

Studio del processo di sinterizzazione reattiva applicato ad acciai inossidabili

M. Rosso, F. La Verde

La sinterizzazione reattiva è un particolare processo in cui contemporaneamente alla densificazione si verificano reazioni esotermiche, spesso autocatalitiche, che forniscono parte dell'energia necessaria all'evolversi della sinterizzazione stessa. Ove i parametri che influenzano il processo siano opportunamente regolati, è possibile ottenere notevoli incrementi di densità, migliorando le proprietà del componente sinterizzato. Nel presente lavoro si è affrontato il problema della sinterizzazione reattiva applicata agli acciai inossidabili, con lo scopo di aumentarne la densità, la resistenza a corrosione e le proprietà meccaniche, quali resistenza a trazione, allungamento e tenacità. Sono state realizzate miscele contenenti elementi di lega, quali Al, Fe, Ni e Cu, in vari tenori, candidati ad attivare il processo reattivo: si è prestata particolare attenzione alla possibilità di formazione di alluminuri di metalli di transizione, soprattutto a $(Fe,Ni)Al$, $(Fe,Ni)_3Al$ e $(Fe,Ni)_2Al_3$, sfruttando come reazione esotermica di attivazione $3 Fe + Al \rightarrow Fe_3Al$. L'energia così liberata, ha permesso la generazione di una fase liquida che ha favorito la sinterizzazione, provocando la riduzione della porosità del sinterizzato e il conseguente miglioramento delle proprietà. I materiali ottenuti sono stati sottoposti a varie misurazioni, e ad analisi al microscopio ottico ed elettronico, ponendo particolare attenzione alla densità come parametro discriminante; si è proceduto a valutare la resistenza alla corrosione e le proprietà meccaniche. I risultati ottenuti hanno consentito di mettere in evidenza come una miscela a base di Al, Fe, Ni e Cu permetta di raggiungere i valori maggiori di densità ed anche notevoli miglioramenti rispetto alle altre proprietà.

INTRODUZIONE

Nel settore della metallurgia delle polveri gli acciai inossidabili occupano una posizione di rilievo. Sebbene siano più costosi degli acciai tradizionali, il loro uso è giustificato quando le applicazioni richiedono proprietà come resistenza alla corrosione, resistenza all'ossidazione, conservazione di un aspetto gradevole, buone proprietà meccaniche (duttilità e resistenza all'urto), resistenza all'usura in ambienti aggressivi. Nell'ambito degli acciai inossidabili austenitici, l'AISI 316L (1.4404 secondo EN 10088) è il più utilizzato, in quanto garantisce contemporaneamente buona resistenza alla corrosione e lavorabilità. Nonostante tali valide premesse, l'uso di polveri di inox tradizionale è attualmente limitato a causa di difficoltà nelle fasi di compattazione e sinterizzazione dei prodotti.

Queste limitazioni traggono origine dai processi tecnologici attualmente adottabili: l'attuale prassi industriale nella fabbricazione di parti in acciaio inossidabile sinterizzato prevede, dopo la compattazione, una sinterizzazione a temperature relativamente basse. La sinterizzazione in forni continui a nastro è limitata a temperature massime di 1150°C e i limiti per i forni a spinta sono intorno a 1275°C. Ciò significa che la densificazione dipende interamente dal meccanismo di diffusione allo stato solido e una densità prossima a quella teorica è impossibile da raggiungere sotto queste condizioni. Le basse temperature di sinterizzazione combinate con la scarsa comprimibilità delle polveri di acciaio inossidabile causano basse densità del sinterizzato, tipicamente intorno al 80-90% della densità teorica (se la densità teorica dell'acciaio è 7,9 Mg/m³, attualmente, nei sinterizzati, al limite si raggiungono 7,0 Mg/m³), a seconda della grandezza delle particelle iniziali, della pressione di compattazione e della

temperatura di sinterizzazione.

Nei confronti delle tecnologie alternative, la sinterizzazione dell'acciaio inossidabile presenta, dunque, un grosso limite di applicabilità, in quanto allo stato attuale della tecnologia la bassa densità (ovvero l'elevata porosità) non garantisce la stessa resistenza alla corrosione e le stesse proprietà meccaniche di un acciaio inossidabile compatto. Responsabile della scarsa resistenza a corrosione è principalmente la porosità interconnessa: essa favorisce la corrosione interstiziale, in quanto la porosità aperta da un lato è un sito preferenziale per il ristagno degli agenti corrosivi, dall'altro una zona di difficile accesso per l'ossigeno, che dovrebbe reintegrare lo strato passivante di ossido di cromo. Più evidente ancora è l'influenza della porosità sulle proprietà meccaniche, in quanto la riduzione delle sezioni resistenti alle sollecitazioni è un elemento fondamentale nel deterioramento delle proprietà del sinterizzato rispetto al materiale di base.

Al fine di risolvere tali problemi, finora sono state studiate varie metodologie [1, 2], come la sinterizzazione in fase liquida mediante aggiunte di elementi quali rame, boro, fosforo [3-6], oppure con addizioni di nichel [7] per favorire la sinterizzazione reattiva, recenti studi hanno dimostrato che è possibile migliorare le proprietà degli acciai inossidabili mediante tecniche di infiltrazione per contatto [8, 9]. Tuttavia, le composizioni tradizionali sono tuttora preferite poiché risulta più facile controllare i fenomeni di ritiro, ma solo l'uso di elevate pressioni di compattazione e di forni ad atmosfera controllata o sotto vuoto permette di produrre acciai inossidabili con buone proprietà meccaniche e di resistenza a corrosione [10, 11]. Per contribuire allo sviluppo di acciai inossidabili con migliori proprietà è stato sviluppato il presente lavoro nel quale si è fatto uso di miscele di polveri reattive che, unite all'AISI 316L, sono state in grado di generare una fase liquida transitoria tale da innalzare la densità del sinterizzato, riducendo quindi la porosità fino a renderla tendenzialmente chiusa: in questo modo è stato possibile migliorare il comportamento a corrosione unitamente alle proprietà meccaniche.

M. Rosso, F. La Verde,

Politecnico di Torino - Dipartimento di Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica

Memoria pervenuta l'11 maggio 2000

IL PROCESSO DI SINTERIZZAZIONE REATTIVA

In molti sistemi materiali, polveri miscelate possono reagire formando un composto intermedio durante il riscaldamento. E' inizialmente necessario fornire del calore per avviare la reazione, ma questa può svilupparne tanto da autosostenersi e sinterizzare il prodotto.

Le reazioni esotermiche fra le particelle miscelate sono spesso autocatalitiche, cioè una volta iniziate proseguono in maniera spontanea senza un contributo esterno di calore. Queste reazioni sono note anche come sintesi per combustione, sintesi esotermica ad alta temperatura (SHS, ovvero self-propagating high-temperature synthesis), combustioni in assenza di gas, esplosioni termiche o sinterizzazione reattiva. Un esempio tipico è quello dell'alluminotermia, dove polveri di alluminio e ossido di ferro sono miscelate e scaldate o innescate per iniziare la reazione: dopo l'inizio le polveri reagenti producono allumina e ferro fuso con una forte generazione di calore. Quando queste reazioni vengono ad essere combinate al processo di sinterizzazione, si realizza la cosiddetta sinterizzazione reattiva. Un punto fondamentale per la densificazione durante tali reazioni esotermiche risiede nella microstruttura del compatto al verde. Se il reagente è isolato, si formano sacche di liquido che fluiscono nel solido circostante, lasciando un poro residuo. Se invece la microstruttura del verde presenta i reagenti distribuiti in maniera omogenea, tanto da creare una sorta di rete di interconnessione, il problema viene ad essere minimizzato.

Da quanto premesso si può dedurre che la sinterizzazione reattiva è quel processo di sinterizzazione in cui la densificazione avviene contemporaneamente ai processi di sintesi per combustione. Una parte del calore necessario alla sinterizzazione è fornito da una reazione esotermica fra le polveri dei costituenti. Si immagini per semplicità una miscela di due polveri per cui il riscaldamento provochi la formazione di un liquido transitorio. La polvere B è più altofondente di A, pertanto la polvere A forma un liquido al riscaldamento, anche se, alla temperatura in cui inizia la reazione, la composizione di equilibrio della miscela si trova nel campo monofasico AB. Vengono generati dei pori dalla reazione, poiché il volume del composto è inferiore a quello dei costituenti. La fase liquida costituisce un percorso ad alta diffusività per il trasporto di materia e genera forze capillari sufficienti affinché la densificazione possa avvenire dopo la reazione.

