

CORROSIONE DELLE ATTREZZATURE DI CEMENTAZIONE IN ATMOSFERE CARBURANTI.

Elio Gianotti. Trattamenti Termici Ferioli e Gianotti S.p.A. Rivoli Torino

ABSTRACT

La tecnologia ha in questi anni messo a punto materiali innovativi per la costruzione di componenti ed attrezzature dedicati ai forni da trattamento termico. Fra i più conosciuti possiamo citare tubi radianti in carburo di silicio o in ceramica, attrezzi e cestelli in fibra di carbonio con o senza rivestimenti ceramici, isolanti in fibra ceramica tessuta o colata in forme prefabbricate. Ognuno di questi presenta vantaggi e svantaggi rispetto alle tecnologie tradizionali, ma resta il fatto che i materiali di gran lunga più utilizzati sono ancor sempre gli acciai inossidabili o, come vengono più genericamente chiamati, gli acciai refrattari.

Quando si sceglie un acciaio si tende normalmente a considerare solo il suo comportamento ad alta temperatura, ma nel caso dei forni di cementazione occorre tenere conto di un altro danno che può succedere a temperature comprese fra 450 e 800°C. A queste temperature gli acciai inox sono particolarmente sensibili ad un fenomeno chiamato "metal dusting" o polverizzazione da carburazione che causa un rapido deterioramento dei componenti inox che si assottigliano e non sono più in grado di reggere meccanicamente alle loro funzioni.

Raramente viene considerato questo fenomeno, infatti le leghe vengono scelte in base alle caratteristiche meccaniche calcolate alle temperature di esercizio, ma non si tiene conto che possono trovarsi in aree di transizione e quindi a temperature intermedie che possono creare danni notevoli alle strutture fabbricate con tali leghe.

In questa memoria si prende dapprima in considerazione da un punto di vista termodinamico il fenomeno per capirne gli equilibri chimici e successivamente si tenta di dare una soluzione al problema per evitare danni agli impianti e notevoli costi di manutenzione.

CORROSIONE DELLE ATTREZZATURE DI CEMENTAZIONE IN ATMOSFERE CARBURANTI

Elio Gianotti. Trattamenti Termici Ferioli e Gianotti S.p.A. Rivoli Torino

PREMESSA

Uno degli importanti requisiti degli acciai e delle leghe resistenti al calore è la stabilità della pellicola superficiale. Le attrezzature impiegate ad alte temperature risultano esposte ad atmosfere e a condizioni corrosive molto diverse. Non esiste alcun acciaio o lega che resista soddisfacentemente a tutte queste condizioni. Nelle attrezzature di trattamento termico, soltanto i materiali a base di nickel-cromo con un elevato tenore di nickel esplicano comportamento soddisfacente nelle condizioni inerenti al processo di nitrurazione o a quello di cementazione. L'effetto dei costituenti può essere brevemente riassunto secondo lo schema seguente

Cromo

Il contenuto di cromo nelle leghe resistenti al calore varia da 10 a 30%. Il cromo in tali percentuali conferisce resistenza all'ossidazione (scagliatura) a temperature elevate per il noto fenomeno di autopassivazione: si forma cioè uno strato superficiale di ossidi di cromo che fanno da barriera all'ulteriore penetrazione dell'ossigeno.

Il cromo resiste inoltre alle atmosfere contenenti zolfo.

Favorisce la formazione della ferrite nella microstruttura.

In presenza di atmosfere carburanti o combinandosi con il C presente nella lega, tende a formare carburi più o meno complessi che tendono a migrare verso il bordo dei grani e a coagulare contribuendo ad infragilire le strutture e a diminuire la fatica termica. Secondo gli equilibri termodinamici i carburi di Cr non si dissociano in Cr + C neanche oltre i 1100°C. Quindi eventuali carburi di Cr che a temperature di 420-870°C precipitano e formano coalescenze a bordo grano, infragilendo la struttura e diminuendone in quelle zone l'inossidabilità, non si decompongono più neanche a 1100°C. A quella temperatura si sciolgono e migrano verso l'interno dei grani cristallini rendendo più omogenea la microstruttura.

Nickel

Gli acciai e le leghe per getti resistenti al calore contengono fino al 70% di nickel.

