

Algoritmo per il calcolo della diffusione del carbonio nella cementazione nei forni a vuoto.

Elio Gianotti Trattamenti Termici Ferioli & Gianotti S.p.A. Rivoli (To).

Riassunto

I tempi di boost e di diffusione nel forno a vuoto sono determinati in base ad osservazioni e prove empiriche e sono quindi basati sulla esperienza acquisita in cicli precedenti. L'unico vantaggio che presenta il forno a vuoto in questo caso è che una volta trovati i tempi ed i flussi per un particolare tipo di carica, li può ripetere con estrema precisione per tutte le infornate seguenti e garantire quindi un'ottima ripetibilità ed affidabilità del prodotto. Esistono a questo scopo tabelle che danno i flussi e i tempi sia di cementazione che di diffusione.

In questo lavoro si vuole definire un algoritmo che possa calcolare per via matematica i tempi teorici necessari in un forno a vuoto per compiere dopo il periodo di boost, la diffusione del C verso l'interno del pezzo fino ad ottenere un tenore superficiale del 0.8%. A tal fine vengono analizzati matematicamente i comportamenti di alcune serie di provini carburati con differenti valori di C superficiale e differenti valori di profondità efficace, sottoposti a cicli di diffusione a temperature crescenti.

Trovato l'algoritmo della diffusione l'articolo termina con una elaborazione puramente teorica di un modello di calcolo per un forno a vuoto dei tempi sia di boost che di diffusione per ottenere cementazioni a profondità efficaci prestabilite con tenori di C superficiale pari a 0.8%.

Introduzione

La cementazione nei forni a vuoto può essere condotta secondo processi chiamati rispettivamente:

- plasma o ionico,
- bassa pressione,
- bassa pressione assistita da plasma.

E' ormai passata da tempo la fase sperimentale ed i processi sono ormai comunemente applicati nell'industria. Esistono ancora dei vincoli di incidenza dei costi, che sono più alti di quelli del processo condotto in gas, a frenare l'espansione, ma per contro il forno a vuoto presenta dei vantaggi ecologici, che sono la causa determinante nell'applicazione di questa tecnologia, soprattutto come impianto posto in linea con le macchine utensili nelle officine meccaniche dove non sarebbe compatibile la presenza dei tradizionali forni di cementazione in gas con spegnimento in olio.

Oltre alle maggiori incidenze dei costi, un'altra remora di tipo tecnologico frena la piena applicazione di questa tecnologia e questa è la impossibilità di regolare il gradiente di carbonio che entra in soluzione nella superficie dell'acciaio. Al contrario tale regolazione è invece facile da realizzare con la cementazione in gas tramite il controllo del potenziale di carbonio dei gas cementanti.

Esistono alcuni metodi, proposti a livello sperimentale, per il controllo del potenziale di C nei processi di cementazione in vuoto; uno di questi, particolarmente interessante ed in fase di avanzata sperimentazione, applica la tecnologia dell'analisi del C sulla superficie del pezzo durante la cementazione tramite un raggio laser che colpisce direttamente la superficie da analizzare.

Al momento attuale però si deve ancora ricorrere al solito sistema della boost-diffusion schematizzato in fig.1.

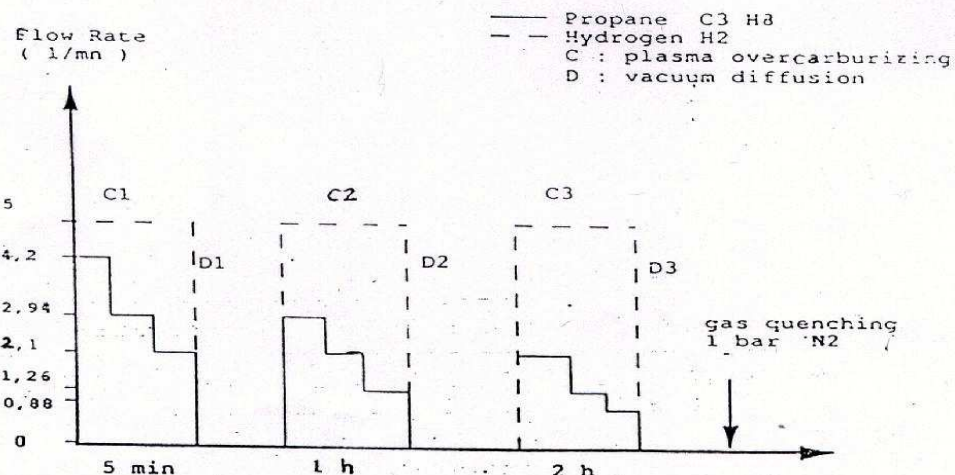


Fig. 1 Case hardening heat treatment. Boost diffusion scheme with propane and hydrogen .

Fig.1 Schema di flusso del propano e dell'idrogeno durante un trattamento di cementazione secondo la tecnica boost-diffusion.