A questo punto può essere opportuno analizzare il processo reattivo nei casi di interesse per questo studio. La sinterizzazione reattiva inizia nei pressi della prima temperatura eutettica, a circa 600°C nei sistemi Ni-Al. Polveri di nichel e alluminio vengono miscelate in rapporto stechiometrico: le particelle devono avere piccole dimensioni per favorire la miscelazione e sono compresse per creare buoni contatti fra loro. L'interdiffusione allo stato solido genera fasi intermetalliche nelle particelle miscelate durante il riscaldamento. Raggiunta la temperatura del primo eutettico, si forma del liquido che si distribuisce rapidamente fra le polveri di nichel. Il liquido consuma le polveri di Ni e permette la precipitazione di alluminuri con l'avanzamento dell'interfaccia del liquido. Pertanto il prodotto finale vede la presenza di un composto e non di una soluzione solida, come invece nel caso classico della sinterizzazione in fase liquida transitoria.

Da quanto evidenziato risulta evidente quanto sia importante il controllo del ciclo termico a cui viene sottoposto il materiale: basse velocità di riscaldamento comportano una maggior diffusione allo stato solido prima dell'inizio della reazione, con conseguente perdita di calore, liquido e ritiro. Un riscaldamento per periodi prolungati a basse temperature (come può accadere nel caso della fase di delubrificazione che può precedere la sinterizzazione del prodotto) riduce l'esotermicità e la capacità di densificarsi del materiale: vie-

ne cioè ad essere consumato il calore utile ad attivare il processo di sinterizzazione reattiva.

Le dimensioni delle particelle sono uno dei possibili parametri di controllo della sinterizzazione reattiva. In particolare è molto importante il rapporto fra le dimensioni delle particelle di diverse specie chimiche, poiché devono costituire un insieme interconnesso per sostenere il processo reattivo: se ciò non avviene, il costituente più bassofondente, l'alluminio nel caso citato, darà origine a pori isolati di grandi dimensioni, a seguito dello spargimento del liquido.

Inoltre contano pure le dimensioni del compatto, specialmente il rapporto fra area superficiale e volume, perché controllano la perdita di calore radiante durante la combustione e perciò limitano la temperatura massima e la velocità di reazione. Se ad esempio si aumentano le dimensioni del compatto, la velocità di reazione sarà prima crescente, poi, superato un certo valore (di solito circa 10 mm di diametro) tenderà a stabilizzarsi.

A causa dei problemi connessi al controllo del processo descritto, le applicazioni della sinterizzazione reattiva sono ancora limitate: una messa a punto dei parametri di controllo ne consentirà ulteriori affermazioni nel settore industriale.

Nel presente lavoro, alla luce di quanto premesso, si spiega perché siano state realizzate miscele contenenti elementi di lega, quali Al, Fe, Ni e Cu, in vari tenori, candidati ad attivare il processo reattivo: si è prestata particolare attenzione alla possibilità di formazione di alluminuri di metalli di transizione, soprattutto a (Fe,Ni)Al, (Fe,Ni)₃Al e (Fe,Ni)₂Al₃, sfruttando $3\text{Fe} + \text{Al} \rightarrow \text{Fe}_3\text{Al}$ come reazione esotermica di attivazione [7, 10, 12, 13].

L'energia così liberata, ha permesso la generazione di una fase liquida che ha favorito la sinterizzazione, provocando la riduzione della porosità del sinterizzato e il conseguente miglioramento delle proprietà.

PARTE SPERIMENTALE

I provini sono stati ottenuti mediante compattazione di polveri di acciaio inossidabile austenitico tipo 1.4404, ovvero AISI 316 L, aventi composizione: Cr 17,48 %, Ni 13,51 %, Mo 2,10 %, Si 0,84 %, Mn 0,15 %, C 0,020 %, S 0,012 %, Fe resto ed ottenute mediante atomizzazione in acqua. E' stata ricavata una miscela, qui denominata "316L modificato", contenente: Ni, Fe, Cu, Al, la composizione della miscela è confidenziale.

Le polveri, dopo essere state miscelate in un miscelatore a V per 30' con lubrificante tipo Acrawax (0,75%), sono state compattate con pressioni di 500, 600 e 700 MPa, ottenendo provini prismatici (dimensioni 30 x 12 x 6 mm) per prove di esistenza a rottura trasversale (TRS), resilienza e trazione. Dopo delubrificazione a 600 °C per 60' in atmosfera di N₂, i campioni sono stati sinterizzati in forni sia da laboratorio, sia industriali: un forno tubolare da laboratorio a 1150°C per 60' in H₂ (ciclo n. 1), uno industriale a camera a 1250°C per 60' sotto vuoto (con "backfilling" di N₂) (ciclo n. 2) ed uno industriale a spinta a 1275°C per 30' in atmosfera costituita da 50% di N₂ e 50% di H₂ (ciclo n. 3).

Sono state esaminate proprietà quali le densità al verde e del sinterizzato, le variazioni dimensionali e le durezza HRB. E' stata eseguita una caratterizzazione della resistenza a corrosione dei materiali, mediante prove di immersione di campioni sottoposti a prova di resilienza in soluzione di acido solforico 0,5 M, valutando la loro perdita di peso con cadenza settimanale. Si è poi passati ad esaminare la proprietà meccaniche, tramite prove di resilienza, flessione a tre punti e trazione. Infine si è eseguita un'indagine microstrutturale mediante microscopio ottico ed elettronico, utilizzando una microsonda EDS per valutare la composizione chimica di alcuni composti.

MEMORIE

10/2000

RISULTATI E DISCUSSIONE

Per quanto riguarda la curva di comprimibilità delle polveri, mostrata in figura 1, si può evidenziare come la miscela ottenuta sia più comprimibile delle polveri di AISI 316L. L'incremento di densità al verde rispetto a quest'ultimo è dovuto soprattutto al ruolo della polvere di Ni molto fine (10 µm), in grado di ridurre la porosità: tuttavia il ruolo degli altri elementi di lega non è trascurabile. Inoltre si evidenzia che, sebbene la densità al verde del materiale studiato sia comunque superiore a quella del materiale base, questa differenza diminuisce al crescere della pressione di compattazione.

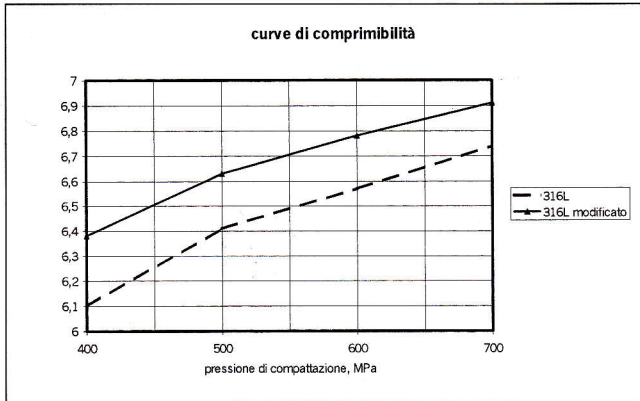


Fig. 1 - Curve di comprimibilità.

Fig. 1 - Compressibility curve of pure and modified 316L.

In figura 2 è mostrata la densità dei campioni sinterizzati: si può evidenziare come l'incremento della temperatura di sinterizzazione sia il parametro fondamentale nell'incrementare la densità dei sinterizzati.

Se la densità teorica dell'inox è 7,93 Mg/m³, quella della miscela in esame vale circa 8,05 Mg/m³: pertanto nel migliore dei casi il trattamento dell'inox consente di ottenere una densità inferiore all'88% della densità teorica, mentre i materiali proposti raggiungono quasi il 93%. E' importante sottolineare tale valore, poiché alcuni studi [1] indicano che, raggiunta una densità pari al 92% di quella teorica, la porosità tende a diventare prevalentemente chiusa. Si noti infine come i risultati migliori siano ottenuti con il ciclo di sinterizzazione 3, in quanto permettono di raggiungere una densità pari a 7,45 Mg/m³.

Le differenze di densità che vengono osservate fra le varie miscele sono solo in parte imputabili ai valori delle densità al verde: un contributo fondamentale, però, è garantito dal verificarsi della sinterizzazione reattiva. A questo scopo è utile evidenziare il ruolo delle polveri metalliche aggiunte all'acciaio: queste non solo hanno il compito di generare l'energia necessaria ad attivare la sinterizzazione reattiva, ma anche quello di regolare i coefficienti di diffusione e la solubilità, parametri fondamentali nel controllo di questo tipo di sinterizzazione. Per quanto riguarda il Ni sono state condotte esperienze [12] che hanno permesso di evidenziare come la percentuale del 18%, oltre ad essere utile a garantire un'elevata densità al verde, controlla validamente l'effetto Kirkendall; inoltre l'aggiunta di Al in percentuali superiori allo 0,2% causa un netto rigonfiamento del materiale, compromettendo la densificazione. L'aggiunta di rame tende ad ostacolare questo fenomeno, probabilmente perché tale metallo favorisce la sinterizzazione reattiva e l'aumento della densità al verde.

Poiché le varie proprietà che vengono ora prese in esame dipendono dalla densità del materiale sinterizzato, come viene ripetutamente ammesso in letteratura, può ora essere opportuno confrontare le proprietà del AISI 316L e del 316L modificato.

