

CONTROLLO “IN SITU” CON SONDA LAMBDA DEL POTENZIALE DI CARBONIO IN UN FORNO A POZZO DA CEMENTAZIONE IN ATMOSFERA CONTROLLATA

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

Introduzione

Sono ben note le difficoltà di controllo del potenziale di carbonio durante le fasi di cementazione nei forni a pozzo. La sonda ad ossigeno tradizionale che ha egregiamente risolto il problema nei forni di cementazione a lotti, o, con qualche difficoltà in più, nei forni continui, trova difficile applicazione nei forni a pozzo per una serie di motivi piuttosto banali ma difficilmente superabili. In un forno a pozzo la sonda può solo essere installata nel coperchio ed in questo caso, durante le fasi di apertura del coperchio per l'operazione di tempra, lo shock termico porta rapidamente alla rottura della ceramica di ossido di zirconio della sonda. Per ovviare all'inconveniente qualche costruttore invia il gas di cementazione in uscita dal forno in una seconda camera tenuta alla stessa temperatura del forno nella quale è introdotta la sonda ad ossigeno; anche questa variante non è priva di inconvenienti legati soprattutto alla difficoltà di convogliare il gas in uscita dal forno con raccordi difficili da connettere per le alte temperature in gioco.

Gli analizzatori di gas a raggi infrarossi presentano inconvenienti ancora più gravi, quali la necessità di taratura frequente, l'inceppamento o l'ostruzione delle elettrovalvole e dei tubi, la rottura della pompa di aspirazione, l'inquinamento della camera di analisi per cui, non a caso, sono stati quasi tutti soppiantati, dove possibile, dalle sonde ad ossigeno.

In questo lavoro è stata presa in considerazione la possibilità di utilizzare una sonda Lambda, da sistemare sul coperchio del forno a pozzo, collegata direttamente alla camera di cementazione senza il tramite di pompe di aspirazione e mandata del gas da analizzare, al fine di eliminare qualsiasi possibilità di rottura od ostruzione dell'apparecchiatura di analisi e portarne l'affidabilità a livelli anche superiori a quelli della classica sonda ad ossigeno applicata ai forni a lotti. Uno dei grossi vantaggi della sonda Lambda rispetto a quella classica è costituito dal fatto che lavora ad una temperatura di 600°C ed ha quindi una durata ed affidabilità ben superiore.

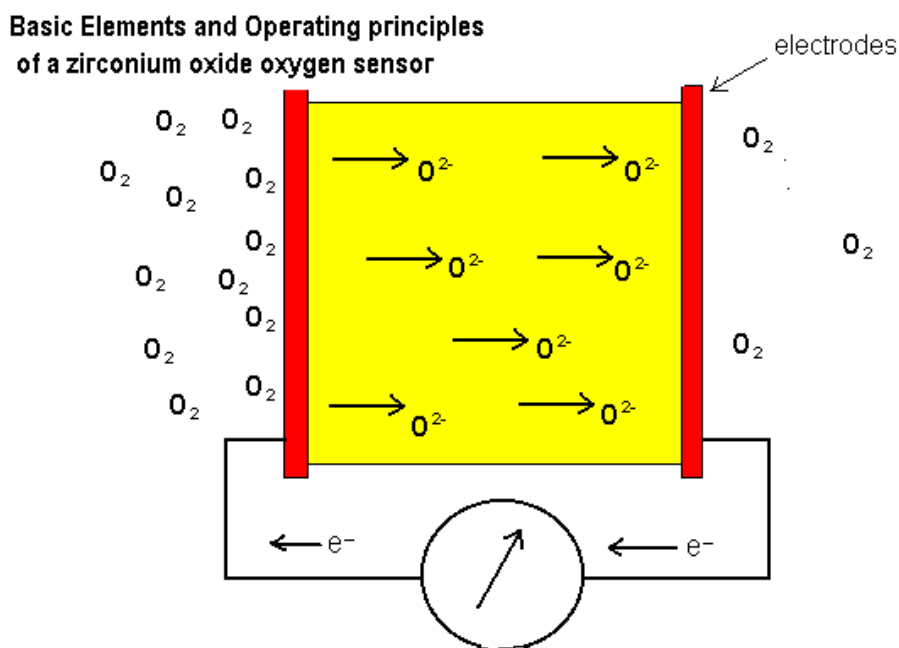


Fig. 1 Schema di sonda ad ossigeno

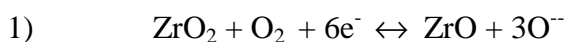
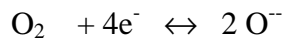
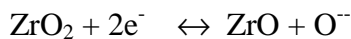
Sonda Lambda

La sonda Lambda è una evoluzione miniaturizzata della classica sonda ad ossigeno, prodotta in grandi serie per essere utilizzata non solo negli impianti di combustione ma anche nelle marmitte catalitiche delle automobili per l'ottimizzazione della combustione dei carburanti.