La tecnica della boost-diffusion consiste nel cementare con idrocarburi gassosi dosati in quantità proporzionale alla superficie del materiale da cementare, ma comunque tale da evitare il deposito di fuliggine sui pezzi. Durante questa fase l'austenite dell'acciaio si satura di carbonio e soprattutto nel caso in cui l'acciaio contenga elementi carburogeni, primi fra tutti il cromo, tendono a formarsi carburi che elevano il tenore del carbonio presente nella superficie dei pezzi ben al di sopra della linea di saturazione dell'austenite. La formazione di carburi di Cr piuttosto che di carburi di Fe o di altri elementi è regolata dai valori di energia libera degli equilibri termodinamici delle reazioni di sintesi dei carburi. Nel caso di elementi non carburogeni come il Ni, i valori dell'energia libera della reazione di equilibrio sono positivi e quindi la reazione non può avvenire.

Al termine del periodo di boost inizia la diffusione. Viene eliminato il flusso di idrocarburo gassoso e si crea il vuoto nel forno. La maggiore concentrazione di carbonio dello strato superficiale del pezzo rispetto al cuore origina un fenomeno di diffusione, vincolato dalle leggi ben note del fenomeno, verso il cuore del pezzo. La diffusione fa lentamente decrescere il tenore superficiale del carbonio che tenderà ad uguagliarsi a quello del cuore per spessori del pezzo tendenti a ∞ .

Va notato che nei forni di cementazione a gas il periodo di diffusione è governato da un fenomeno più complesso. Infatti dopo il periodo di boost, condotto generalmente con un potenziale di carbonio vicino alla capacità di saturazione dell'austenite, si abbassa il potenziale di carbonio del gas a valori intorno a 0,8%. In questo caso al fenomeno di diffusione del carbonio verso l'interno del pezzo, che è analogo a quello del forno a vuoto, si aggiunge l'impoverimento della superficie determinato dallo scambio fra il gas e la superficie stessa per cui in questo caso il raggiungimento del tenore ideale di 0,8% C è più veloce e si raggiunge con una profondità di diffusione minore che non nel forno a vuoto.

Boost – diffusion

I tempi di boost e di diffusione nel forno a vuoto sono determinati in base ad osservazioni e prove empiriche e sono quindi basate sulla esperienza acquisita in cicli precedenti. L'unico vantaggio che presenta il forno a vuoto in questo caso è che una volta trovati i tempi ed i flussi per un particolare tipo di carica, li può ripetere con estrema precisione per tutte le infornate seguenti e garantire quindi

un'ottima ripetibilità ed affidabilità del prodotto. Esistono a questo scopo tabelle che danno i flussi e i tempi sia di cementazione che di diffusione.

In fig.1 viene schematizzato un ciclo di cementazione ionica nel quale vengono utilizzati propano ed idrogeno. Secondo la tecnica della boost-diffusion ad un periodo di ipercarburazione segue un periodo di diffusione per dare modo al carbonio che satura l'austenite di diffondere verso l'interno e di diluirsi sulla superficie fino a raggiungere i valori ideali di circa 0,8% di concentrazione.

I litri di propano da introdurre sono variabili in modo esponenziale rispetto al tempo e sono direttamente proporzionali alla superficie dei pezzi da carburare.

La velocità di penetrazione del C ad ogni istante h può essere ottenuta a livello teorico utilizzando varie formule messe a punto da noti metallurgisti, fra queste quelle di Fick e di Harris sono le più utilizzate. A puro titolo di esempio di calcolo verrà utilizzata in questo lavoro la formula di Harris sulla profondità di cementazione, ricavando la derivata, in funzione del tempo, della profondità:

$$P = \frac{803 \sqrt{h}}{10^{3722/T}} ; V = \frac{dp}{dh} = \frac{803.1/2 h^{1/2-1}}{10^{3722/T}} = \frac{401,5}{10^{3722/T} h^{1/2}}$$

h = ore
T = temperatura in Kelvin
p = profondità di cementazione in mm.

Si può notare come in via teorica la velocità di penetrazione e quindi l'assorbimento di carbonio tenda ad ∞ per $h \rightarrow 0$. In realtà la velocità di assorbimento è molto minore perché è vincolata dalla capacità dei gas carburanti di mettere in equilibrio il loro carbonio con la superficie dell'acciaio. Il Wyss ha introdotto a questo proposito un fattore U chiamato 'carbon transfer coefficient' che esprime la velocità di scambio del C fra atmosfera cementante e superficie dell'acciaio da cementare. Nel caso della cementazione ionica tale equilibrio è comunque più veloce che non nelle cementazioni in gas o in bassa pressione perché "catalizzato" dalla scarica in plasma.

La quantità di C₃H₈ teorica da mettere a disposizione per ogni m² di superficie da carburare è evidenziata nel diagramma di fig.2. Il diagramma è stato ottenuto ponendo uguale a 0,9% il gradiente superficiale del C.

In pratica usando questi parametri la conduzione del processo è molto approssimativa perché è difficile calcolare la superficie da arricchire di C e nel caso della cementazione ionica anche le attrezzature di sostegno possono a volte assorbire C contribuendo a complicare il calcolo.