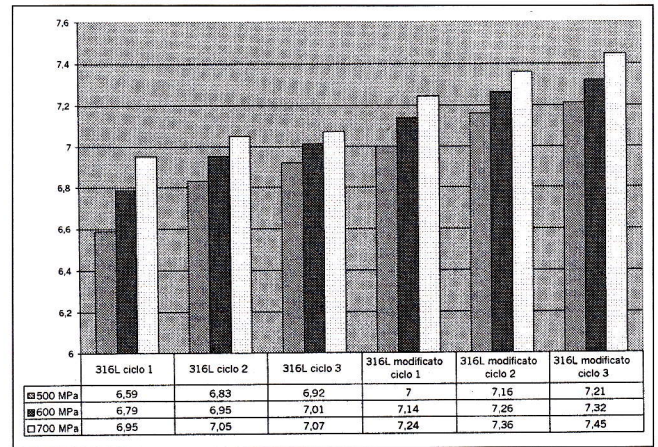


Fig. 2 - Diagramma delle densità di 316L e 316L modificato.

Fig. 2 - Comparison between density of pure and modified 316L.

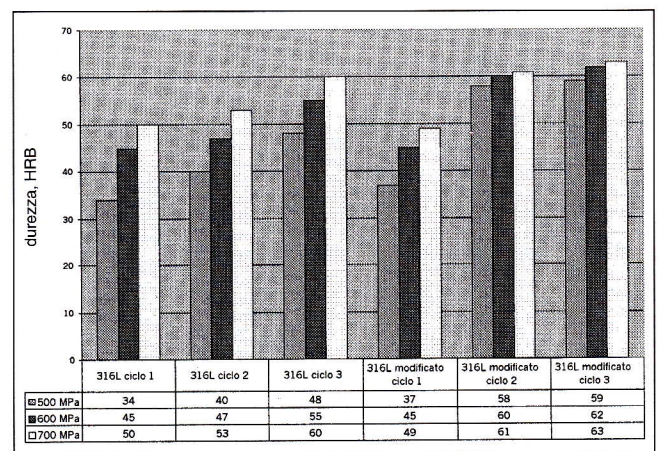


Fig. 3 - Diagramma delle durezza di 316L e 316L modificato.

Fig. 3 - Comparison between hardness of pure and modified 316L.

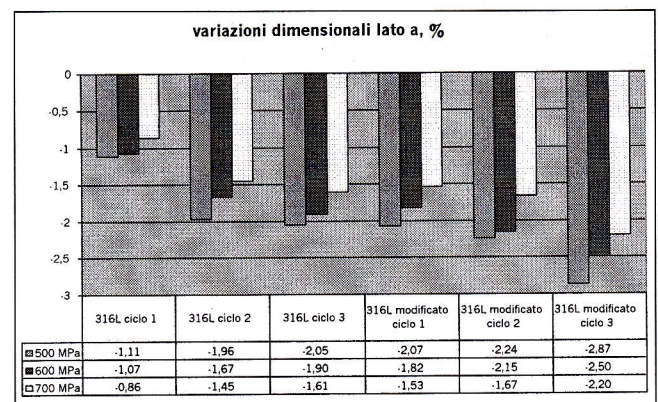


Fig. 4 - Diagramma delle variazioni dimensionali dell'altezza di 316L e 316L modificato.

Fig. 4 - Comparison between height change of pure and modified 316L.

Nel caso della macrodurezza, illustrata in figura 3, valgono considerazioni analoghe a quelle della densità. Tuttavia in questo caso è notevole il ruolo svolto dall'azoto presente nell'atmosfera di sinterizzazione: nel 316L il passaggio ad atmosfere maggiormente nitruranti comporta un forte incremento di durezza; tale incremento è più limitato nel 316L modificato, in cui è minore la formazione di nitruri di cromo. Nelle figure 4 e 5 è riportato l'andamento dei ritiri. I valori evidenziati conducono a densità molto alte senza causa-

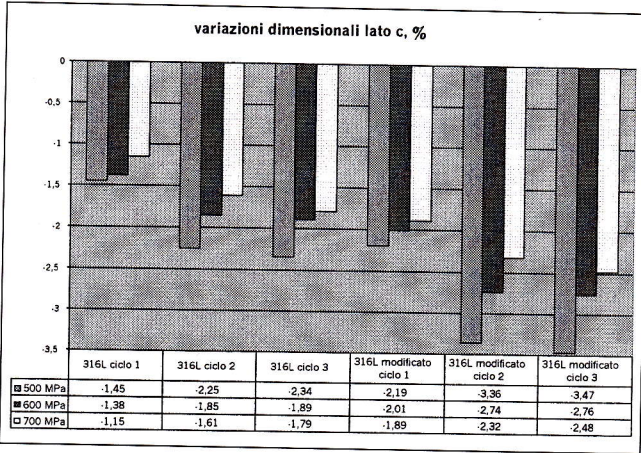


Fig. 5 - Diagramma delle variazioni dimensionali della larghezza di 316L e 316L modificato.

Fig. 5 - Comparison between width change of pure and modified 316L.

re distorsioni di forma; viceversa queste ultime sono probabili durante la sinterizzazione in fase liquida persistente.

La velocità di corrosione determinata mediante misura della perdita di peso dopo immersione in acido solforico 0,5 M per periodi crescenti, è illustrata in figura 6. In questo caso è fondamentale il ruolo svolto dai nitruri di cromo: nel 316L la loro formazione a bordo grano è responsabile del progressivo peggioramento della resistenza a corrosione del materiale, nonostante ci sia un incremento di densità nel passaggio dal ciclo 1 (meno nitrurante e a temperatura inferiore) al 3 (più nitrurante e a temperatura superiore).

Nel caso del 316L modificato il comportamento è nettamente diverso: intanto risulta evidente come la sinterizzazione in H₂ a 1150 °C per un'ora non permette di ottenere valori di resistenza a corrosione migliori dell'inox tradizionale. In queste condizioni è sicuramente vero che non sono precipitati nitruri di cromo: tuttavia nel materiale è presente una fase intermetallica che rende la struttura meno omogenea, ma non riesce ad occludere i condotti verso l'esterno, costituiti dalla porosità interconnessa. Il risultato costituisce sicuramente un peggioramento della resistenza a corrosione. Per quanto possa sembrare paradossale, il comportamento migliora sinterizzando secondo i cicli 2 e 3. In queste condizioni, per quanto non possa essere esclusa la presenza dei deleteri nitruri di cromo, specialmente nel caso del ciclo 3, è invece certo il fatto che all'aumento di densità, legato alla superiore tempera-

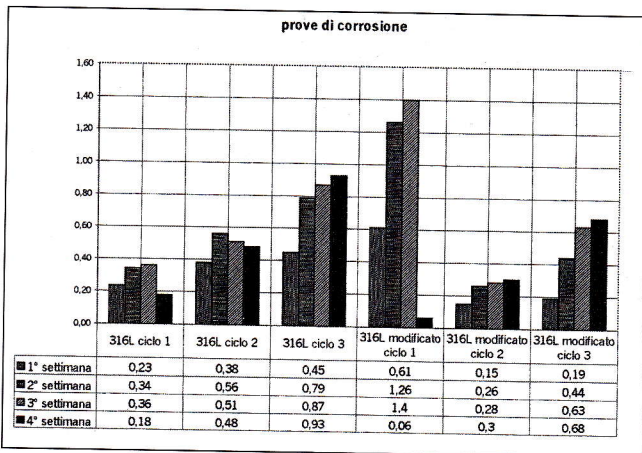


Fig. 6 - Diagramma della resistenza a corrosione di 316L e inox modificato.

Fig. 6 - Corrosion resistance of pure and modified 316L: sulphuric acid 0.5 M at room temperature.

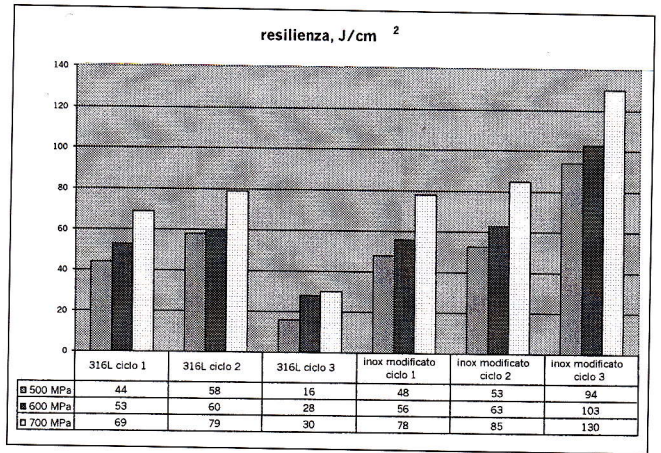


Fig. 7 - Diagramma delle resilienze di 316L e 316L modificato.