La produzione in grandi quantità ha reso più affidabile il prodotto e nello stesso tempo ne ha ridotto i costi. Il principio di funzionamento corrisponde a quella di una cella o pila galvanica il cui elettrolita è solido ed è costituito da una ceramica porosa di ossido di zirconio drogato con aggiunte di ossidi di Mg, Ca, Y (MgO CaO Y_2O_3) in grado di condurre ioni ossigeno al suo interno (vedi Fig.1).

Se la ceramica di ZrO_2 separa due gas aventi concentrazione diversa di O_2 al suo interno si avrà migrazione di ioni O^- nella direzione del lato a minor concentrazione di ossigeno; tale comportamento genera una differenza di potenziale fra le due pareti della ceramica che viene rilevato con due elettrodi di Pt e misurato.

Da un punto di vista elettrochimico l'equilibrio della pila ad elettrolito solido si può rappresentare con le equazioni elementari:



$$K_t = \frac{(\text{ZrO})(\text{O}^-)^3}{(\text{ZrO}_2)(\text{O}_2)(e^-)^6}$$

Analizzando la reazione secondo la legge dell'azione di massa diventa facile notare come un aumento della concentrazione dell' O_2 determina una diminuzione del numero di elettroni e viceversa, per cui la misura della d.d.p. può essere messa in relazione alla differenza della pressione parziale dell' O_2 ai due lati dell'elettrolita.

La differenza di potenziale misurata in mV, nel caso della sonda classica è calcolabile mediante la formula di Nernst che adattata al caso della sonda diventa:

$$2) \text{ mV} = 0.0496 \cdot T \cdot \log_{10} \frac{p(\text{O}_2) \text{ gas di riferimento}}{p(\text{O}_2) \text{ gas da analizzare}}$$