Esistono quindi delle tabelle ricavate empiricamente che danno per ogni superficie e per ogni passo di boost le quantità di C₃H₈ da usare per raggiungere la saturazione in C dell'austenite .

Diffusione

Se la conduzione della fase boost è vincolata dalla superficie totale dei pezzi da carburare e quindi difficile da calcolare usando algoritmi che sono vincolati a tale parametro, diversa è la situazione nel caso del calcolo del tempo di diffusione dopo la fase boost.

Il tempo da lasciare trascorrere affinché il gradiente di C passi dalla concentrazione di saturazione dell'austenite ad un tenore di circa 0,8% è vincolato da parametri conosciuti o calcolabili per via teorica. La velocità di abbassamento del tenore di C è infatti vincolata da:

- Velocità di diffusione del C nell'austenite.
- Profondità di cementazione.
- Temperatura.
- Spessore del pezzo.
- Gradiente del C fra cuore e superficie del pezzo.
- Per facilitare i calcoli alcuni di questi parametri richiesti verranno considerati predefiniti attestandoli su dei valori che la pratica può considerare reali e invariabili. Quindi si presuppone che lo spessore del pezzo da carburare sia sempre almeno dieci volte maggiore della profondità di cementazione richiesta. Il tenore del C dell'acciaio da cementare sia intorno allo 0.16% ed il valore del C da raggiungere in superficie a cementazione ultimata sia 0.8%.

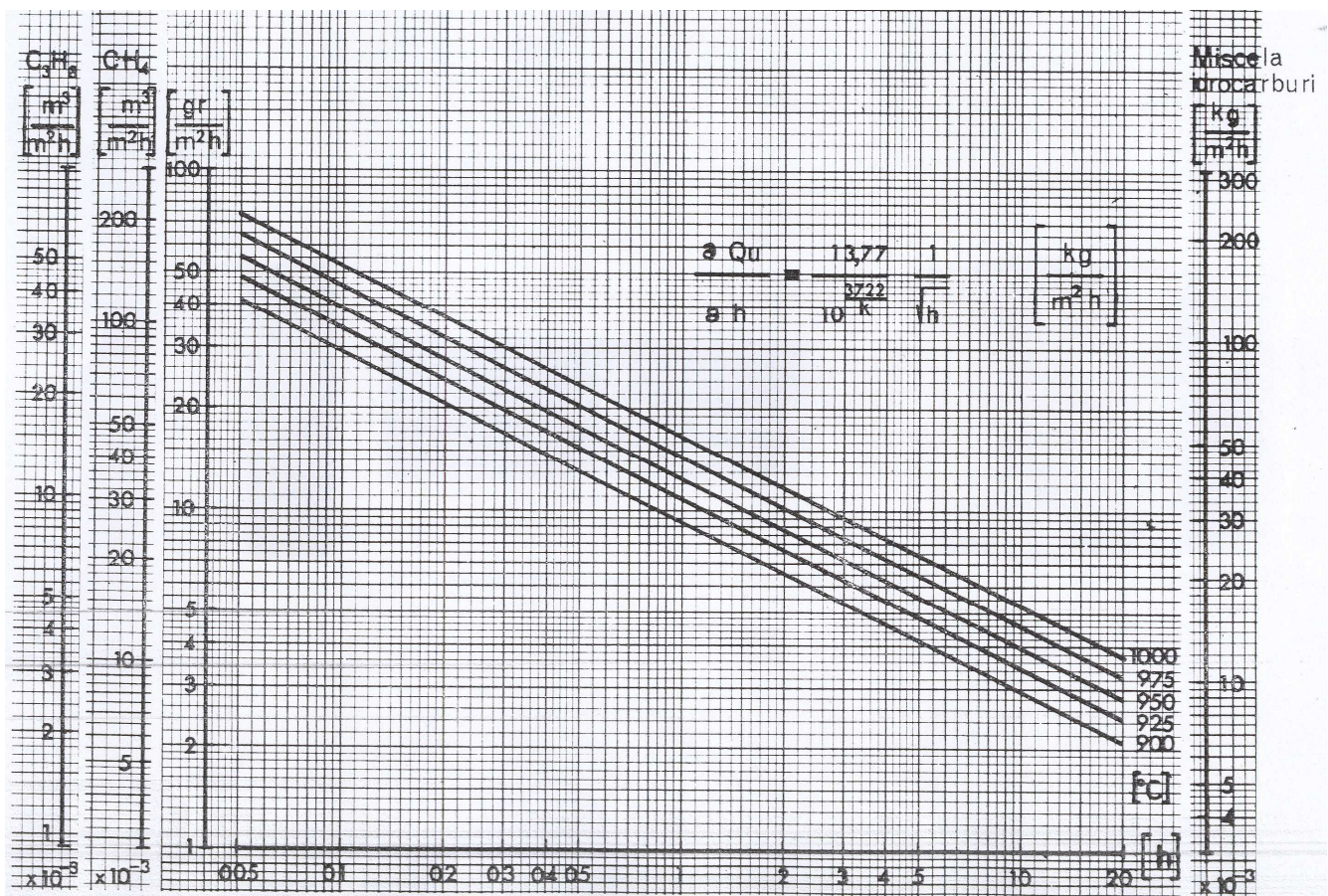


Fig.2. Velocità di assorbimento del C in funzione della temperatura

Parte sperimentale

Per condurre i vari tipi di prove sono stati utilizzati provini ϕ 20 mm e spessore 10 mm in acciaio 16CrNi5, cementati a varie profondità e con tenori di C superficiale variabili, ottenuti utilizzando un forno di cementazione con gas endotermico.