Fig. 7 - Comparison between resilience of pure and modified 316L.

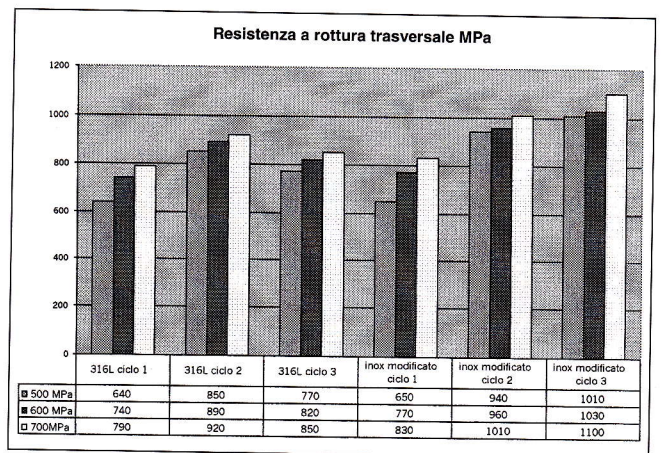


Fig. 8 - Diagramma delle resistenze a rottura trasversale di 316L e 316L modificato.

Fig. 8 - Comparison between transversal rupture strength of pure and modified 316L.

tura di sinterizzazione, possa essere associata la formazione di composti intermetallici in grado di occludere la porosità aperta, se non, al limite, di avviare persino un progressivo arrotondamento della rimanente porosità [13].

Nella figura 7 sono proposti i risultati delle prove di resilienza. Questa è influenzata da due effetti contrastanti: l'aumento di densità provoca un incremento dei valori di resilienza; la precipitazione di nitruri una diminuzione. In genere il 316L modificato mostra un comportamento migliore rispetto al 316L puro. La maggiore differenza emerge nel caso del ciclo 3: questo è il più nitrurante, perciò riduce la resilienza del 316L ai valori minimi; invece, nel caso del 316L modificato, questa cresce fino a 130 J/cm², cioè oltre il 400%. L'aumento di densità e la presenza del nichel nel materiale sono alla base di tale comportamento.

Nella figura 8 sono mostrati i risultati della resistenza a rottura trasversale. In genere il 316L modificato mostra un comportamento migliore rispetto al 316L puro, a causa del forte incremento di densità.

Nelle figure 9 e 10 sono riportati gli esiti delle prove di trazione: innanzitutto è evidente il legame tra la densità e le proprietà meccaniche, in accordo con quanto suggerito in letteratura [1]. Da ciò deriva il generale aumento dei valori delle proprietà esaminate all'aumentare della pressione di compattazione e, in parte, al crescere della temperatura di sinterizzazione adottata nei cicli termici. Questi ultimi, tut-

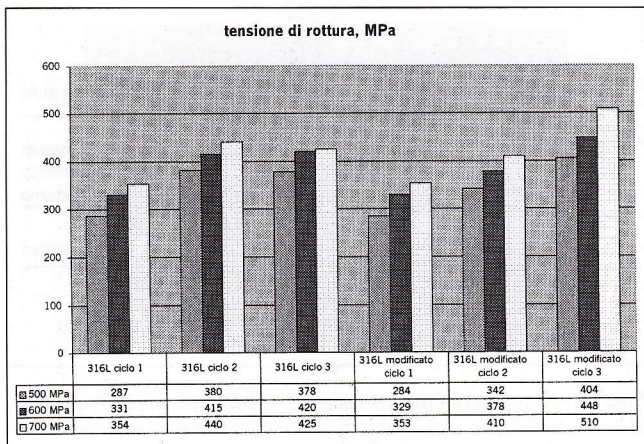


Fig. 9 - Diagramma della resistenza a trazione di 316L base e modificato.

Fig. 9 - Comparison between ultimate tensile strength of pure and modified 316L.

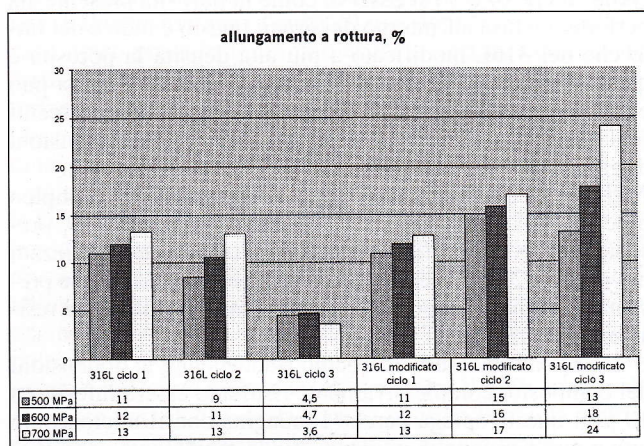


Fig. 10 - Diagramma dell'allungamento a rottura di 316L e inox modificato.

Fig. 10 - Comparison between ultimate tensile strain of pure and modified 316L.

tavia, permettono di evidenziare delle nette differenze nei parametri trattati: sia il 316L base che l'inox modificato non presentano significative differenze se sinterizzati in idrogeno a 1150 °C (ciclo 1).

Nette differenze, invece, emergono nel momento in cui si prendono in considerazione i cicli successivi: i sinterizzati sotto vuoto a 1250 °C (ciclo 2) hanno tutti una resistenza a rottura simile, mentre ben diversi sono i valori assunti dall'allungamento a rottura. Questo, nell'inox modificato, è superiore rispetto al 316L di oltre il 40%. Nel caso dei campioni sinterizzati in atmosfera composta da 50% di azoto e 50% di idrogeno (ciclo 3) l'allungamento a rottura cresce oltre il 400%. La situazione estrema si ottiene con l'inox modificato sinterizzato in queste ultime condizioni, dopo essere stato pressato con 700 MPa: l'allungamento a rottura sfiora il 25%, mentre la resistenza a rottura supera i 500 MPa. Tutto ciò permette di evidenziare come l'inox modificato sia un materiale estremamente duttile, ma anche dotato di una significativa resistenza a rottura, soprattutto se si considera il fatto che l'inox compatto raggiunge i 700 MPa.

Nelle figure dell'intervallo compreso fra la 11 e la 16 sono riportate le micrografie di campioni di acciaio inossidabile base e del modificato dopo attacco metallografico. Si nota in generale quanto il 316L modificato presenti un livello di porosità certamente inferiore rispetto al 316L di partenza. In particolare il materiale meno poroso è quello sinterizzato se-

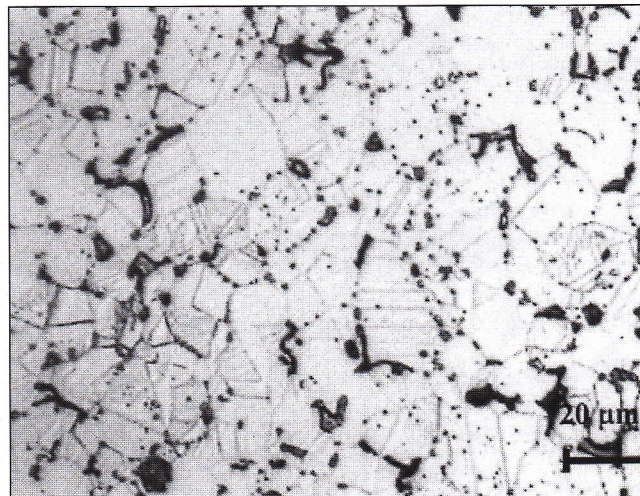


Fig. 11 - Micrografia di 316L pressato a 700 MPa e sinterizzato secondo il ciclo 1; attacco con gliceregia.

Fig. 11 - Micrography of pure 316L pressed with 700 MPa and sintered according cycle 1 (glyceregia etched).

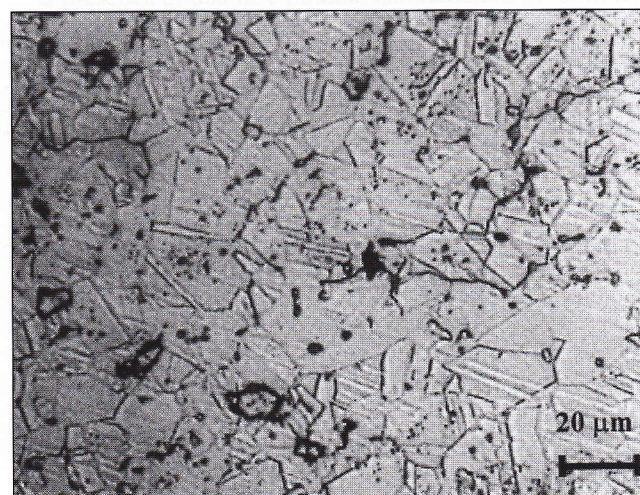


Fig. 12 - Micrografia di 316L modificato pres-sato a 700 MPa e sinterizzato secondo il ciclo 1; attacco con gliceregia.