Questo elemento ha soprattutto l'effetto di aumentare la resistenza meccanica e la tenacità ma diminuisce la resistenza allo scorrimento a caldo.

Nei riguardi della microstruttura il nickel favorisce la formazione dell'austenite che è più resistente e più stabile a temperature elevate, della ferrite.

Il nickel non si carbura, non forma nitruri e non si ossida facilmente, pertanto contribuisce ad aumentare la resistenza all'ossidazione, alla carburazione, alla nitrurazione e alla fatica termica.

Il Ni puro resiste bene all'ossidazione fino a circa 1200°C e alle atmosfere riducenti fino a 540°C.

Non resiste ai solfuri ed alla SO₂ (p.e. derivante dalla combustione della nafta); al NaCl, quindi se gli attrezzi vengono bagnati in acqua salata per la tempra, nel riscaldamento successivo, se non sciacquati, perdono spessore.

Il Ni aumenta la resistenza alla penetrazione del C nelle atmosfere carburanti e riduce l'effetto del maggiore tenore di C sulle proprietà meccaniche.

Altri elementi.

Quantunque la massima influenza sulle proprietà dei getti resistenti al calore, sia esercitata dal cromo e dal nickel, anche altri elementi leganti minori provocano degli effetti.

Carbonio

E' presente in percentuale compresa fra 0.20 e 0.75%.

Un aumento di carbonio migliora, generalmente, la resistenza meccanica temperature elevate e la resistenza allo scorrimento mentre riduce la duttilità.

Silicio

Favorisce la formazione di ferrite.

Negli acciai in cui predomina il cromo, il silicio aumenta la resistenza alla carburazione e viene aggiunto in tenori da 1.3 a 1.6%. E' bene non oltrepassare tali valori perché può dare origine a precipitazione di fase intermetallica "sigma" fragilizzante.

Sempre negli acciai contenenti cromo, aumenta la resistenza all'ossidazione a caldo creando sulla superficie una pellicola di SiO₂ passivante. Questo fenomeno, unito alla resistenza alla carburazione, fa sì che il Si aumenti la resistenza alla polverizzazione (metal dusting) degli inox che lavorano a temperature di 600-800°C.

Manganese

Mentre è importante nelle operazioni di fusione, ha scarso o alcun effetto sulle proprietà meccaniche o sulla resistenza alla corrosione se è presente in quantità modeste.

Molibdeno

Aumenta la resistenza meccanica a temperature elevate, e in qualche caso aumenta la resistenza alla corrosione a temperature elevate.

Puro non resiste alla ossidazione.

Tungsteno

Aumenta la resistenza meccanica a temperature elevate, ma ha poco effetto sulla resistenza alla scagliatura.

Niobio (chiamato anche Columbio)

Viene aggiunto per impedire la precipitazione dei carburi di cromo che si verifica in alcune leghe quando vengono riscaldate nell'intervallo fra 425 e 870°C.

Il Niobio ha un effetto favorevole sulla resistenza a caldo di alcune leghe rendendo più rigide le attrezzature dei forni costruite con tali leghe.

Favorisce la resistenza alla criccatura in applicazioni che comportano fatica termica.

Titanio

Viene aggiunto per impedire la precipitazione dei carburi di cromo che si verifica in alcune leghe quando vengono riscaldate nell'intervallo fra 425° e 870°C.

Azoto

Viene talvolta aggiunto per favorire la formazione di austenite.

Resistenza alla carburazione

Quando i getti resistenti al calore vengono impiegati per muffole, attrezzature di sostegno o panieri per i pezzi da cementare, anche tali getti si impregnano di carbonio. Questo medesimo effetto si verifica in qualsiasi atmosfera riducente contenente carbonio a temperatura elevata. Alcuni materiali in ambienti di cementazione possono assorbire da 0.30 a 2% di carbonio in un periodo di parecchi mesi.

Una forte carburazione provoca variazioni di volume che possono determinare piegamento o distorsione. Il carbonio assorbito rende anche difficile la saldatura di riparazione qualora questa fosse necessaria. Un aumento del contenuto di nickel riduce l'effetto del maggior tenore di carbonio sulle proprietà meccaniche degli acciai e delle leghe resistenti al calore.

