# CEMENTAZIONE CARBURANTE IPERBARICA

Elio Gianotti "Trattamenti Termici Ferioli & Gianotti SpA" Rivoli Torino Italy

Una nuova tecnologia che migliora la cementazione in bassa pressione nei forni a vuoto e la cementazione in gas nei forni sealed quench.

La diffusione a livello industriale della cementazione a bassa pressione si è ormai ritagliata una fetta di mercato. Essa presenta l'indubbio vantaggio sull'atmosfera controllata d'essere meno inquinante. Altri vantaggi vantati dai costruttori sono di meno facile riscontro come dimostra molta pubblicistica nata sull'argomento.

Tralasciando alcuni argomenti di carattere più commerciale come costi di produzione, velocità di carburazione, costi degli impianti, le discussioni più stimolanti riguardano le caratteristiche tecnologiche del prodotto rispetto a quelle ottenute con la vecchia tecnologia dell'atmosfera controllata.

Gli argomenti più controversi riguardano la resistenza a fatica e la resilienza, condizionate da:

- Impoverimento superficiale di elementi leganti.
- Ossidazione intercristallina.
- Drasticità di tempra con miscele varie di gas e pressioni fino a 20 bar.

Si veda a questo proposito la bibliografia al fondo di questa memoria ai numeri 1), 2), 3).

Traendo spunto da questi argomenti si è voluto esaminare da un punto di vista scientifico quali sono i limiti ed i vantaggi sia del processo in bassa pressione che di quello ad atmosfera controllata e valutare le possibilità tecnologiche del superamento di alcuni di questi limiti che condizionano le caratteristiche meccaniche del prodotto cementato e temprato.

Per proporre delle soluzioni tecnologiche nuove che uniscano ai vantaggi di un processo ecologicamente "pulito" delle caratteristiche metallurgiche migliori vengono quindi dapprima esaminati:

- A) Gli equilibri delle fasi solido gas dei metalli ad alta temperatura.
- B) Gli equilibri termodinamici dell'ossidazione intercristallina superficiale che avviene durante la cementazione con endogas o nei forni a vuoto che hanno perdite di vuoto eccessive.
- C) I problemi che nascono dalla tempra in gas che essendo meno drastica di quella in olio, malgrado tutti gli accorgimenti fino ad oggi inventati, genera un decadimento delle caratteristiche meccaniche compresa quella particolarmente critica della resilienza. Vedasi studio di Fernand Da Costan 3) già citato.

## Equilibri fra le fasi solido – gas dei metalli nei forni.

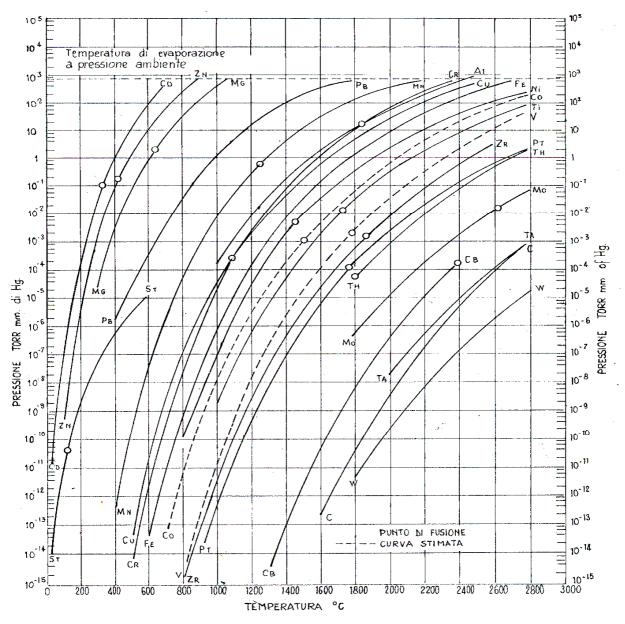
Evaporazione dei metalli nei forni a vuoto

Per ogni metallo esiste una tensione o pressione di vapore che dipende esclusivamente dalla temperatura a cui si trova (vedi tab.1).

In un forno a vuoto immaginario, senza perdite di vuoto, se la pressione parziale che riescono a raggiungere le pompe del vuoto è inferiore a quella della pressione di vapore del metallo, il metallo evapora in continuazione e va a depositarsi sulle pareti del forno o delle pompe che hanno una temperatura inferiore a quella di evaporazione, la parte restante viene espulsa dalle pompe.