Fig. 12 - Micrography of modified 316L pressed with 700 MPa and sintered according cycle 1 (glyceregia etched).

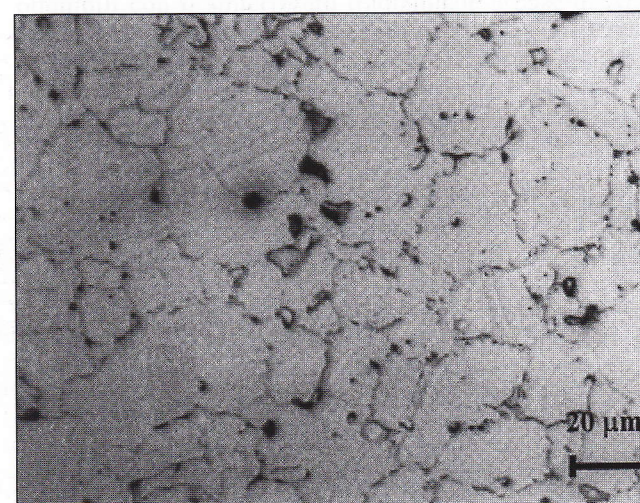


Fig. 13 - Micrografia di 316L pressato a 700 MPa e sinterizzato secondo il ciclo 2; attacco con gliceregia.

Fig. 13 - Micrography of pure 316L pressed with 700 MPa and sintered according cycle 2 (glyceregia etched).

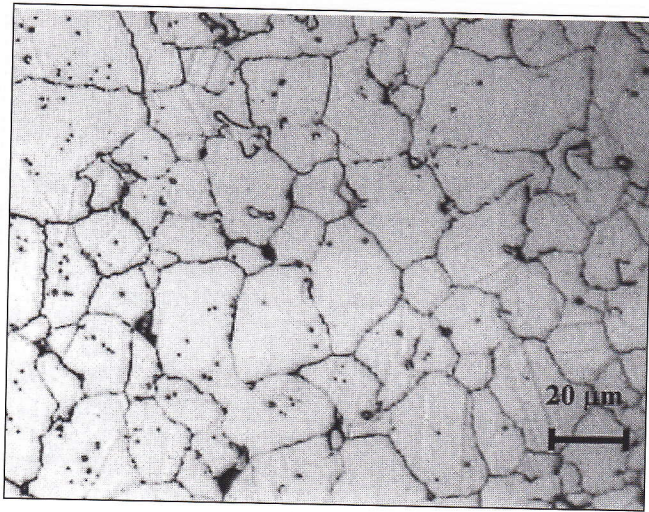


Fig. 14 - Micrografia di 316L modificato pressato a 700 MPa e sinterizzato secondo il ciclo 2; attacco con gliceregia.

Fig. 14 - Micrography of modified 316L pressed with 700 MPa and sintered according cycle 2 (glyceric acid etched).

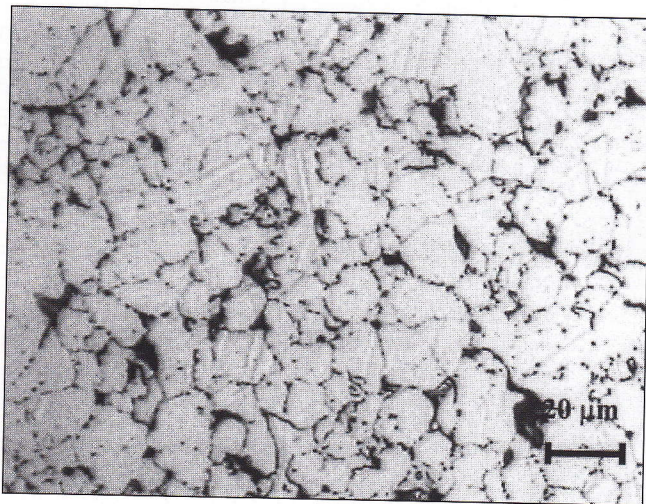


Fig. 15 - Micrografia di 316L pressato a 700 MPa e sinterizzato secondo il ciclo 3; attacco con gliceregia.

Fig. 15 - Micrography of pure 316L pressed with 700 MPa and sintered according cycle 3 (glyceric acid etched).

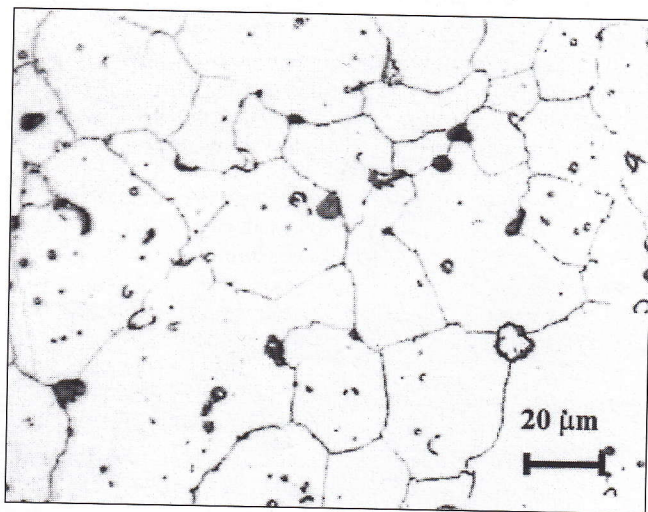


Fig. 16 - Micrografia di 316L modificato pressato a 700 MPa e sinterizzato secondo il ciclo 3; attacco con gliceregia.

Fig. 16 - Micrography of modified 316L pressed with 700 MPa and sintered according cycle 3 (glyceric acid etched).

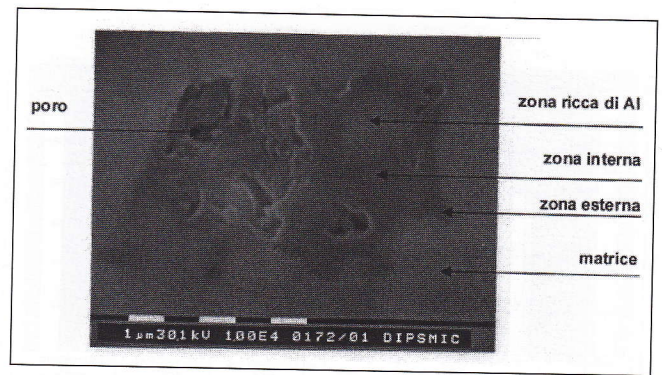


Fig. 17 - Fase intermetallica nel 316L modificato pressato a 700 MPa e sinterizzato con il ciclo n. 2.

Fig. 17 - Intermetallic phase observed on the modified 316L samples compacted at 700 MPa and sintered with cycle 2.

condo il ciclo 2: ciò è in accordo con il fatto che questo presenta il miglior comportamento a corrosione.

Nelle figure 14 e 16 si osserva come la porosità presente sia perlopiù inclusa all'interno dei grani: questo è indice del fatto che nel 316L modificato a più alta densità la porosità è quasi completamente chiusa. Da queste stesse figure si può evidenziare come la sinterizzazione a temperature crescenti (dal ciclo 1 fino al 3) comporti un aumento delle dimensioni di grano.

In figura 17 è possibile esaminare la morfologia di un tipico precipitato, costituito da un composto intermetallico, presente nell'inox modificato pressato a 700 MPa e sinterizzato in vuoto a 1250 °C per un'ora. Questo è il materiale che presenta il miglior comportamento dal punto di vista della resistenza a corrosione.

E' significativo osservare quanto ridotte siano le dimensioni del composto: complessivamente risultano essere inferiori a 10 μm: questo spiega perché l'indagine con il microscopio ottico non permette di evidenziarne la morfologia in maniera precisa. Questo aspetto è particolarmente significativo: la presenza di intermetallici fini fa sì che questi siano più omogeneamente distribuiti all'interno della matrice, e pertanto possano più facilmente occludere la porosità interconnessa eventualmente presente nel materiale. Si noti, poi, che spesso il precipitato è prossimo a un poro: più grande è il precipitato, maggiori saranno le dimensioni del poro; una porosità di dimensioni elevate tende a compromettere la resistenza a corrosione del materiale.

Osservando la micrografia si può dapprima notare la presenza di un poro nella zona sinistra, mentre l'intermetallico vero e proprio si estende verso destra. Questo fenomeno può essere spiegato con la presenza di un contenuto effetto Kirkendall: l'Al presente in questa zona è in parte diffuso in quella adiacente. Grazie all'indagine svolta con la sonda EDS si può evidenziare la presenza dell'Al nelle zone circostanti: il tenore di questo elemento è maggiore nella zona interna, circa il 32%, mentre si dimezza nella zona di interfaccia con la matrice costituita dai grani austenitici di acciaio inossidabile. Nell'area in alto a destra è possibile evidenziare la presenza di una zona più chiara, in cui è presente Al per un tenore prossimo al 66%.