La resistenza alla penetrazione del carbonio aumenta con l'aumentare del tenore di nickel e, entro un certo limite, con l'aumentare del tenore di cromo. I tipi in cui predomina il cromo non sono generalmente adatti per impiego in attrezzature di carburazione. In simili casi il contenuto di silicio deve essere rigorosamente controllato e mantenuto alto.

La resistenza alla carburazione degli acciai 25Cr12Ni e 25Cr20Ni viene migliorata per tenori di silicio dell'1.6%; nell'acciaio 15Cr35Ni si consegue un miglioramento con 1.3% di silicio.

METAL DUSTING O POLVERIZZAZIONE DELLE LEGHE INOX

La tecnologia ha in questi anni messo a punto materiali innovativi per la costruzione di componenti ed attrezzature dedicati ai forni da trattamento termico. Fra i più conosciuti possiamo citare tubi radianti in carburo di silicio o in ceramica, attrezzi e cestelli in fibra di carbonio con o senza rivestimenti ceramici, isolanti in fibra ceramica tessuta o colata in forme prefabbricate. Ognuno di questi presenta vantaggi e svantaggi rispetto alle tecnologie tradizionali, ma resta il fatto che i materiali di gran lunga più utilizzati sono ancor sempre gli acciai inossidabili o, come vengono più genericamente chiamati gli acciai refrattari.

Un forno da cementazione è purtroppo una macchina che dovendo lavorare a temperature di 900-1000°C ha sempre grossi problemi di manutenzione della camera calda. I problemi nascono sia dall'elevata temperatura di esercizio, che dai gas che vengono immessi nella camera calda per il trattamento termochimico e gli effetti deleteri si hanno soprattutto sulle attrezzature e sui componenti in acciaio refrattario. La sostituzione di un tubo radiante o di una ventola ha un costo che non si limita al valore del pezzo ma deve tener conto delle ore di fermata dell'impianto e quindi della mancata produzione.

E' quindi di importanza notevole la scelta di materiali adatti a lavorare ad alte temperature e la prova di resistenza al "creep" è stata studiata per dare informazioni comparative sulla capacità di resistere dei vari acciai inox alle temperature di esercizio.

Quando si sceglie un acciaio si tende normalmente a considerare solo il suo comportamento ad alta temperatura, ma nel caso dei forni di cementazione occorre tenere conto di un altro danno che può succedere a temperature comprese fra 450 e 800° C. A queste temperature gli acciai inox sono particolarmente sensibili ad un fenomeno chiamato "metal dusting" o polverizzazione da carburazione che causa un rapido deterioramento dei componenti inox che si assottigliano e non sono più in grado di reggere meccanicamente alle loro funzioni.

Raramente viene considerato questo fenomeno, infatti le leghe vengono scelte in base alle caratteristiche meccaniche a temperatura ambiente e sono calcolate per le temperature di esercizio, ma non si tiene conto che possono trovarsi in aree di transizione e quindi a temperature intermedie che possono creare danni notevoli alle strutture di acciaio inox.

Nelle figure sono mostrati dei particolari significativi:

- Fig.1 I tubi radianti di riscaldamento nella zona fra camera calda e parte esterna.

- Fig.2 Ventola di agitazione dell'atmosfera della camera calda che mostra corrosione nella zona di transizione della temperatura.
- Fig.3 Tappo esterno di una storta rotante la cui parte che entra nella storta viene a trovarsi ad una temperatura fra 500 – 700°C.

Occorre rendersi conto dei motivi che determinano questa corrosione al fine di evitarli o almeno limitarli e ridurre i danni che provocano, tanto più in quanto il fenomeno può portare al danneggiamento dei pezzi nel giro di pochi mesi.



Fig.1 Tubi radianti di riscaldamento a metano di un forno sealed quench. Corrosi dal fenomeno di polverizzazione a temperatura di 700-800°C nella zona di passaggio dalla camera di cementazione alla volta refrattaria del forno.



Fig.2 Ventola di agitazione dell'atmosfera della camera calda di un forno sealed quench. Il gambo della ventola è fortemente corrosivo nella zona corrispondente alla temperatura di 700-800°C



Fig.3 Tappo di una storta rotante da cementazione. Corrosione da “metal dusting” nella zona verso l’interno della storta.



Fig.4 Guida di caricamento in camera calda di un forno sealed quench usato per cementazione carburante.

