusion Population in Al-Treated Steel. *Steel Res. Int.* 2022, 93, doi:10.1002/srin.202100482.
- [14] Yang, W.; Zhang, L.; Wang, X.; Ren, Y.; Liu, X.; Shan, Q. Characteristics of Inclusions in Low Carbon Al-Killed Steel during Ladle Furnace Refining and Calcium Treatment. *ISIJ Int.* 2013, 53, 1401–1410, doi:10.2355/isijinternational.53.1401.
- [15] Verma, N.; Pistorius, P.C.; Fruehan, R.J.; Potter, M.S.; Oltmann, H.G.; Pretorius, E.B. Calcium Modification of Spinel Inclusions in Aluminum-Killed Steel: Reaction Steps. *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* 2012, 43, 830–840, doi:10.1007/s11663-012-9660-4.
- [16] Verma, N.; Pistorius, P.C.; Fruehan, R.J.; Potter, M.; Lind, M.; Story, S. Transient Inclusion Evolution during Modification of Alumina Inclusions by Calcium in Liquid Steel: Part I Background Experimental Techniques and Analysis Methods. *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* 2011, 42, 711–719, doi:10.1007/s11663-011-9516-3.
- [17] Verma, N.; Pistorius, P.C.; Fruehan, R.J.; Potter, M.; Lind, M.; Story, S.R. Transient Inclusion Evolution during Modification of Alumina Inclusions by Calcium in Liquid Steel: Part II Results and Discussion. *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* 2011, 42, 720–729, doi:10.1007/s11663-011-9517-2.
- [18] Liu, P.; Zhang, Q.H.; Watanabe, Y.; Shoji, T.; Cao, F.H. A Critical Review of the Recent Advances in Inclusion-Triggered Localized Corrosion in Steel. *npj Mater. Degrad.* 2022, 6, 1–17, doi:10.1038/s41529-022-00294-6.
- [19] Liu, C.; Revilla, R.I.; Zhang, D.; Liu, Z.; Lutz, A.; Zhang, F.; Zhao, T.; Ma, H.; Li, X.; Terry, H. Role of Al₂O₃ Inclusions on the Localized Corrosion of Q460NH Weathering Steel in Marine Environment. *Corros. Sci.* 2018, 138, 96–104, doi:10.1016/j.corsci.2018.04.007.

Effect of microstructure on electrochemical behavior of 42CrMo4 QT steel

This paper studies the electrochemical behavior of 42CrMo4 QT steel, which is used as structural steel in various industries, such as shipbuilding. The quenching and tempering treatment produces a bainitic microstructure composed of ferrite and acicular cementite. In addition, alloying elements may segregate during the steelmaking process. Detailed characterization of the steel microstructure was performed using a scanning electron microscope and EDS spectroscopy so as to evaluate the morphology and chemical composition of inclusions present in the steel microstructure. The initiation of pitting corrosion on sites with the presence of inclusions was studied using a localized approach by studying the corrosion morphologies after immersion in aggressive electrolyte. The effect of different types of inclusions was discussed by considering galvanic coupling with the steel matrix and with the presence of crevices at the inclusion/matrix interface.

KEYWORDS: INCLUSIONS, STRUCTURAL STEEL, LOCALIZED CORROSION

[TORNA ALL'INDICE >](#)