Il metallo sotto forma di gas si condenserà sulle pareti del forno e delle pompe e tenderà a diminuire la sua concentrazione o pressione parziale, provocando altra evaporazione dal metallo caldo.

Nel caso in cui la pressione parziale generata dalle pompe non sia inferiore alla tensione di vapore del metallo, il gas o vapore del metallo anche se satura l'ambiente circostante, non può essere espulso dalle pompe. Può comunque ancora sempre andare a depositarsi su delle pareti fredde con temperatura inferiore a quella d'equilibrio gas – solido e reinnescare l'evaporazione della superficie del metallo.



TENSIONE DI VAPORE - TEMPERATURA

Tab.1 Tensione di vapore dei metalli a temperature da 0 a 2800°C Tab.1 Vapour tension of metals in the range from 0 to 2800°C

- 1) Nel caso più realistico in cui il forno a vuoto abbia delle perdite, anche se il vuoto delle pompe non raggiunge i valori inferiori alla pressione di evaporazione del metallo, parte del vapore del metallo viene aspirato assieme all'aria delle perdite del forno, rompendo l'equilibrio della pressione parziale del gas metallo con la superficie del metallo.
- 2) In tutti i casi quindi il riscaldo di un metallo sotto vuoto provoca una perdita continua per evaporazione e quindi nel caso di una lega una perdita dei metalli a più bassa tensione di vapore. Solo nel caso puramente teorico di un forno senza perdite di vuoto, con le pareti interne tenute alla temperatura di lavoro del forno e le pompe isolate, dopo aver fatto il vuoto, dalla camera del vuoto, non si avrebbe evaporazione continua del metallo.

## Evaporazione dei metalli nei forni ad atmosfera controllata.

Anche in questi forni la tensione di vapore dei metalli genera un impoverimento delle superfici dei metalli in modo tanto più drastico quanto maggiore è la temperatura di riscaldo. L'impoverimento sarà maggiore per quei metalli che hanno una tensione maggiore (vedi tabella 1) e quindi la superficie delle leghe potrà variare nella sua composizione.

Il fenomeno d'impoverimento è in questo caso dovuto essenzialmente al fenomeno del ricambio del gas di cementazione.

Non è facile distinguere quale dei due tipi di forni sia più efficace a parità di temperatura nel contenimento dell'evaporazione perché entrano in gioco parecchi fattori.

Il forno a vuoto se ha una buona tenuta ha certamente un numero di ricambi dell'atmosfera inferiore rispetto al concorrente ad atmosfera controllata ma per contro ha una grande quantità di pareti fredde a diretto contatto dell'atmosfera che tendono a condensare i vapori dei metalli e quindi inducono alla evaporazione della massa di metallo calda.

Per contenere le perdite per evaporazione dei metalli dal momento che non si può agire sulle tensioni di vapore degli stessi, è necessario quindi limitare il più possibile i ricambi d'atmosfera all'interno dei forni e tenere le pareti alla temperatura di lavoro.

Nel caso dei forni a vuoto, alla temperatura di circa 1000°C che è fra le massime utilizzate nel processo di cementazione, il metallo che ha maggior tensione di vapore è il manganese, seguito in ordine da alluminio, rame, cromo. A 1000°C comunque il manganese ha una tensione di vapore di circa.

10<sup>-2</sup> mbar quindi relativamente bassa rispetto al grado di vuoto del forno quando si utilizza per la cementazione in bassa pressione.

Al fine di valutare gli effetti deleteri dell'impoverimento delle superfici degli acciai di elementi leganti, soprattutto nelle cementazioni a bassa pressione vedasi i lavori di B. Clausen e altri 1) e Y. Bienvenu e K.Vieillevigne 2).

# Equilibri termodinamici dell'ossidazione intercristallina.

#### Cementazione carburante in atmosfera controllata

Le atmosfere più usate sono l'endogas e l'azoto con alcool metilico. In entrambe i casi si forma una miscela di gas contenente all'incirca un 20% di CO che è il gas che ha la funzione più importante nello scambio del C con la superficie dell'acciaio da carburare ed agisce schematicamente secondo la reazione:  $2CO \longrightarrow 2C + O_2$ .

Calcolando l'energia libera  $\Delta$  G della reazione a 927° C (1200 K) secondi i parametri di Barin-Knacke si ottiene

2CO 
$$\triangle$$
 2C + O<sub>2</sub> con  $\triangle$ G + 104149 Kcal a 927°C.