ANALISI DEL FENOMENO

La polverizzazione per corrosione è un processo nel quale un componente in acciaio inox si disintegra in minuscole particelle di metallo, ossidi di metallo, carburi mescolati a polvere di carbonio.

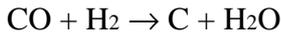
Generalmente il fenomeno accade nelle zone del componente che lavorano a temperature fra 450-800°C e la sua velocità di progressione dipende dalla temperatura, dalla composizione dell'atmosfera, del suo potenziale di carbonio e dal tipo di inox.

Si manifesta sotto forma di crateri solchi o scanalature nella superficie, oppure come un attacco diffuso della superficie che porta a diminuire lo spessore del componente fino ad annullarlo.

COME SI FORMA

Nei forni di cementazione gassosa si usa endogas 40 – 40 – 20 opportunamente arricchito con aggiunta di metano fino ad ottenere un potenziale di carbonio di 0.7 – 1.2% alla temperatura di circa 920 – 950°C.

L'endogas è costituito da 20% di CO e 40% di H₂, per cui a prescindere dall'arricchimento in metano per calibrare il potenziale di carbonio durante il processo di cementazione possiamo scrivere che la reazione di cementazione avviene secondo la reazione



che è la reazione del gas d'acqua.

Analizzando la reazione da un punto di vista termodinamico riscontriamo che il ΔG è sempre più positivo all'innalzarsi della temperatura (vedi diagramma fig.5).

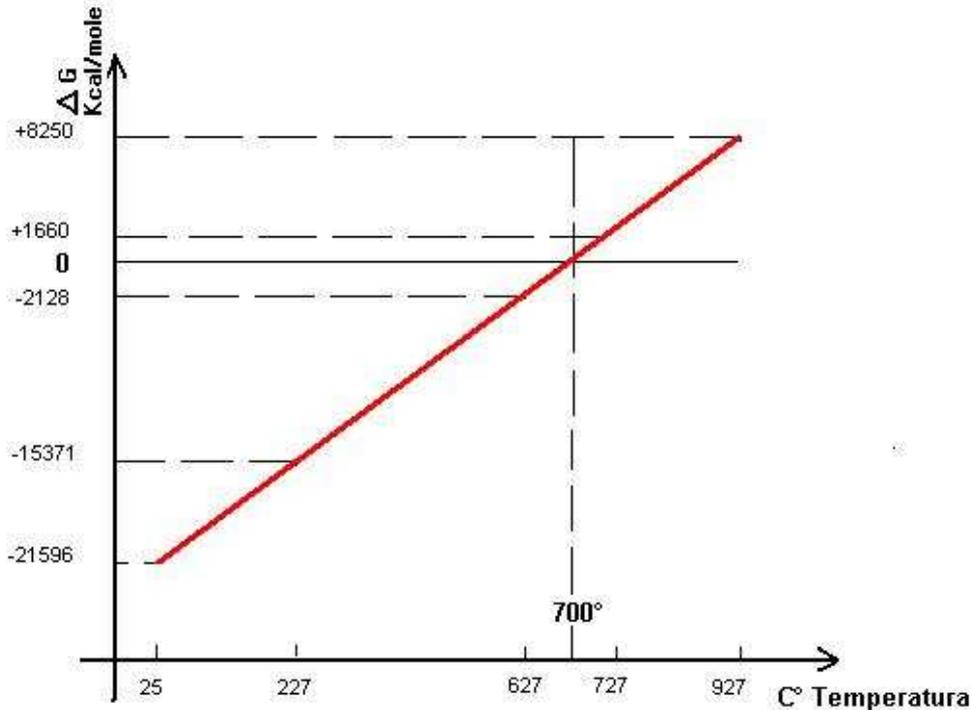


Fig.5 Variazione dell'energia libera di reazione del gas d'acqua in funzione della temperatura.

Questo significa che al diminuire della temperatura l'endogas diventa sempre più cementante fino a depositare C libero al di sotto di 700° C anche senza aggiunta di CH₄ di arricchimento. Si spiega così la formazione di grafite nelle zone soggette alla corrosione per "metal dusting".