L'analisi appena svolta, unita a considerazioni termodinamiche e a quanto indicato in letteratura [1, 12], tende a far pensare che il precipitato presente sia costituito da un cuore di Al, uno strato più esterno di (Fe,Ni)Al, mentre nella zona di interfaccia con la matrice austenitica sia presente del (Fe,Ni)₃Al (lo strato più scuro nella zona d'interfaccia).

L'acciaio modificato pressato a 700 MPa e sinterizzato in un'atmosfera costituita da 50% N₂ e 50% H₂ a 1275 °C per 30 min. (ciclo n. 3) è il materiale che presenta le migliori proprietà meccaniche, in questo caso una parte dei precipita-

10/2000

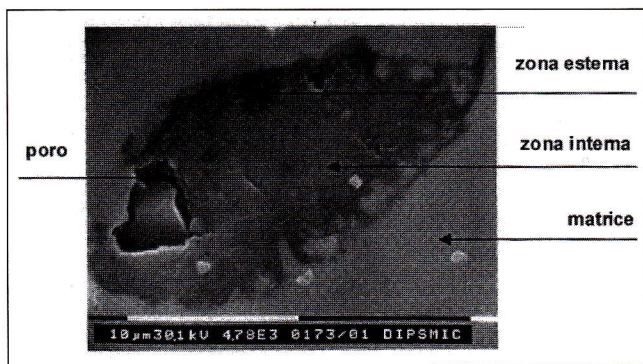


Fig. 18 - Fase intermetallica nel 316L modificato pressato a 700 MPa e sinterizzato secondo il ciclo n. 3.

Fig. 18 - Intermetallic phase observed on the modified 316L samples compacted at 700 MPa and sintered with cycle 3.

ti osservati non differisce nettamente dal caso precedente, tuttavia, iniziano a comparirne alcuni di diversa tipologia, uno di questi è analizzato in figura 18. Si osserva un precipitato di dimensioni pari a circa 20 µm, doppie cioè rispetto al caso tipico precedente. Si può anche osservare come la sua forma complessiva sia più arrotondata, mentre la zona di interfaccia abbia uno sviluppo più irregolare e, perciò, esteso. Osservando la micrografia è possibile evidenziare la presenza di un poro nella zona in basso a sinistra, la cui presenza è dovuta all'effetto Kirkendall. Nelle zone adiacenti si estendono le fasi intermetalliche, che analogamente al caso precedente si possono considerare disposte a formare una serie di strati di diversa composizione, con (Fe,Ni)Al all'interno e (Fe,Ni)₃Al all'interfaccia con la matrice austenitica. Infatti, grazie all'indagine svolta con la sonda EDS, si è potuto evidenziare la presenza dell'Al nelle zone circostanti: il tenore di questo elemento è maggiore nella zona interna, circa il 31%, mentre diminuisce fino al 20% nella zona di interfaccia con la matrice costituita dai grani austenitici di acciaio inossidabile.

In aggiunta a quanto premesso, però, bisogna porre l'accento su un fenomeno che rende questo intermetallico diverso da quello del caso dell'acciaio sinterizzato secondo il ciclo 2: in questo caso si nota una notevole percentuale di Cr. Se questa si attesta su valori prossimi al 25% nella zona d'interfaccia, il tenore aumenta fino al 45% nella zona più interna. Ciò può essere interpretato come l'indizio di una formazione di nitruri di cromo. La situazione descritta comporta un impoverimento di cromo nella matrice circostante: questo fenomeno può spiegare come mai il campione esaminato, sinterizzato secondo il ciclo 3, presenti una resistenza alla corrosione inferiore a quella dei campioni sinterizzati secondo il ciclo 2.

CONCLUSIONI

La sinterizzazione reattiva è stata utilizzata per aumentare la densità dei componenti realizzati in acciaio inossidabile austenitico tipo 1.4404 secondo EN 10088 (AISI 316L), riducendo quindi la porosità fino a renderla tendenzialmente chiusa: in questo modo oltre alle proprietà meccaniche si migliora anche il comportamento a corrosione.

Lo scopo della ricerca prevedeva la produzione di un materiale innovativo in grado di essere prodotto secondo le tradizionali condizioni industriali, operando pertanto con pressioni di compattazione comprese fra 500 e 700 MPa e prevedendo cicli termici per la sinterizzazione le cui temperature massime non superassero 1150°C in H₂ e 1275°C in atmosfere nitruranti (vuoto con "backfilling" di N₂ oppure 50% di N₂ - 50% di H₂).

Sono state realizzate miscele contenenti elementi di lega,

quali Al, Fe, Ni, Cu e Ti, in vari tenori, candidati ad attivare il processo reattivo: si è prestata particolare attenzione alla possibilità di formazione di alluminuri di metalli di transizione, soprattutto a (Fe,Ni)Al, (Fe,Ni)₃Al e (Fe,Ni)₅Al₃, sfruttando la reazione esotermica $3\text{Fe} + \text{Al} \rightarrow \text{Fe}_3\text{Al}$ per l'attivazione del processo. L'energia così generata, ha permesso la generazione di una fase liquida che ha favorito la sinterizzazione, provocando la riduzione della porosità del sinterizzato e quindi il miglioramento delle proprietà.

E' stata prestata particolare attenzione nel confrontare le proprietà dell'inossidabile modificato rispetto all'acciaio AISI 316L tradizionale; in questo modo è stato possibile evidenziare che:

- il processo di sinterizzazione reattiva permette un innalzamento delle densità dei sinterizzati tali da raggiungere valori prossimi a quelli del compatto, pur rispettando i parametri della usuale produzione industriale;
- si è riscontrato un incremento di durezza, indice di un aumento di densità, sufficientemente contenuto da non indurre a pensare ad una nociva precipitazione di composti come carburi o nitruri di cromo, in grado di favorire la corrosione intergranulare;
- nonostante il processo di sinterizzazione adottato preveda la presenza di una fase liquida, nei manufatti prodotti non sono state riscontrate deformazioni non controllabili;
- le prove di corrosione hanno permesso di evidenziare come, nel caso dell'acciaio modificato, i due trattamenti a maggiore temperatura consentano di ottenere un miglioramento del comportamento: sinterizzando sotto vuoto si riduce la velocità di corrosione fino al 50%;
- i valori di resilienza hanno permesso di evidenziare come l'inossidabile modificato sia un materiale con un'ottima resistenza all'urto: i sinterizzati a maggior densità, cioè con temperatura di sinterizzazione più alta, presentano una resilienza pari a 130 J/cm², quando quella del materiale base è solo 30 J/cm²;
- dalle prove di trazione è emerso come sia possibile ottenere notevoli incrementi della resistenza a trazione e dell'allungamento a rottura.

A seguito del confronto effettuato è possibile evidenziare che l'acciaio 316L modificato presenta le migliori proprietà quando, in seguito a compattazione a 700 MPa, venga sinterizzato a 1250°C sottovuoto ed a 1275°C in atmosfera costituita da 50% di H₂ e 50% di N₂: il primo di questi due trattamenti consente di ottenere la miglior resistenza a corrosione, mentre il secondo le migliori proprietà meccaniche. Queste proprietà sono comunque superiori rispetto a quelle ottenibili con il sinterizzato tradizionale a base di AISI 316L. E' stata anche eseguita una valutazione economica dei costi che comporterebbe l'introduzione dell'acciaio modificato nella produzione di manufatti già esistenti in commercio: ne risulta un aumento dei costi pari a circa il 20%, associato, però, ad un incremento netto delle proprietà di resistenza a corrosione e proprietà meccaniche.

In conclusione si può affermare che la sinterizzazione reattiva applicata agli acciai inossidabili consente di ottenere manufatti le cui proprietà non possono essere, fino ad oggi, industrialmente raggiungibili, se non ricorrendo a processi onerosi, come il doppio ciclo di sinterizzazione, la ricomprensione e l'infiltrazione: il processo esaminato rende pertanto disponibile un materiale caratterizzato da un insieme di ottime proprietà, adatto alla produzione industriale e in grado di incrementare le applicazioni dell'acciaio inossidabile sinterizzato.

RINGRAZIAMENTI

Gli autori desiderano ringraziare la Società MVO-TECSINTER di San Bernardo d'Ivrea presso i cui impianti sono stati prodotti i campioni ed in particolare l'ing. Oreste Morandi.