Tali provini sono stati suddivisi in lotti controllati ed introdotti in un forno a vuoto, con vasca di olio incorporata, a circa $1 \cdot 10^{-1}$ mbar e tenuti per tre ore in temperatura; dopo di che sono stati temprati in olio. La pressione parziale di $1 \cdot 10^{-1}$ mbar è stata scelta perché è la pressione di vuoto di un normale forno industriale da cementazione ionica.

A ciclo ultimato per ogni provino sono stati controllati i nuovi valori del C superficiale e della profondità efficace di cementazione.

Sono state condotte tre tipi di prove sui singoli lotti di provini:

1° lotto, controllo dell'influenza del tenore di carbonio superficiale; ciclo di diffusione a una temperatura $1070^{\circ}\text{C} \times 3$ h, profondità di cementazione 1.5 mm e tenore superficiale di C variabile da 0.69 a 1%.

2° lotto, controllo dell'influenza della profondità di cementazione; ciclo di diffusione a una temperatura di $1070^{\circ}\text{C} \times 3$ h su provini con C superficiale uniforme (1%) e profondità di cementazione variabile da 0.6 a 1.5 mm.

3° lotto, controllo dell'influenza della temperatura; ciclo di diffusione su provini con profondità di cementazione 1.5 mm, tenore superficiale di C 0.95 %, permanenza $\times 3$ h alle temperature di $1070^{\circ}\text{C} - 950^{\circ}\text{C} - 870^{\circ}\text{C}$.

Esame dei risultati

I risultati ottenuti sono stati ordinati nelle tabelle che si richiamano ai lotti e sono stati tracciati i relativi diagrammi di comportamento dei vari parametri analizzati.

In alcune tabelle i valori sperimentali sono stati completati con dei valori limite che non sono stati sperimentati ma i cui valori ricavati per induzione servono a chiarire meglio il comportamento dei parametri in esame.

Vedi tabelle 1 - 2 - 3 e relativi diagrammi.