E' ancora interessante notare che se a 700°C il ΔG della reazione è zero la costante K dell'equilibrio della legge di azione di massa è 1 per cui si può scrivere:

$$K_{700^\circ\text{C}} = \frac{[\text{C}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]} = 1$$

Sostituendo i valori noti dell'endogas si può ottenere la % di acqua in equilibrio.

$$K_{700^\circ\text{C}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{0.2 \cdot 0.4} = 1 \text{ per cui } \text{H}_2\text{O} = 0.08 = 8\%$$

L'enorme potere carburante dell'endogas a temperature più basse di quelle di cementazione all'interno della camera calda, fa sì che il carbonio saturi la fase γ del Fe, se la temperatura e la composizione dell'inox sono tali da permetterne la presenza, e formi con il cromo presente dei carburi più o meno complessi a seconda degli equilibri termodinamici di formazione dei carburi complessi di cromo. E' bene notare che le reazioni di formazione di carburi di cromo hanno ΔG sempre negativo e quindi sono irreversibili.

A questo punto occorre ricordare che le temperature che vanno da 450 a 800°C sono le classiche temperature di "sensibilizzazione" degli acciai inossidabili, sono cioè le temperature alle quali i

carburi di cromo coagulano e migrano verso i bordi dei grani formando dei reticoli più o meno consistenti (vedi fig.6).

La sottrazione di cromo dalla matrice dell'acciaio inox determina la perdita dell'inossidabilità dell'acciaio e quindi la successiva ossidazione dello strato interessato dalla precipitazione dei carburi quando l'acciaio si viene a trovare in presenza di aria. La presenza di aria può essere originata nel caso di una storta rotante da ogni apertura del tappo per la tempra e successiva ricarica del forno o nel caso di una ventola o dei tubi radianti di un forno a camera dallo spegnimento o accensione del forno ad ogni fermata del weekend (vedi fig.7).

La formazione degli ossidi di Fe è accompagnata da aumento di volume e tende a penetrare fin dove arriva l'impoverimento di cromo della superficie dell'acciaio. L'azione combinata della presenza del reticolo dei carburi di cromo e degli ossidi di ferro determina delle tensioni superficiali che associate alle variazioni termiche dei componenti di acciaio inox durante i cicli termici della cementazione, determinano lo stacco delle particelle sottoforma di polvere.

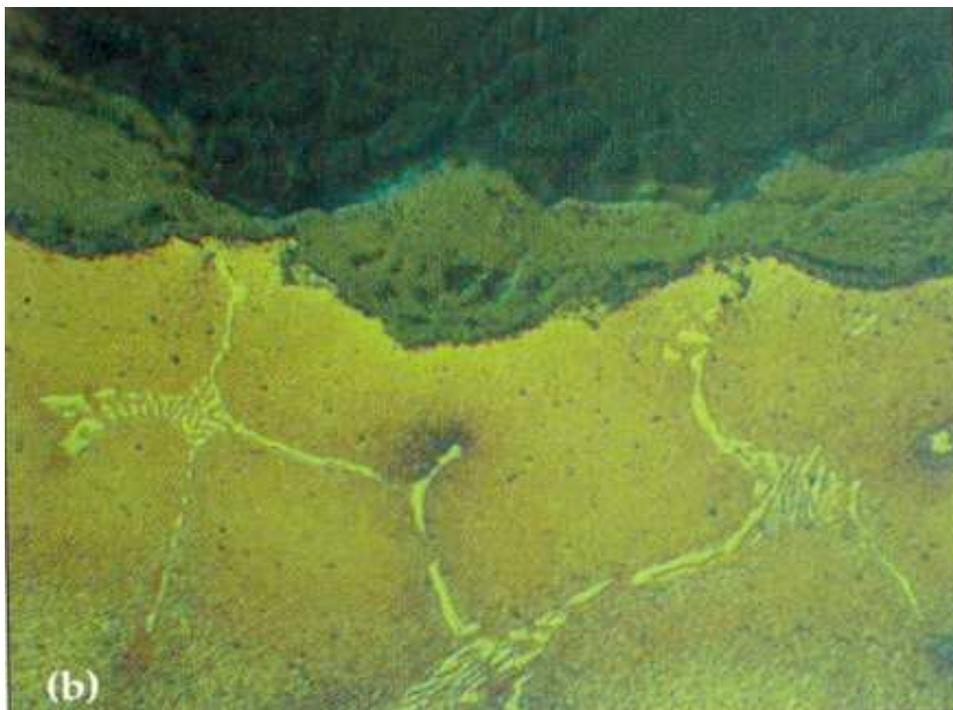


Fig.6 Micrografia x1000 della lamiera di un tubo radiante. Si nota precipitazione dei carburi ai bordi dei grani al cuore ed ossidazione della superficie in alto.