BIBLIOGRAFIA

1. German R.M., Sintering Theory and Practice, New York, John Wiley & Sons, 1996
2. Sharon A., N. Melman, Itzhak D., "Corrosion resistance of sintered stainless steel containing Ni-base additives", p. 399, 1994
3. F.J. Velasco, J.M. Ruiz Prieto, L. Cambroner: "Influence of sintering temperature and alloying additions on PM austenitic stainless steel modified with copper and bronze"; Powder Metallurgy World Congress, 6-9 June 1994, Paris, vol. III, pp. 2065-2068.
4. J.H. Reinshagen, G. Flick: "Improved corrosion resistant stainless steel alloys"; Adv. in powder metallurgy & Particulate Materials-1996 World Congress, 16-21 June, 1996, Washington, vol. 5, pp. 61-76.
5. A. Molinari, J. Kazior, T. Pieczonka, A. Tiziani: "Microstructure and Technological Properties of Sintered B and Cu Alloyed AISI 316L"; Proc. of the 1998 PM World Congress, vol. 3, Granada, 1998, pp. 501-506.
6. J.D. Bolton, H. Preusse: "Use of phosphide phase additions to promote liquid phase sintering in 316L stainless steel"; Powder Metallurgy, Vol 42, n. 1, 1999, pp. 51-62.
7. J. Wood, M. Rosso, G. Porto; "Sintering of stainless steel 316L powders" Proc. of the 4th European Conference on Advanced Materials and Processes, 1995, Padova/Venezia, Symposium G, AIM&FEMS, Milano, 1995, pp. 133-138.
8. M. Rosso, F. Radici, O. Morandi: "Studio del processo di infiltrazione applicato ad acciai inossidabili sinterizzati"; Atti 27° Conv. Naz. AIM "Progettiamo il futuro", Orvieto, 16-18 September 1998, vol. 2, pp. 265-274.
9. M. Rosso, O. Morandi: "Studies of Infiltration to PM Stainless Steel"; Proc. of the 1998 PM World Congress, vol. 3, Granada, 1998, pp. 435-440.
10. M. Rosso, S. Rognini, O. Morandi: "Properties of high density 316L stainless steel with improved corrosion resistance"; Proc. of PM97, Munich, October 15-17, 1997, in "Adv. in Structural PM Component Production", EPMA, Shrewsbury, UK, pp. 280-287.
11. M. Rosso, O. Morandi "Propriétés des aciers inoxydables a faible porosité"; Colloque National de Metallurgie des Poudres, Grenoble, 6-8 April 1998, SF2M, Nanterre, pp. 237-242.
12. Rosso M., Porto G., Wood J., "Properties of high density sintered 316L stainless steels", Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials - Atti PM2TEC'96 Washington, MPIF (1996) pp. 17-87.
13. Rosso M., Rosalbino F., Porto G., Wood J., "Corrosion behaviour of enhanced grade 316L sintered stainless steels", Proc. Conference "RoPM96, Cluj-Napoca Romania, 4-7 July 1996, pp. 543-548.

A B S T R A C T

STUDY OF REACTIVE SINTERING PROCESS APPLIED TO STAINLESS STEELS

In the present work reactive powders, mixed to stainless steel ones, have been used to increase the density of sintered parts, through the generation of a liquid phase. High density is connected to porosity decrease and also to transformation from open to close pores: this increases also the corrosion behaviour and the mechanical properties.

Reactive sintering process

For many material systems, mixed powders can react to form an intermediate compound during heating. Heat is needed to initiate the reaction, but the reaction produces sufficient heat to be self-sustaining and sinter the product.

Exothermic reactions between mixed particles are often autocatalytic, where once initiated the reaction proceeds in a spontaneous manner without external heat input. These reactions are also known as self-combustion, self-propagating high temperature synthesis (SHS), gasless combustion, thermal explosions, or reactive sintering.

It is already said that part of the sintering heat is delivered by an exothermic reaction between constituent powders. In a simple binary system the B powder is more refractory than the A powder, so the A powder forms a liquid on heating, even though the overall composition is in the single-phase AB compound field at temperature where the reaction initiates. Pores are generated by the reaction because the volume of the compound is smaller than the constituents. A liquid phase provides a high-diffusivity pathway for mass transport and it generates sufficient capillary force that densification can occur after the reaction.

An interesting example of reactive process is the system Ni-

Al: the reaction initiates near the lowest eutectic temperature, about 600°C. Nickel and aluminium powders are randomly mixed in a stoichiometric ratio. The powders have small particle sizes to aid intermixing and are compressed to create good particle-particle contacts. Solid-state interdiffusion generates intermetallic compound phases in the mixed particles during heating. At the first eutectic temperature, liquid forms and spreads rapidly on the nickel powder. The liquid consumes the elemental Ni powder and precipitates the aluminide behind the advantaging liquid interface. Therefore the final product is a compound and not a solid solution like the case of transient liquid phase sintering.

It is very important to control the sintering thermal cycle: with a slow heating rate there is more solid-state diffusion before initiation of the reaction with subsequently less heat, liquid and shrinkage. By heating for prolonged periods (as during the dewaxing stage) at low temperatures there is a reduced exothermal and densification capacity, mainly by inducing solid-solid interdiffusion that consumed heat useful for reactive sintering.

Particle size is one possible route to controlling reactive sintering. Most important is particle size ratio; both phases must be interconnected to sustain reactive sintering. In example if aluminium is too large, isolated aluminium pools will form: large pores grew at these aluminium pools by outward spread of the molten aluminium.

The compact size, especially the surface area/volume ratio, controls the radiant heat loss during combustion and thereby limits the maximum temperature and reaction velocity. For increasing compact dimension, before the reaction velocity grows, usually after 10 mm of diameter became constant.

Now it is clear that a lot of problems are connected with

MEMORIE

10/2000

process control: this is the principal reason why the applications for reactive sintering are still limited.

In light of that being stated, it is clear the idea of this work: mixed powder, such as Al, Fe, Ni and Cu, have been used to activate reactive process during the stainless steel sintering. It has paid attention to the transient liquid phase reaction between iron-nickel with aluminium to form intermetallic (Fe,Ni)Al, (Fe,Ni)₃Al and (Fe,Ni)₂Al₅ [7, 10, 12, 13]. It is found that densities as 7.45 Mg/m³ can be obtained by this method leading to isolated pores rather than interconnected networks.

Experimental

The samples were produced employing AISI 316 L (1.4404 type) stainless steel powders, manufactured by water atomization, their chemical composition (wt %) being: Cr 17.48, Ni 13.51, Mo 2.10, Si 0.84, Mn 0.15, C 0.020, S 0.012, Fe bal.. It was carried out a modified mixture with the addition of Ni, Fe, Cu and Al, the final exact chemical composition being confidential.

Powders, added with 0.75%wt of Acrawax as lubricant, were mixed for 30' in a conventional mixer. After they were pressed uniaxially with pressures of 500, 600 and 700 MPa in order to produce specimen for TRS and for un-notched impact and tensile test. Before the sintering cycle, the samples were dewaxed in a pit furnace for 60' at 600°C in N₂ atmosphere.

The sintering procedure was divided into three groups:

- Cycle 1: 60' at 1150°C in a laboratory tubular furnace with H₂ atmosphere;
- Cycle 2: 60' at 1250°C in a commercial furnace under vacuum with N₂ backfilling;
- Cycle 3: 20' at 1275°C in a commercial pusher furnace with 50% H₂ - 50% N₂ atmosphere.

Measurements of the green and sintered density were carried out by gravimetric methods. Dimensional change and HRB were measured. The corrosion behaviour was studied by samples compressed with 700 MPa and subjected to impact test. They were tested by immersion in a 0.5 M solution of H₂SO₄ at room temperature, measuring weekly the weight losses of the specimens for the evaluation of their corrosion rate.

Mechanical properties were determined, in accordance with standard procedures, by TRS, impact and tensile testes. Morphology and microstructure were observed by both optical and scanning electron microscopy, the chemical composition was analysed using EDS microprobe.

Results and discussion

The compressibility curve is reported in figure 1. The green density of the high-density grade is displaced by almost 0.2 Mg/m³ in comparison with pure 316L: this is a consequence of the presence of fine (10 µm) Ni powders filling the pores. It is important to highlight that this difference of density value between 316L and other mixture decrease when the compaction pressure increases.

The density of the sintered sample is shown in figure 2: the sintering temperature is the essential factor about the density increase. The 316L theoretical density is 7.93 Mg/m³, instead density of the other mixture is about 8.05 Mg/m³. Therefore the maximum density is 88% than theoretical in the case of 316L, against almost 93% with cycle 3: maximum density is 7.45 Mg/m³. It is very important to highlight these values, because some studies [1] indicate that over 92% of theoretical density the porosity becomes principally close.

These high density values are due not only to high green density ones, but also to reactive sintering. The powder added to the mixtures must activate the exothermic reaction essential for the process, but they have also to control solubi-

lity and diffusion coefficient. Some experiences [12] indicate that 18% of Ni is able to control Kirkendall effect. Adding more than 0.2% of aluminium cause a swelling of the sintered part and so a density decrease, the addition of Cu obstacles this phenomenon, probably it favours both the reactive sintering and the increase of the density of green compacts. It is already said that density is one of the most important parameter in this study. Now the property of 316L and "modified 316L" will be examined in light of this point.