La costante K della reazione sarà: 
$$\ln K = \frac{-104.149}{1.987 \cdot 1200} = -43.68$$
, da cui  $K = e^{-43.68}$ ;

siccome 
$$K = \frac{p(O_2)}{p(CO)^2}$$
 sostituendo i valori si avrà:  $p(O_2) = e^{-43.68} \cdot 0.2^2 = 4.3^{-21} = 10^{-20.37}$ 

Questo tenore di O<sub>2</sub> corrisponde nella sonda O<sub>2</sub> a circa 1140 mvolt (vedi formula di Nerst) ed ad un potenziale di carbonio di circa 0.80% (vedi tab. sonde ossigeno).

E' evidente quindi che nelle atmosfere di cementazione esiste un tenore di O2 pari a circa 10<sup>-2</sup>° e qualsiasi elemento che si trovi in quell'atmosfera, che si ossidi in presenza di tali o minori concentrazioni di ossigeno diventerà un ossido.

Nella tab.2 sono riportati alcuni elementi leganti presenti nell'acciaio con le relative concentrazioni dell'O<sub>2</sub> in equilibrio a 900°C nella reazione di formazione del relativo ossido, si nota che i metalli Cr Mn Si Al che si trovano normalmente nell'ossidazione intercristallina si ossidano con tenori di

 $O_2$  che vanno da  $10^{-24}$  fino a  $10^{-36}$ . Per evitare la loro ossidazione occorre tenere quindi il tenore di  $O_2$  al di sotto di  $10^{-36}$ .

Per un esame più approfondito dei fenomeni dell'ossidazione intercristallina nei forni ad endogas vedi rif. 4)

Réactions	<b>P</b> (O <sub>2</sub> ) [bar]	ΔG [Kcal]
$2\text{Fe} + \text{O}_2 \iff 2\text{FeO}$	10 <sup>-16,7</sup>	-88
$4/3 \text{ Cr} + \text{O}_2  \Leftrightarrow  2/3 \text{Cr}_2 \text{O}_3$	10 <sup>-24</sup>	-130
$2Mn + O_2 \Leftrightarrow 2MnO$	10 <sup>-27</sup>	-145
$Si + O_2 \Leftrightarrow SiO_2$	10 <sup>-30</sup>	-160
$4/3 \text{ Al} + \text{O}_2  \Leftrightarrow  2/3 \text{ Al}_2\text{O}_3$	10 <sup>-36</sup>	-200
$2Mg + O_2 \Leftrightarrow 2MgO$	10 <sup>-44</sup>	-230
$2H_2 + O_2 \Leftrightarrow 2H_2O$	10 <sup>-17</sup>	-90
$2CO + O_2 \Leftrightarrow 2CO_2$	10 <sup>-16</sup>	-87

Tab.2) Equilibrio a 900°C della p(O<sub>2</sub>) con gli ossidi dei metalli elencati e con l'idrogeno e il CO. Valori ricavati dal diagramma di Ellingham-Richardson

Tab.2) Partial pressure p(O<sub>2</sub>) in equilibrium at 900°C with the metals oxide and the CO and H<sub>2</sub> Data obtained from Ellingham-Richardson diagram.

### Cementazione carburante a bassa pressione in forni a vuoto.

Sia nelle cementazioni a bassa pressione che in quelle a scarica ionica (plasma) le pressioni di lavoro assolute vanno da qualche mbar fino a circa 200 mbar. Anche nella fase iniziale di pulizia del forno e dei pezzi, il grado di vuoto che si raggiunge è di  $10^{-4} \div 10^{-5}$  bar, quindi ben lontano dal  $10^{-36}$  / 0.21 necessario per evitare l'ossidazione intercristallina. Le condizioni iniziali di purezza dell'atmosfera cementante rispetto all' $O_2$  non sono quindi sufficienti, però l'introduzione continua di atmosfera cementante costituita da idrocarburi,  $N_2$  o Argon esenti da  $O_2$  lavano l'atmosfera fino a renderla adatta. Nei forni a vuoto con buona tenuta è possibile quindi arrivare alla fine della carburazione con ossidazione intergranulare minima o assente.

La situazione si deteriora se la tenuta del forno, col passare del tempo e per cattiva manutenzione, diminuisce. Il forno aspira aria dalle perdite e se la contaminazione da  $O_2$  supera il livello di  $10^{-36}$  si forma un'evidente ossidazione intergranulare.

## Agitazione dell'atmosfera carburante.

Mentre nei forni ad atmosfera controllata è possibile omogeneizzare con relativa facilità la composizione dell'atmosfera all'interno del forno inserendo una o più ventole, nei forni a vuoto evitare stratificazioni o disuniformità è più difficile. Esistono vari sistemi più o meno complicati, il più curioso è quello che era stato adottato da un grosso costruttore di forni americano: mettere un grosso ventolone all'interno della camera.