T= temperatura assoluta in K

0.0496 = costante riferita alla composizione della ceramica in ZrO_2

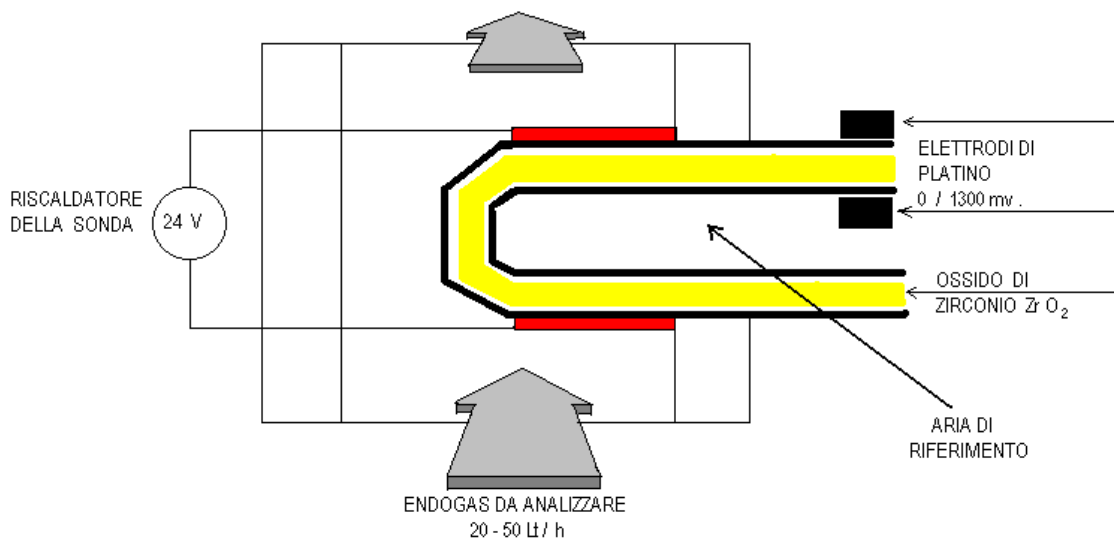


FIG.2 SCHEMA DI SONDA LAMBDA

La temperatura di misura della sonda non può scendere al disotto dei 600°C perché a temperature inferiori la conduttività degli ioni O^- diminuisce drasticamente, mentre non può salire oltre 1200 o 1400°C (a seconda della ceramica) perché lo ZrO_2 subisce una trasformazione di fase. Nel caso della sonda Lambda la temperatura di esercizio è 600°C e quindi rispetto a quella tradizionale ha una durata ed una affidabilità superiori. Per contro a temperatura più bassa diminuisce la potenza del segnale elettrico ed è quindi necessario aggiungere al segnale di uscita della sonda un amplificatore od aumentare l'impedenza degli strumenti di lettura.

Se come gas di riferimento si usa l'aria che ha un tenore di O_2 costante, si possono creare delle tabelle di riferimento universali nelle quali i valori in mV hanno una corrispondenza biunivoca con i tenori di O_2 nei gas esaminati o come è più corretto dire con le pressioni parziali dell' O_2 (vedi fig.3). Vale la pena notare come la sonda ad ossigeno rivela variazioni di concentrazione di O_2 fino a valori di circa 1200 mV. Utilizzando l'equazione 2), si può calcolare quale può essere la pressione parziale dell' O_2 in un atmosfera di un forno da cementazione a 900°C quando il segnale è 1200 mV:

$$1200 \text{ mV} = 0.0496 \cdot 1173 \cdot \log 0.209 / X$$

dalla quale si ricava:

$$\log X = \log 0.209 - \frac{1200}{0.0496 \cdot 1173} = -21.305 ; \text{ da cui } x = 10^{-21.305}$$

Dalla pressione parziale si può arrivare a calcolare la quantità di molecole di O_2 presenti nell'atmosfera del forno utilizzando il numero di Avogadro ($N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ in 22.4 litri)

$$\frac{N_A}{22.4} \cdot X \cdot \frac{273}{1173} \quad \text{da cui } X = 3.1 \text{ molecole per litro.}$$

Se si pensa che nel vuoto interplanetario il numero di molecole che si trova in un pari volume è circa 300000, si può valutare la straordinaria sensibilità della sonda.

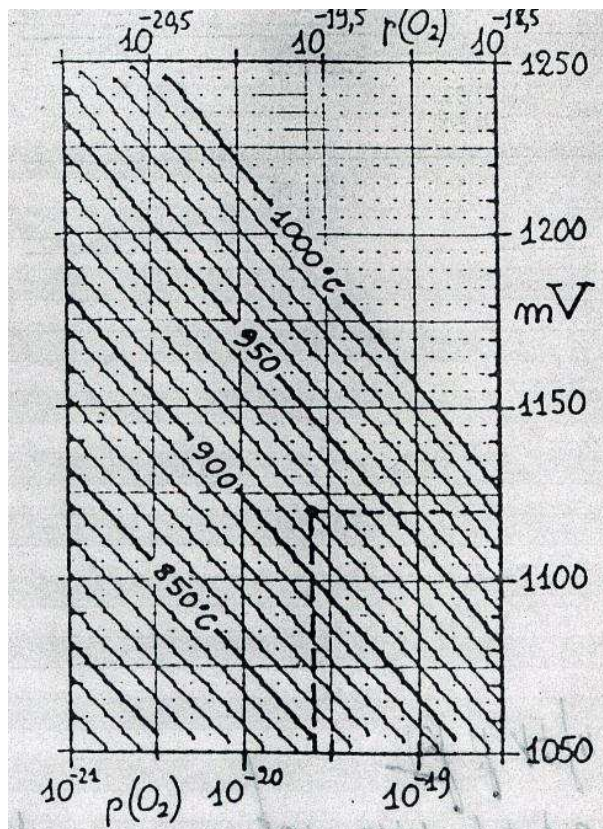
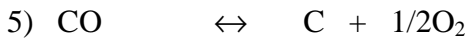
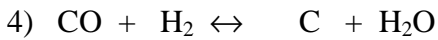
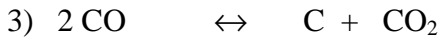


Fig.3 Correlazione fra $p(O_2)$ – temperatura – mV nella sonda ad ossigeno.