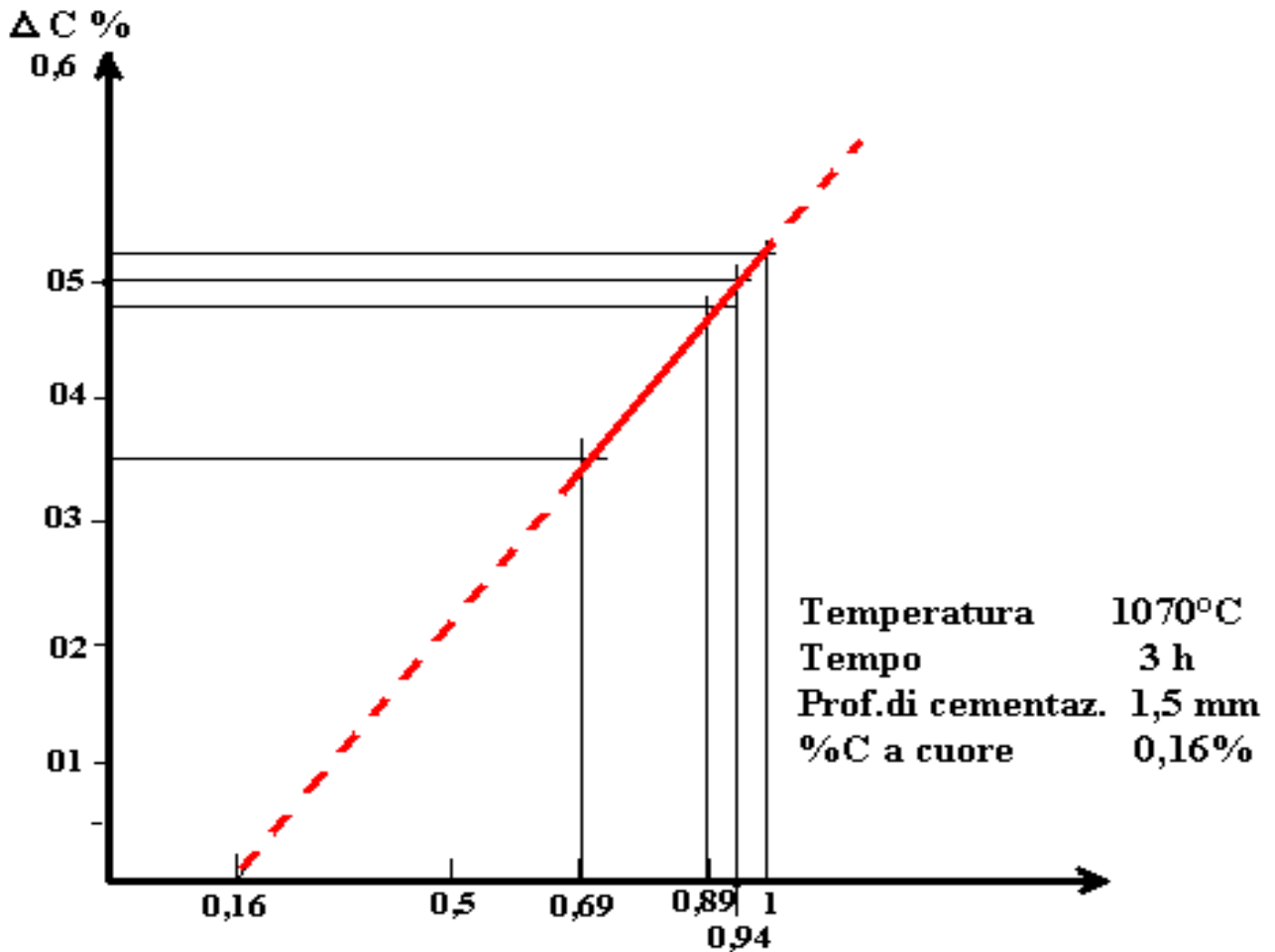


Diagramma 1 - 1° lotto . Influenza del tenore di C superficiale sul gradiente di variazione.

Tenore superf. di C %	Prof.di cementaz.(mm)	Tempo ore	Temperatura °C	Valori finali % C in superficie	Δ C%
0,16	1,5	3	1070°	0,16	0
0,69	1,5	3	1070°	0,35	0,34
0,89	1,5	3	1070°	0,42	0,47
0,94	1,5	3	1070°	0,44	0,50
1,0	1,5	3	1070°	0,47	0,53

Tabella 1 – 1° lotto - Variazioni di C superficiale su provini con profondità di cementazione 1,5 mm e tenori di C superficiale indicati. I provini sono stati tenuti 3 h a 1070° in forno a vuoto. Il valore corrispondente a 0,16%C è induttivo e puramente teorico.