La disuniformità dell'atmosfera cementante può portare a durezze e profondità di cementazione incostanti.

## Elaborazione della nuova tecnologia iperbarica.

Visti i difetti e i pregi delle due tecnologie è possibile costruire un impianto che abbia tutti i pregi ed elimini tutti i difetti.

I difetti nella cementazione a bassa pressione sono generati da:

- a) Grado del vuoto e pareti fredde che determinano l'evaporazione dei metalli.
- b) Scarsa omogeneità della cementazione
- c) Nel caso di spegnimento in gas scarsa resilienza.

## I difetti della cementazione in gas:

- d) Processo inquinante poco adatto ad essere inserito in un'officina meccanica.
- e) Ossidazione intercristallina con profondità proporzionale alla radice quadrata del tempo, dovuta alla presenza di O<sub>2</sub> nell'endogas.
- f) Evaporazione dei metalli di lega dovuta al ricambio del gas cementante.

#### Modifiche ai forni a vuoto.

E' possibile eliminare i difetti a) e b) modificando il forno in modo da renderlo adatto a lavorare anziché a 20-200 mbar assoluti, a pressioni superiori a quella atmosferica.

Il forno dopo opportuni lavaggi (vedi 5) bibliografia) può in questo caso esser riempito con azoto puro (5 ppm di O<sub>2</sub>) e tenuto in leggera pressione. In questo modo si eviterà che eventuali perdite del forno lascino entrare aria nella camera stagna di cementazione.

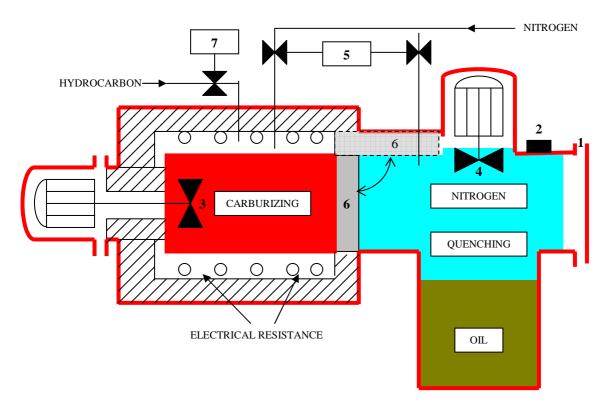
Occorrerà modificare la strumentazione di regolazione del vuoto facendola diventare di regolazione della sovra pressione.

Le pompe del vuoto possono essere eliminate, oppure, se esistono, possono essere utilizzate per fare il vuoto prima del lavaggio e dello riempimento del forno con azoto.

Lavorando con  $N_2$  a pressione iperbarica è necessario coibentare tutte le pareti fredde del forno usando fibre ceramiche, o altri isolanti leggeri e compatti. Prevedere un robusto crogiolo a tenuta stagna, che avrà il compito di contenere l'atmosfera e sostenere la carica da cementare.

Dotare la camera di cementazione di un ventilatore per l'agitazione dell'atmosfera analogo a quello previsto per i forni a vuoto con preriscaldo in atmosfera di  $N_2$ .

Per quanto riguarda il difetto c), della scarsa resilienza dovuta al raffreddamento di tempra in gas, è necessario prevedere un forno con la possibilità di spegnere anche in olio. Quest'ultima necessità è inderogabile per i trattamentisti conto terzi, che hanno necessità di temprare acciai fra loro diversi, a volte messi nella stessa infornata.



- Fig.1 Impianto a camera per la cementazione iper barica con evidenziate le principali modifiche rispetto ai forni a vuoto.
  - 1) Guarnizione di tenuta atmosfera, raffreddata ad acqua, per la porta anteriore
  - 2) Sfioratore di sovra pressione, con guarnizione a tenuta termica, per permettere l'uscita di gas caldi o fiamme.
  - 3) Ventilatore di omogeneizzazione nella camera di carburazione coibentata.
  - 4) Sistema di raffreddamento in azoto nella precamera fredda.
  - 5) Sistema computerizzato di controllo e regolazione della pressione dell'azoto durante il lavaggio, la carburazione e l'eventuale tempra in azoto.
  - 6) Porta intermedia del forno.
  - 7) Sistema computerizzato per la cementazione secondo il ciclo boost-diffusion con idrocarburi ( propano, acetilene, alcool cicloesano ).