Relazione fra la pressione parziale dell'O₂ ed il potenziale di C

Nel caso della cementazione in atmosfera controllata, con uso di endogas, gli equilibri che si possono prendere in considerazione si possono ricondurre a tre fondamentali:



Il primo equilibrio prende in considerazione il CO e la CO₂ per cui verrà utilizzato quando si possiede un analizzatore a raggi infrarossi.

Il secondo presuppone sempre l'utilizzo di un analizzatore a infrarossi per il CO e di un analizzatore in continuo del punto di rugiada.

Il terzo verrà utilizzato quando si possiede la sonda ad ossigeno. In questo caso non è necessario l'analizzatore a raggi infrarossi per il CO, in quanto è sufficiente controllare con un'altra sonda ad ossigeno la conduzione del generatore di endogas; in questo modo si è sicuri che la concentrazione del CO è costante e come tale verrà trattata nel calcolo dell'equilibrio della reazione cementante.

Anche nel controllo del generatore la sonda Lambda ha già sostituito la sonda tradizionale con risultati lusinghieri. In questo caso non è neppure necessario avere un regolatore con un programma di calcolo al suo interno, è sufficiente un pirometro in grado di leggere i mV della sonda con una regolazione a banda proporzionale per regolare la miscela aria-metano che entra nel generatore al fine di mantenere costante l'O₂ e quindi il CO in uscita dal generatore. La regolazione classica del generatore di endogas è intorno ai 32°F di punto di rugiada che corrisponde, a 925°C, ad un potenziale di C di circa 0.55%.

Per ottenere lo stesso risultato con la sonda Lambda occorre impostare la regolazione a ca.1140 mV.

Se si prende in considerazione la reazione 5) le condizioni di equilibrio delle pressioni parziali dei componenti il gas di cementazione affinché possa cedere il C alla superficie di acciaio sono date dalla equazione dell'equilibrio di massa:

$$K = \frac{p^{1/2}(\text{O}_2)}{p(\text{CO})} \quad \text{oppure} \quad 1/K = \frac{p(\text{CO})}{p^{1/2}(\text{O}_2)} \quad \text{dove:}$$

- K è una costante calcolabile, per ogni temperatura, con un algoritmo che tiene conto dell'energia libera (ΔG) della reazione

- p(CO) è la pressione parziale del CO nel gas cementante (nel caso dell'endogas ricavato da metano è 0.2).

- p^{1/2}(O₂) è la radice quadrata della pressione parziale dell'O₂ nel gas cementante. Tale pressione è estremamente bassa, dell'ordine di circa 10⁻¹⁹ bar.

Il valore di K alla temperatura di 920°C è di circa 6 · 10⁻¹⁰, per cui la pressione di O₂ in equilibrio a tale temperatura è di circa 1.4 · 10⁻²⁰ bar. Se si regola, con l'ausilio della sonda a ossigeno e opportune aggiunte di CH₄ nell'atmosfera del forno, la pressione parziale dell'ossigeno a tale valore vuol dire che l'atmosfera potrà depositare atomi di carbonio.

Se la superficie dell'acciaio da cementare assorbe tale C, allora per rispettare il valore della costante K l'equilibrio si sposterà verso la formazione di altro C fino ad arrivare alla saturazione dell'austenite della superficie dell'acciaio da cementare.

Per evitare di arrivare alla saturazione dell'austenite e regolare invece l'equilibrio affinché il C si depositi in percentuali controllate si introduce un fattore di correzione della costante K denominato Coefficiente di attività α che è ricavato sperimentalmente, oppure utilizzando alcuni algoritmi ricavati dalle osservazioni sperimentali, che sposta i tenori di p(O₂) verso valori più alti.

Volendo quindi regolare il potenziale di C di un'atmosfera cementante avendo a disposizione una sonda a O₂ ed uno strumento regolatore in grado di calcolare le condizioni di equilibrio K dell'atmosfera, quando su detto strumento si imposta la percentuale di C che si vuole ottenere in realtà si imposta il valore del coefficiente di attività α relativo a tale potenziale di carbonio.