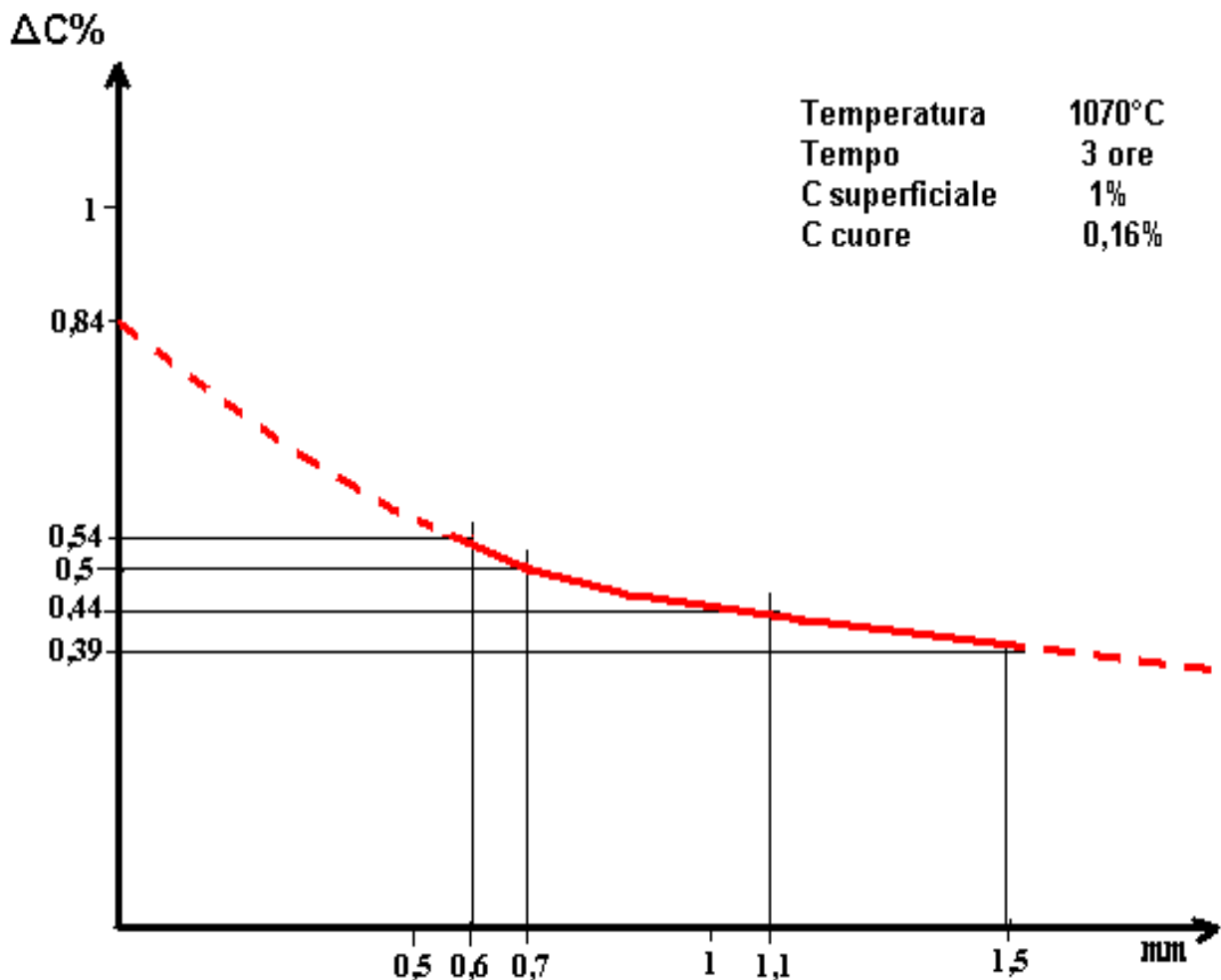


Diagramma 2 - (2° lotto) Influenza di C superficiale sui provini con C superficiale 1% e profondità di cementazione indicate, tenuti 3 ore a 1070° in vuoto

Prof. cementaz. mm.	Valori iniziali %C In superficie	Tempo ore	Valori finali % C superficie	Δ C%
0	1	3	0,16	0,84
0,6	1	3	0,46	0,54
0,7	1	3	0,50	0,50
1,1	1	3	0,56	0,44
1,5	1	3	0,61	0,39
∞	1	3	1	0

Tabella 2 (2° lotto) – Variazioni di C superficiale sui provini con C superficiale 1% e profondità di cementazione indicate, tenuti 3 ore a 1070° in vuoto.

I valori indicati alle profondità 0 e ∞ sono induttivi e puramente teorici.