The macrohardness is shown in figure 3. In modified AISI 316L hardness value is bigger than 316L pure. There are two principal reason for this behaviour: the higher density of modified 316L and the effect of nitriding atmosphere. In pure stainless steel the sintering in nitriding atmosphere causes formation of Cr₃N or Cr₂N, and so a strong increase of hardness. In modified 316L this increase is lower, because this material is less sensitive to nitriding.

The shrinkage that occurs during sintering is reported in figures 4 and 5. In this range of values the shrinkage leads to very high densities without cause any shape distortion: while this is a realistic danger during stable liquid phase sintering.

The corrosion behaviour is presented in figure 6, which shows the corrosion rate determined by weight loss measurement after immersion in sulphuric acid 0.5 M at room temperature for increasing periods (7, 14, 21 and 28 days). The influence of chromium nitrides is essential: in AISI 316L they precipitate at grain boundaries and they damage the corrosion resistance, even if the density grows passing from cycle 1 to cycle 3. In the case of modified 316L the corrosion behaviour is very different than pure one: cycle 1 sintering makes worse the behaviour, even if it increases the density and there are not nitride precipitation; it renders microstructure less homogeneous, but it does not close the porosity. The corrosion rate decrease with cycle 2 and 3 sintering. It seems paradoxical, because during this sintering a considerable precipitation of chromium nitrides is possible and so a chromium depletion, especially with cycle 3. Nevertheless there is a strong increase of density and the porosity becomes close: intermetallic compounds at the boundary of grain fills the former empty space between the stainless steel particles and the residual porosity tends toward round shape [13].

In figure 7 the results of impact test can be observed. The resilience is influenced by two contrasting effects: the density increase causes a resilience increase; nitrides precipitation originate a loss of resilience. Generally modified 316L have a better behaviour in terms of resilience than pure AISI 316L. There is a strong difference between the sample sintered with cycle 3. This cycle is the most nitriding, and so it reduces resilience of 316L to the minimum value; instead it augments resilience of modified 316L up to 130 J, that is over 400%. The density increase and the Ni presence are the reasons of this behaviour.

Transversal rupture strength is shown in figure 8. Generally modified 316L samples have a better behaviour in terms of TRS than pure AISI 316L: the density increase is the reason of this behaviour.

In figure 9 and 10 the results of tensile test can be observed: first of all it is clear influence of density on mechanical properties, according the literature [1]. The density increase causes an increase in mechanical properties: in fact the sample which was pressed with 700 MPa are the best ones. The differences of mechanical behaviour became clear with the observation of samples sintered with cycle 2 and 3. The Ni presence in modified 316L causes an increase of tensile strain: this increase is over 400% in the case of sample sintered with cycle 3. In fact, compacting at 700 MPa the ultimate tensile strength is higher than 500 MPa (the tensile strength of compact AISI 316 L is around 700 MPa) and the

ductility characteristics are also very promising, being the tensile strain about 25 %.

A comparison of the microstructure between pure and modified AISI 316L is shown in figures from 11 to 16. The samples of modified 316L generally show less porosity than pure ones. The samples sintered with cycle 2 are the least porous ones, according to the best corrosion behaviour. Figures 14 and 16 show that the greater part of porosity is in intragranular regions, with lack of interconnecting channels. The microstructure also reveals that grain sizes grow with raise in sintering temperature. A considerable precipitation of chromium nitrides can be noticed in figures 15 and 16, which are optical micrographies of samples sintered in H_2/N_2 atmosphere: the nitrides improve hardness and tensile strength, but the depletion of Cr endangers the corrosion resistance.

The morphology of a typical intermetallic compound is shown in figure 17, it is related to the modified composition compacted at 700 MPa and vacuum sintered at 1250 °C (cycle 2), being this the composition having the best corrosion resistance.

It must be highlight the very small dimension of these precipitates, lower than 10 μm , the difficulty to observe these phases by optical microscopy is now evident. The presence of small size intermetallic particles means they are more homogeneously distributed in the matrix and then they can better close the interconnected porosity. Frequently a pore is close to the precipitate, larger the precipitate larger the pore, the corrosion resistance tends to be decreased by the increasing of pores size.

In figure 17 the pore is on the left while the intermetallic is mainly developed toward the right. This can be explained by the action of a reduced Kirkendall effect: the aluminium in that zone is partially diffused toward the adjacent zone. In fact the EDS microanalysis highlights the presence of different amounts of aluminium in the two zones: the highest content being in the inner zone (about 32 wt%) and only the half in the external zone that constitute the interface with the austenitic matrix. Further the light area up on the right is very Al rich, its percentage being about 66.

Following the results of the EDS analysis and in accordance with thermodynamical considerations and with literature data [1, 12] it seems that the intermetallic precipitate is constituted by an aluminium core with an intermediate layer of $(Fe,Ni)Al$, while the most external and darker layer at the interface with the steel austenitic matrix contains $(Fe,Ni)_3Al$.

The best mechanical properties are obtained with the modified powders compacted at 700 MPa and sintered 30 minutes at 1275 °C in 50% H_2 - 50% N_2 atmosphere (cycle 3), even if the precipitates seems quite similar to that observed in the samples sintered with cycle 2 and the previous conclusions can be confirmed, however some intermetallic phases show double dimensions (about 20 μm) with more rounded shape and with a more extended and irregular higher interface between the particle and the steel matrix, as can be observed in figure 18.

Also in this photograph there is the presence of a pore originated by the Kirkendall effect, while the sequence of the intermetallic phases may be the same as for the previous case ($(Fe,Ni)Al$ in the inner part and $(Fe,Ni)_3Al$ at the interface with the steel austenitic matrix), even if the Al percentages are slightly different: in the internal zone the Al % is about 31, while at the interface it decreases at about 20 %. Moreover, the most important difference of these particles with respect to the smaller ones obtained when sintering with cycle 2 (figure 17) is a noticeable Cr content. In fact, the percentage of chromium is about 25 wt% at the interface and it increases up to 45 wt% in the inner zone. This may be interpreted as the start of formation of Cr nitrides, that means a

Cr depletion of the matrix, consequently this may be the key to explain the lower corrosion resistance of the samples sintered with cycle 3 with respect to those sintered with cycle 2.

Conclusions

The aim of this research was to obtain stainless steel sintered part with high density, respecting the common industrial condition of sintering. Reactive sintering has been used in order to increase the density of stainless steel parts, AISI 316 L (EN 10088: type 1.4404). Using transient liquid it is possible to decrease and occlude the porosity in order to improve the corrosion and mechanical properties of sintered stainless steel parts.

The adopted compacting pressures were in the range 500 - 700 MPa with sintering temperatures of 1150 °C when sintering in hydrogen atmosphere or lower than 1275 °C when the sintering was performed in vacuum with nitrogen back-filling or in a pusher furnace with 50% H_2 - 50% N_2 atmosphere.

Beyond the traditional AISI 316L grade based samples also a modified composition, containing Al, Fe, Ni, Cu and Ti to get the reactive sintering process, was studied. In particular the attention was focussed on the possibility to obtain intermetallic compounds of the type $(Fe,Ni)Al$, $(Fe,Ni)_3Al$ and $(Fe,Ni)_5Al_3$ by means of the exothermic reaction $3 Fe + Al \rightarrow Fe_3Al$ to activate the process. The available energy being useful to create a liquid phase favouring the sintering process with the reduction of the porosity and then improving the properties.

The most important improvements of the modified steel with respect to the traditional one, which can be highlight, are:

- reactive sintering even if performed with the usual industrial parameters allow enhanced densification and reduction of total and open porosity;
- the increase of hardness is related to the reduction of the porosity but not to a dangerous precipitation of chromium nitrides or carbides, which can favour intergranular corrosion;
- even if during the sintering there is a presence of liquid phase, never were observed uncontrolled deformations;
- better behaviour in terms of corrosion when sintering the modified composition at the highest temperatures, sintering in vacuum the corrosion rate was reduced up to 50 %;
- the impact strength of the modified composition is very high, in fact the resilience of the samples having the highest density reached 130 J/cm², while in the same process conditions the resilience of the traditional grade is only 30 J/cm²;
- the tensile tests shown the possibility to obtain very very high improvement of mechanical properties: the ultimate tensile strain and stress

The best properties of the modified steel are obtained by compacting the powders at 700 MPa and sintering in vacuum at 1250 °C or at 1275 °C with atmosphere 50% H_2 - 50% N_2 : the first one sintering cycle favours the best corrosion resistance, while the second one guarantees the best mechanical properties. Both are always better than the traditional grade. After an economical evaluation it can be stated the use of the modified composition instead of the traditional one to manufacture common commercial parts improves the costs of about 20 %, which can be compensated by the gain in corrosion and mechanical resistance.

The reactive sintering applied to stainless steel allow the manufacturing of parts with properties that can be attained only with the usage of expensive techniques, like double sintering or double compacting or contact infiltration. The studied process gives the availability of a material characterized by a complex of very good properties and suitable to the industrial production, then able to extend the applications of sintered stainless steel parts.