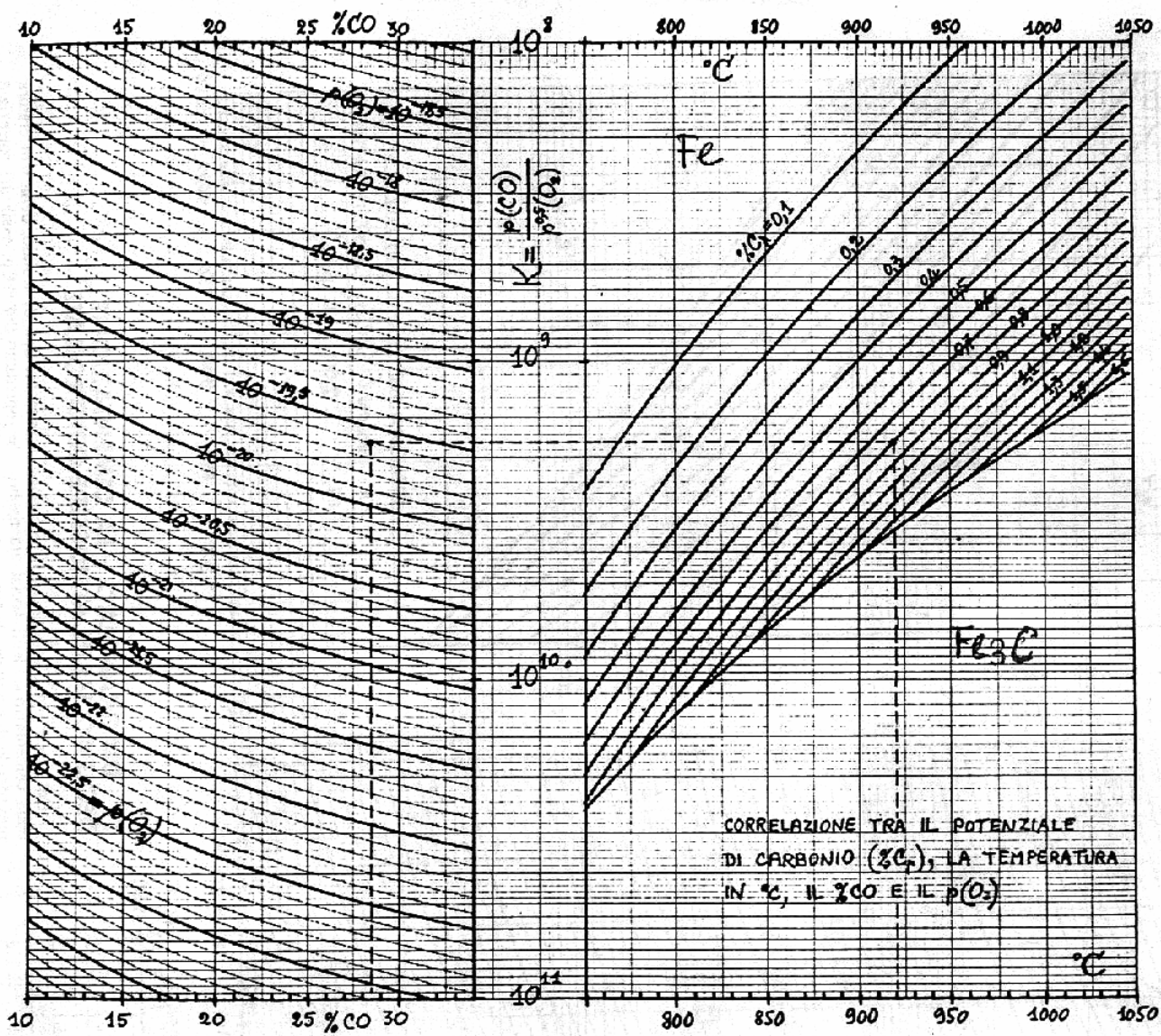


Fig.4 Correlazione tra il potenziale di C, la temperatura in °C, il CO e la $p(O_2)$.

La sonda ad ossigeno trasmette i segnali in mV e sarà lo strumento regolatore che prima di introdurre tale valore nell'equazione di equilibrio

$$K = \frac{1/a \cdot p^{0.5}(\text{O}_2)}{p(\text{CO})} \quad \text{lo trasformerà da mV in } p(\text{O}_2) \text{ usando l'equazione 2)}$$

Il diagramma di fig.4 illustra le corrispondenze fra temperature, % di CO, $p(\text{O}_2)$ e tenore di C delle atmosfere cementanti.

Parte sperimentale

Per applicare la sonda Lambda al controllo del potenziale di C di un forno a pozzo si sono dovuti risolvere due ordini di difficoltà.

- Trovare una collocazione della sonda che permettesse di analizzare i gas del forno senza doverli trasportare al di fuori della storta e quindi con i problemi già elencati nell'introduzione.
- Trovare una nuova equazione, al posto della 1) già adottata per le sonde tradizionali, che metta in relazione la pressione parziale dell' O_2 con i mV che eroga la nuova sonda Lambda.