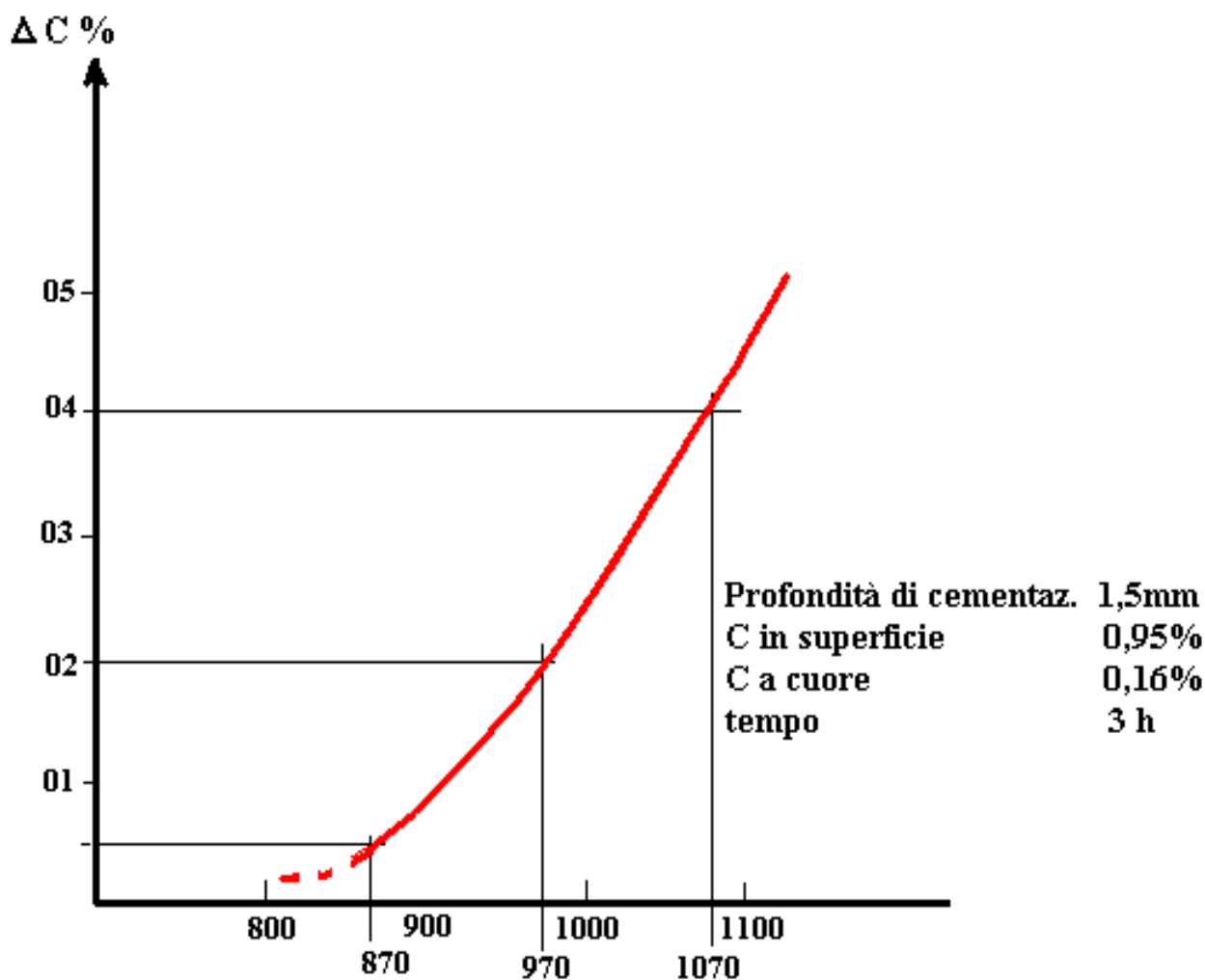


Diagramma 3 - (3° lotto) Influenza della temperatura sulla diminuzione del tenore superficiale del C.

Temperatura °C	Tenore sup. di C%	Profondità di Cementaz. mm	Tempo ore	Valori finali % C In superficie	Δ C%
870	0,95	1,5	3	0,90	0,05
970	0,95	1,5	3	0,75	0,20
1070	0,95	1,5	3	0,55	0,40
∞	0,95	1,5	3	0,16	0,79

Tabella 3 (3°lotto) – Variazioni di C superficiale su provini con C superficiale 0,95% tenuti per 3 h in un forno a vuoto alle temperature indicate.

Calcolo del tempo di diffusione

I tempi necessari per abbassare il tenore di C superficiale, dopo la fase di boost, fino a 0.80% si è visto che sono vincolati a:

- Concentrazione superficiale del C.
- Profondità della carburazione.
- Temperatura alla quale si opera.

Le espressioni analitiche degli andamenti di questi tre parametri, evidenziati nei diagrammi 1, 2, 3, possono essere le seguenti:

- 1) Tempo t_1 per portare il C dal livello del boost a 0.8%, calcolato alla temperatura di 1070°C utilizzando l'andamento dei valori della tab.1:

$$t_1 = K (\%C - 0,8) / \%C$$

$$t_1 = \text{ore}$$

$$K = 5,2$$

C = concentrazione superficiale del C dopo la fase di boost.

- 2) Tempo per portare il C a 0.8% in funzione della profondità di cementazione. Tenendo conto che t_1 è stata calcolata partendo da parametri ottenuti con profondità di cementazione $p = 1.5$ mm t_2 non sarà più un valore assoluto ma un valore relativo e dovrà essere pari a 1 con profondità di cementazione 1.5 mm

$$t_2 = 1.4^{(p-1.5)}$$

p = profondità di cementazione in mm dopo il boost.

- 3) Tempo per abbassare il C a 0.8% in funzione della temperatura. Analogamente come per t_2 questo parametro sarà adimensionale e tenendo conto che t_1 e t_2 sono stati ricavati alla temperatura di 1070°C, t_3 dovrà essere uguale a 1 per la temperatura di 1070°C.

In questo caso si può utilizzare l'equazione di Arrhenius:

$$t_3 = \frac{1}{a} e^{(Q/1.987 \cdot T)}$$

T = temperatura in Kelvin

Q = energia di attivazione. Per il ferro γ è 34'500 cal /mole

e = base dei logaritmi naturali

1.987 = costante dei gas cal / mole \times K

Adattandola al nostro calcolo si avrà:

$$t_3 = \frac{1}{411850} e^{(34500 / 1.987 \cdot T)}$$

Si può quindi scrivere che per abbassare il C superficiale a 0,8%, il tempo di diffusione t_d , in funzione della concentrazione superficiale del C, della profondità di cementazione e della temperatura a cui si opera, è dato dall'equazione:

$$1) \quad t_d = \left[\frac{K (\%C - 0.8)}{\%C} \right] \left[4^{(p-1.5)} \right] \left[\frac{1}{411850} e^{(34500 / 1.987 T)} \right]$$

Esempio: Calcolo del tempo necessario per abbassare il C superficiale a 0.8% su di un provino cementato a 1050°C (1323 K) con C superficiale pari a 1.7% (corrispondente al valore di saturazione dell'austenite a quella temperatura) e profondità efficace di cementazione pari a 1.4 mm.

$$t_d = \left[\frac{5.2 (1.7 - 0.8)}{1.7} \right] \left[4^{(1.4-1.5)} \right] \left[\frac{1}{411850} e^{(34500 / 1.987 \cdot 1323)} \right] = 3.23 \text{ ore}$$

Ulteriori elaborazioni teoriche sui tempi di boost-diffusion in forni a vuoto

Con l'equazione 1) si è arrivati a definire i tempi di diffusione del C in un forno a vuoto in funzione della concentrazione superficiale del C dopo il boost, della profondità efficace e della temperatura a cui si opera.