Ciclo di lavoro dell'impianto ricavato da forno a vuoto per la cementazione iperbarica:

- a) Inizio ciclo con camera forno piena di azoto a pressione atmosferica +50 mbar circa;
- b) Apertura porta anteriore;
- c) Introduzione carica;
- d) Lavaggio con N<sub>2</sub> (eventuale aiuto di pompe a vuoto);
- e) Portare pressione a +50 mbar;
- f) Apertura porta intermedia e introduzione carica;
- g) Chiusura porta intermedia e inizio lavaggio e riscaldo;
- h) Esecuzione ciclo termico, pressione forno 50 mbar, pre-camera 20 mbar;
- i) Fine ciclo termico, portare pressione nella pre-camera a 50 mbar;
- 1) Apertura porta intermedia ed estrazione carica, chiusura porta intermedia;
- m) Tempra con N<sub>2</sub> in pressione o olio, o sale, o polimero a pressione atmosferica
- n) Apertura porta ed estrazione carica.
- Fig. 1 Hyper baric sealed quench furnace featured with the most important modifications compared to vacuum furnace.
  - 1) Water cooled sealing gasket in the outer door.
  - 2) Over pressure bleeder.
  - 3) Stirring fan for carburising atmosphere.
  - 4) Quenching chamber with oil or pressurized gas.
  - 5) Computerized control of nitrogen during the cleaning, the carburising, and the quenching time.
  - 6) Inner door.
  - 7) Carburising computerized control, according to the boost-diffusion cycle, with hydrocarbon like propane, natural gas, cyclohexane alcohol.

Schedule of the main operational steps in the hyper baric carburising cycle

- a) Starting cycle when the hot furnace is full of nitrogen with pressure to about 50 mbar;
- b) Opening of front door;
- c) Loading of the batch in the quenching chamber;
- d) Washing of the quenching chamber by Nitrogen (eventually help by vacuum pumps);
- e) At the end of the washing, leave the Nitrogen pressure at about 50 mbar;
- f) Opening intermediate door to load the batch in the hot furnace;
- g) To close intermediate door and start the load heating, in nitrogen atmosphere;
- h) Carburising cycle; furnace pressure 50 mbar, pre-chamber 20 mbar;
- i) End of thermal cycle, to spring pre-chamber's pressure to 50 mbar;
- j) To open intermediate door and remove charge, to close intermediate door;
- k) Quenching by high pressure Nitrogen; or oil, or salt, or polymer at atmosphere pressure;
- 1) To open the front door and to remove the batch.

#### Modifiche ai forni ad atmosfera.

I forni dovranno essere modificati con l'aggiunta al loro interno di un robusto crogiolo che deve garantire una buona tenuta dell'atmosfera, sia nel forno che nella camera di tempra in olio od in gas, anche la valvola di sfiato dell'atmosfera sopra la camera di tempra dovrà essere dotata di guarnizioni per la tenuta. Dopo queste modifiche il forno potrà lavorare, come già descritto per i forni a vuoto modificati, con un atmosfera di azoto in leggera pressione, praticamente stagna.

In questo modo si evitano ricambi di gas cementante con eliminazione degli inconvenienti d) e f).

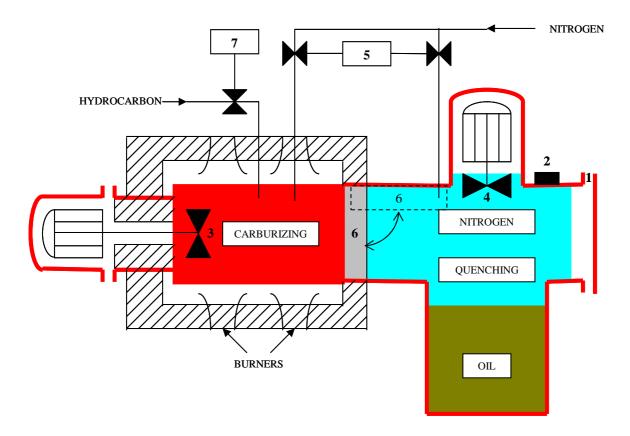


Fig.2 Impianto a camera per la cementazione iper barica con evidenziate le principali modifiche rispetto ai forni ad atmosfera controllata sealed quench.