Dopo vari tentativi la prima difficoltà è stata risolta applicando la sonda sul coperchio del forno come indicato nella fig.5. La pressione di circa 50 mm c.a. del gas cementante all'interno del forno è sufficiente per avere un flusso tale da rendere attendibile la risposta della sonda, come è stato verificato con decine di prove in differenti condizioni di esercizio.

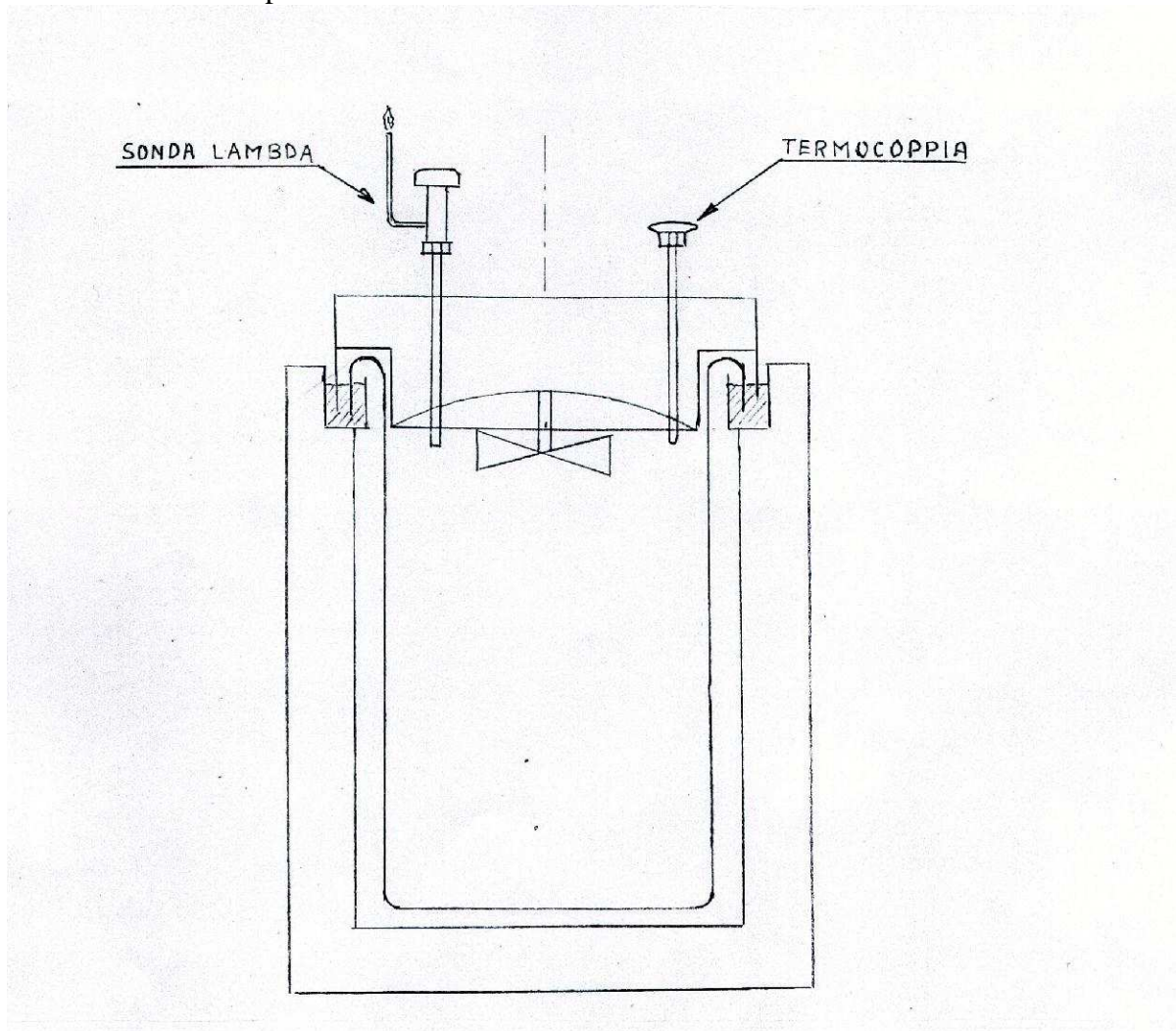


Fig.5 Forno a pozzo con applicazione della sonda lambda.