A puro titolo di elaborazione teorica, adottando una formula di calcolo dei valori di profondità efficace di cementazione in funzione del tempo è possibile calcolare un ciclo con tempi di boost-diffusion teorici, che permette di ottenere una profondità desiderata di cementazione con un C finale in superficie di 0.8% anche nel forno a vuoto.

Ponendo un tempo totale t_t di cementazione, composto da un tempo di boost t_b al quale aggiungere un tempo di diffusione t_d si può scrivere:

$$2) \quad t_t = t_b + t_d \quad \text{da cui} \quad t_b = t_t - t_d \quad \text{oppure} \quad t_d = t_t - t_b$$

Per risolvere l'equazione e giungere a determinare i tempi di boost e di diffusione occorre arrivare ad avere una sola incognita.

Si dovrà quindi calcolare il t_t in funzione della temperatura usando la formula di Harris, mentre conoscendo i valori finali dello strato cementato che si ottengono al termine del tempo di boost t_b , quali % del C superficiale, profondità di cementazione, è possibile calcolare, alla temperatura di lavoro, il tempo di diffusione t_d per ottenere C superficiale pari a 0.8% in funzione di t_b .

L'equazione 2) diventerà così risolvibile.

Tempo totale di cementazione

La formula di Harris può essere utilizzata in senso inverso:

$$3) \quad t_t = \frac{p^2 (10^{3722/T})^2}{803^2} = \frac{p^2 (10^{7444/T})}{803^2}$$

T = temperatura in Kelvin

p = profondità di cementazione in mm.

t = tempo in ore

Tempo di boost

Il valore di saturazione in C dell'austenite dopo il periodo di boost, può essere calcolato in funzione della temperatura T in gradi Kelvin usando la formula parametrica:

$$4) \quad \%C_{sat} = -0.70597 + 7.21 \cdot 10^{-4}T + 6.13 \cdot 10^{-7}T^2 + 1.67 \cdot 10^{-10}T^3$$

mentre la profondità di cementazione p, dopo il boost può essere calcolata con la formula di Harris:

$$p = \frac{803 \sqrt{t_b}}{10^{3722/T}}$$

T = temperatura in Kelvin

p = profondità di cementazione in mm.

t = tempo in ore.

Sostituendo questi valori nell'equazione 1) si arriva ad esprimere t_d in funzione di t_b .

Sostituendo nell'equazione 2) ai termini t_i e t_d le espressioni ricavate nelle equazioni 1) e 3) si ottiene un'equazione con un'unica incognita t_b .

Programmando un computer è possibile calcolare per approssimazione i valori dei tempi necessari sia per il ciclo totale di cementazione, che per i singoli tempi di boost e diffusione necessari per terminare il processo con un tenore superficiale di C pari a 0.80% e la profondità di carburazione richiesta.

Conclusioni

Il processo di cementazione in forni a vuoto comporta un arricchimento della superficie dell'acciaio da carburare fino ai livelli di saturazione dell'austenite. Dopo tale fase è necessario quindi un periodo di diffusione del C verso l'interno dell'acciaio al fine di abbassarne il livello superficiale a tenori di circa 0.8%.

I tempi di boost-diffusion sono stati fino ad oggi ottenuti sperimentalmente e riportati su tabelle che vengono utilizzate manualmente dagli operatori per impostare sul computer del forno a vuoto il programma di cementazione.

Con questo lavoro si è voluto impostare matematicamente il calcolo dei tempi in base ai valori di profondità e temperatura impostati col processo, lasciando al computer di bordo il compito di calcolarsi i tempi di permanenza nelle due fasi di boost e diffusione.

L'algoritmo della diffusione è stato ottenuto scomponendo e analizzando matematicamente i valori sperimentali ottenuti esaminando il comportamento della diffusione del C verso l'interno dell'acciaio in base a tre parametri fondamentali:

Concentrazione del C alla superficie.

Profondità di cementazione.

Temperatura.

I tempi del boost sono stati invece ricavati adottando formule tratte dalla letteratura metallurgica ed adattandole alle necessità di calcolo.

Gli algoritmi ricavati sono complessi ma non tali da creare problemi alle enormi capacità di calcolo dei normali computer che la moderna tecnologia mette oggi a disposizione.

References

1. "Hydrocarbon Effect in the Carburizing Process with Endogas," Italo Montevercchi, IV Heat Treatment National Congress, Italy, 1969.
2. "Arrhenius' Rate Equation," David C Van Aken, *Industrial Heating*, June 1999.
2. Plasma Carburizing. Theory, Industrial Benefits and Practices," M.H. Jacobs, T.J. Law, and F. Ribet . *Surface Engineering*, Vol. 1 No. 2, 1985.
4. Aufkohlungswirkung von Gasgemischen im System $H_2 / CH_4 / H_2O - CO / CO_2 - N_2$.
F. Neumann und U. Wyss. *Harterei – Techn.Mitt.* 25 (1970) Heft 4 .