- 1) Guarnizione di tenuta atmosfera , raffreddata ad acqua , per la porta anteriore.
- 2) Sfioratore di sovra pressione, con guarnizione a tenuta termica, per permettere l'uscita di gas caldi o fiamme.
- 3) Ventilatore di omogeneizzazione nella camera di carburazione coibentata.
- 4) Sistema di raffreddamento in azoto nella precamera fredda.
- 5) Sistema computerizzato di controllo e regolazione della pressione dell'azoto durante il lavaggio, la carburazione e l'eventuale tempra in azoto.
- 6) Porta intermedia del forno.
- 7) Sistema computerizzato per la cementazione secondo il ciclo boost-diffusion con idrocarburi (propano, acetilene, alcool cicloesano).

Fig. 2 Hyper baric sealed quench furnace featured with the most important modifications compared to traditional sealed quench furnace.

- 1) Water cooled sealing gasket in the outer door.
- 2) Over pressure bleeder with sealing temperature resistant.
- 3) Stirring fan for carburising atmosphere.
- 4) Quenching chamber with oil or pressurized gas.

- 5) Computerized control of nitrogen during the cleaning, the carburising, and the quenching time.
- 6) Inner door.
- 7) Carburising computerized control, according to the boost-diffusion cycle, with hydrocarbon like propane, natural gas, cyclohexane alcohol.

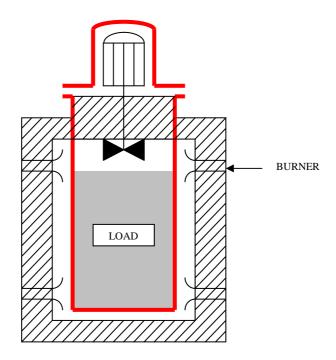


Fig.3 Impianto a pozzo per la cementazione iperbarica. In questo caso la tempra dovrà essere fatta in una vasca esterna al forno.

Fig.3 Hyper baric pit furnace featured with the most important modifications compared to controlled atmosphere pit furnace.

In this case the quenching is made out of the furnace.

# Eliminazione dell'ossidazione intergranulare.

Dall'esame della tab.2 si è potuto constatare che, per evitare l'ossidazione degli elementi leganti che originano l'ossidazione intergranulare, il tenore di  $O_2$  nell'atmosfera carburante deve essere inferiore a  $10^{-36}$ . Con le modifiche elencate d'apportare ai forni tradizionali a vuoto o ad atmosfera controllata, si arriva ad avere delle camere a tenuta stagna o comunque con delle perdite molto ridotte, che vanno sempre dall'interno verso l'esterno della camera e quindi con assenza d'inquinamento atmosferico.

L'atmosfera all'interno della camera cementante del nuovo processo è costituita da azoto criogenico con presenza di 5 ppm di  $O_2$ , cioè  $O_2 = 5 \cdot 10^{-6}$ . L'atmosfera non è quindi pura a sufficienza per evitare l'ossidazione intergranulare anche nel caso in cui si siano fatti molti lavaggi prima d'iniziarne l'utilizzo.

Nei forni derivati dalla tecnologia del vuoto i lavaggi possono essere accelerati facendo il vuoto prima d'introdurre la nuova atmosfera, nei forni da cementazione in atmosfera controllata i lavaggi possono essere quantificati usando apposita formula (vedi rif.(5)).

L'atmosfera del forno è normalmente stagna, eventuali piccole perdite verso l'esterno sarebbero compensate da introduzione controllata di altro azoto criogenico al fine di mantenere la pressione a valori costanti e comunque superiori a quelli dell'atmosfera esterna.

Nel caso che l'atmosfera del forno corrisponda alla purezza dell'azoto criogenico  $5\cdot10^{-6}$ , per arrivare ai valori necessari di  $<10^{-36}$  occorre eliminare ancora  $O_2$ . Per fare un esempio, un forno

industriale che abbia una camera di circa 1 m³, pari a 44.64 moli di gas, se pieno di  $N_2$  criogenico contiene circa  $44.64 \cdot 32 \cdot 5 \cdot 10^{-6} = 0.0071$  g di  $O_2$ . Se l'atmosfera raggiunge  $10^{-36}$  di concentrazione di  $O_2$  conterrà circa  $44.64 \cdot 32 \cdot 10^{-36} = 1.428 \cdot 10^{-33}$  g di  $O_2$ . E' quindi in pratica necessario eliminare 7 mg di  $O_2$  dall'atmosfera del forno per avere l'assoluta garanzia di evitare l'ossidazione intergranulare.