Non è invece attendibile la lettura se la sonda è applicata sul canale di uscita dei gas dal forno, anche se tenuto in pressione, perché la vicinanza dello sfiato e relativa combustione dei gas inquinano l'analisi dell'O₂ ed i risultati sono incostanti.

A questo riguardo si deve ricordare che le quantità di O₂ da analizzare sono veramente infinitesime. Per il secondo problema si sono dovute fare un centinaio di prove a temperatura e potenziali di C differenti verificando ogni volta la corrispondenza fra i mV registrati ed il valore del C riscontrato sulla superficie dell'acciaio. Le prove sono state condotte direttamente in un forno industriale per cui l'attendibilità dei dati ha sicuramente un ottimo grado di certezza, dalla media statistica dei valori rilevati si è potuto risalire con buona attendibilità al nuovo algoritmo che mette in relazione l'uscita in mV della sonda Lambda con la differenza di pressione parziale fra il gas di riferimento ed il gas da analizzare

$$5) \text{ mV} = 0.0507 \cdot T \cdot \lg_{10} \frac{p(\text{O}_2) \text{ aria di rif.}}{p(\text{O}_2) \text{ endogas}}$$

Con la nuova equazione si è potuto fare una tabella di corrispondenza fra mV – temperatura e % C in equilibrio con la superficie dell'acciaio che viene riportata in fig.6.

La nuova equazione può inoltre essere sostituita nel sistema di calcolo automatico dei regolatori del tenore di C già esistenti a bordo dei forni per la sonda classica, perché permette di trasformare il segnale in mV della sonda Lambda in pressione parziale p(O₂) dell'endogas, senza bisogno di ulteriori modifiche.

Bibliografia

Montevecchi Italo. Diagrammi per i trattamenti termici dei metalli. 'La Metallurgia Italiana' 1992.
Barin e Knacke. Thermochemical properties of inorganic substance. Springer Verlag. Berlin 1973.

SONDA AD OSSIGENO LAMBDA - FORNO A POZZO

Millivolt al regolatore – registratore. Valori per endogas ricavato dal metano (20% CO).

%C	800°C	825°C	850°C	875°C	900°C	925°C	950°C	975°C	1000°C
0.20	1048	1053	1058	1063	1068	1073	1077	1082	1087
0.25	1060	1066	1071	1076	1081	1086	1091	1096	1101
0.30	1070	1076	1081	1086	1092	1097	1102	1107	1113
0.35	1079	1084	1090	1095	1101	1106	1112	1117	1123
0.40	1086	1092	1098	1103	1109	1115	1120	1126	1131
0.45	1093	1099	1105	1110	1116	1122	1128	1133	1139
0.50	1099	1105	1111	1117	1123	1129	1135	1140	1146
0.55	1105	1111	1117	1123	1129	1135	1141	1147	1153
0.60	1110	1116	1122	1128	1135	1141	1147	1153	1159
0.65	1115	1121	1127	1134	1140	1146	1152	1158	1165
0.70	1119	1126	1132	1138	1145	1151	1157	1164	1170
0.75	1124	1130	1137	1143	1149	1156	1162	1169	1175
0.80	1128	1134	1141	1147	1154	1160	1167	1173	1180
0.85	1132	1138	1145	1152	1158	1165	1171	1178	1184
0.90	1135	1142	1149	1156	1162	1169	1175	1182	1189
0.95	1139	1146	1153	1159	1166	1173	1180	1186	1193
1.00	1142	1149	1156	1163	1170	1177	1184	1190	1197
1.05	1146	1153	1160	1167	1174	1180	1187	1194	1201
1.10	1149	1156	1163	1170	1177	1184	1191	1198	1205
1.15	1152	1159	1166	1174	1181	1188	1195	1202	1209
1.20	1155	1163	1170	1177	1184	1191	1198	1205	1212
1.25	-----	-----	1173	1180	1187	1194	1202	1209	1216
1.30	-----	-----	1176	1183	1191	1198	1205	1212	1219
1.35	-----	-----	1179	1186	1194	1201	1208	1215	1223
1.40	-----	-----	1182	1189	1197	1204	1211	1219	1226
1.45	-----	-----	1185	1192	1200	1207	1215	1222	1229

Fig.6 Millivolt erogati dalla sonda lambda in endogas ricavato da metano.