Per pura curiosità, utilizzando il n°. di Avogadro  $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$  mole<sup>-1</sup>, si può calcolare che una concentrazione di  $O_2$  di  $10^{-36}$  corrisponde a circa  $6.02 \cdot 10^{-13}$  molecole di  $O_2$  ogni 22.4 litri di gas, che può anche essere letto come una molecola di  $O_2$  ogni  $(22.4/6.02)10^{13}$  litri oppure  $3.7 \cdot 10^{10}$  m³ di gas da utilizzare per cementare. Sono quindi valori talmente piccoli da non essere misurabili.

Un'altra innovazione del processo di cementazione iperbarica consiste nell'utilizzare un metallo sotto forma di spugna o di trucioli finissimi, con una pressione all'equilibrio d'ossidazione intorno ai 1000°C che sia inferiore a 10<sup>-36</sup> volumi di O<sub>2</sub>.

Un metallo di facile reperibilità, con queste caratteristiche è il titanio (vedi tab.2).

La spugna, o i trucioli che devono essere finissimi, vengono caricati assieme ai pezzi da cementare ed essendo l'energia libera della reazione di ossidazione del Ti  $(\Delta G)$  inferiore a quella degli elementi metallici che entrano nelle reazioni di ossidazione intercristallina l' $O_2$  presente nell'atmosfera del forno reagisce in gran parte con il Ti presente.

La quantità di spugna o di trucioli deve essere tale da garantire l'assorbimento per reazione chimica di tutto l'O<sub>2</sub> presente nell'atmosfera del forno. Pertanto più che la quantità in peso che può ridursi a poche decine di grammi di trucioli di Ti è necessario garantirsi che i trucioli siano molto fini affinché offrano una grande superficie di assorbimento. La loro collocazione all'interno del forno è preferibile che sia vicino alla ventola dove c'è una migliore agitazione dell'atmosfera.

# Il processo di carburazione iperbarica

La carburazione avviene per introduzione in quantità dosate ed in tempi prestabiliti di idrocarburi già conosciuti ed utilizzati per le cementazioni in bassa pressione: propano, acetilene, alcool cicloesano.

La tecnologia dell'arricchimento è la stessa di boost and diffusion perché non essendo possibile fare analisi in continuo del potenziale di C dell'atmosfera è solo possibile fare arricchimenti di saturazione seguiti da tempi più o meno lunghi di diffusione. E' possibile prevedere teoricamente i tempi con algoritmi ricavati da sperimentazioni pratiche (vedi "Algorithm for carbon diffusion computation in a vacuum furnace" rif. (6)) ed a differenza della cementazione in bassa pressione è abbastanza semplice estrarre periodicamente dei provini per il controllo della profondità di cementazione o del tenore superficiale del C a mezzo del quantometro.

Agli effetti della tenuta sotto controllo dell'ossidazione intercristallina abbiamo già visto che la sonda O<sub>2</sub> non è sufficientemente sensibile. Il massimo segnale attendibile che può dare è di 1200 mV. Applicando la formula di Nerst:

 $mV = 0.0496 \cdot K \cdot (logO_2(aria) - log O_2(forno)).$ 

Si può calcolare la pressione parziale di O<sub>2</sub> per una temperatura di 1200 K pari a 927°C:

mV  $1200 = 0.0496 \cdot 1200(-0.678 - \log x)$  da cui x = -20.84, quindi  $p(O_2) = 10^{-20.84}$ 

La sonda ad  $O_2$  può quindi essere tenuta solo come segnale di allarme per tenori di  $O_2$  troppo alti e come indicatore nella fase di prelavaggio del forno per verificare che la pulizia sia sufficiente.

Nella fig.3 è fotografato il fornetto di laboratorio attrezzato per le prove di carburazione con azoto contenente 5 parti per milione di  $O_2$  e trucioli di Ti.

Il volume della storta di cementazione è di circa 1000 cm<sup>3</sup>.

Prima di iniziare il ciclo è stato introdotto un provino da carburare e i trucioli di Ti nella storta che è poi stata sigillata.

Si sono fatti 5 lavaggi con N<sub>2</sub> prima d'iniziare il ciclo di riscaldo.

Dopo il lavaggio si è chiusa l'alimentazione di azoto lasciando il crogiolo ad una pressione di circa 500 mm di colonna d'acqua.

Si è quindi iniziato il ciclo di riscaldo. Quando il fornetto è arrivato in temperatura è iniziata la carburazione con introduzione di propano industriale in quantità controllata.

Il periodo di boost è stato di 30' e la successiva diffusione di 2 ore. Nessuna aggiunta di azoto è stata necessaria durante le due ore e mezza dell'intero ciclo.

La temperatura di carburazione è stata di 950°C ed il provino era di acciaio 18 Ni Cr Mo 4.

Il C finale in superficie è risultato 0.80 %, la profondità efficace di cementazione 0.55 mm, l'ossidazione intercristallina assente.

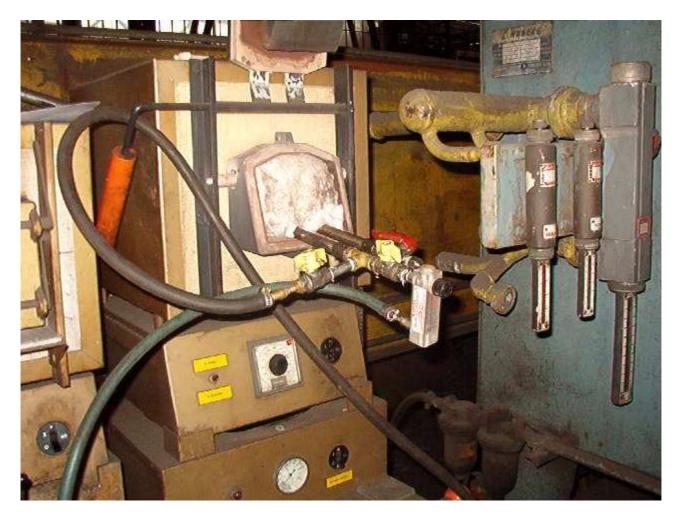


Fig.4 Fornetto di laboratorio attrezzato per le prove di carburazione iperbarica Fig.4 Laboratory furnace with device for hyper baric carburisation

# Conclusioni

I risultati ottenuti confermano la validità del nuovo processo di carburazione iperbarica. Le cause dei difetti presenti nelle carburazioni tradizionali, in forni scaled quench in atmosfera controllata o in forni a vuoto, sono state eliminate e le modifiche da apportare ai progetti impiantistici rendono i forni sicuramente meno costosi sia nella loro costruzione che in fase d'esercizio.

Le innovazioni del nuovo processo possono essere così riassunte:

#### 1) Rispetto ai forni a vuoto

Eliminazione della bassa pressione dei forni a vuoto con conseguente eliminazione delle perdite di vuoto ed eliminazione delle pompe a vuoto, possibilità d'inserire un agitatore di atmosfera nella camera di cementazione che migliora sia l'uniformità del C superficiale che la profondità di carburazione dei pezzi da cementare. Con l'introduzione di trucioli o di spugne di metalli ad alta affinità per l'ossigeno assieme ai pezzi da carburare si ottiene l'eliminazione completa dell'ossidazione intercristallina, che in alcuni casi poteva comparire nei forni a vuoto.

# 2) Rispetto ai forni ad atmosfera controllata

La pressione iperbarica permette nei forni tipo scaled quench di evitare contaminazione dell'atmosfera cementante da parte dell'aria esterna, di risparmiare un flusso continuo di endogas rendendo il forno più simile al forno a vuoto sia per la flessibilità che per l'inquinamento.

L'introduzione nella carica di trucioli di Ti in un'atmosfera stagna permette anche in questo caso di eliminare l'ossidazione intercristallina che nei forni ad atmosfera controllata non era fino ad oggi possibile evitare.

## **Bibliografia**

- 1) Détérioration de la couche superficielle après cémentation basse pression. B. Clausen, F.Hoffmann, P. Mayr (Traitement Thermique n° 355 Mai 2004).
- 2) Influence des réactions gas-solides lors du traitement thermique des métaux a haute température et sous pression réduite.
  - Yves Bienvenu et Karine Vieillevigne (Traitement Thermique n° 362 Avril 2005).
- 3) Comparaison de différents types de refroidissement après traitement thermochimique et influence sur les caractéristiques mécanique et métallurgiques.
  - Fernand Da Costan (Traitement Thermique n° 357 Aout-Sept. 2004).
- 4) Oxidation intercristalline lors de la cémentation gazeuse avec endogas. (Grain boundary oxidation in endothermic gas carburising process)
  - Elio Gianotti, Irene Calliari, Marzia Zanesco, Emilio Ramous, DIMEG Università di Padova/Italia.
- 5) Calcolo del volume di gas necessario per il lavaggio dei forni ad atmosfera controllata. Elio Gianotti (La Metallurgia Italiana n°4 anno 2004).
- 6) Algorithm for carbon diffusion computation in a vacuum furnace. Experimental methods predict carburising times.
  - Elio Gianotti (Heat Treating Progress. November 2002).