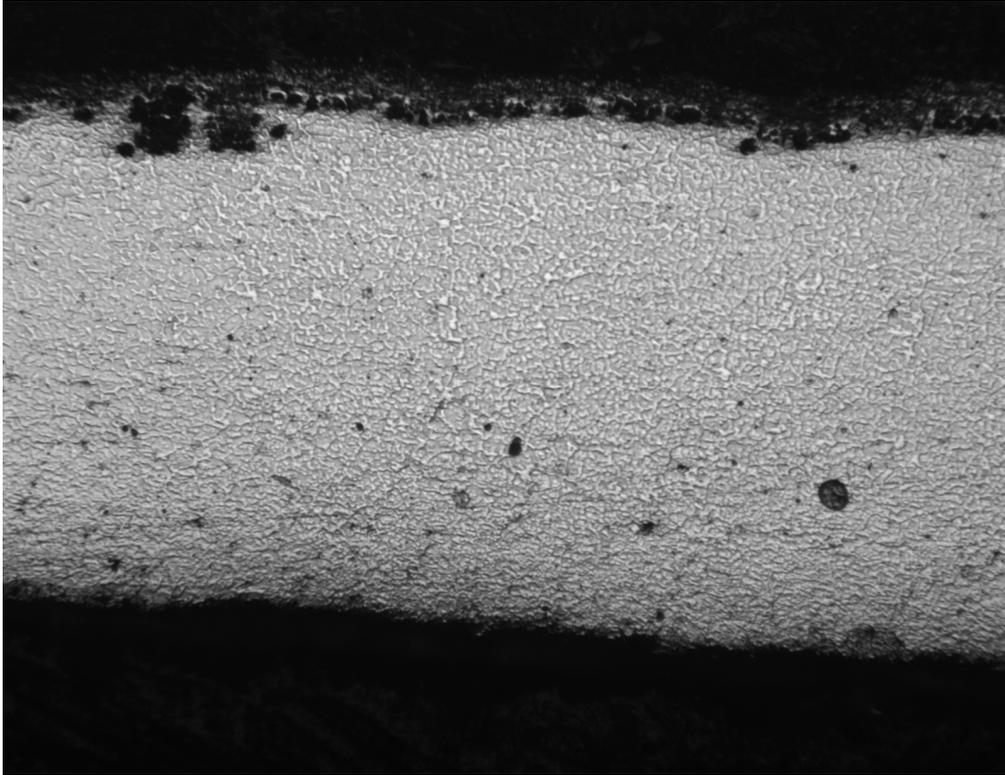


Fig.7 Micrografia x100 della lamiera del tappo della storta rotante. Si nota precipitazione dei carburi al cuore ed ossidazione con sfaldatura della superficie in alto.

COME EVITARE LA CORROSIONE

Una soluzione radicale del problema non è stata ancora trovata. Si possono però adottare dei provvedimenti per attenuare i danni provocati dal fenomeno.

- a) Metodi progettuali.
- b) Modifiche alle leghe inox.
- c) Rivestimenti delle leghe inox.

a) Metodi progettuali

Le modifiche strutturali del forno per evitare zone in cui la temperatura delle leghe inox non si trovi nelle zone critiche appena viste sono impossibili o almeno molto limitate.

Una delle poche possibili nei forni “sealed quench” che hanno una o due rotaie di spinta che arrivano fin dentro il forno è interrompere queste rotaie e fare entrare nel vano la porta di chiusura intermedia.

Un’altro accorgimento che non elimina ma riduce l’area della zona a rischio è curare che il rivestimento refrattario del forno sia ben aderente ai componenti da proteggere, in modo che la zona di transizione della temperatura sia la più ridotta possibile.

Resta infine la possibilità di modificare la conduzione del forno durante le fermate settimanali, evitando lo stazionamento del forno a temperature critiche nella fermata del weekend in presenza di endogas.

Normalmente però per evitare fermate non programmate del forno non resta che la manutenzione preventiva ed il controllo periodico di tutte quelle parti che sono soggette alla corrosione.

b) Modifiche alle leghe inox

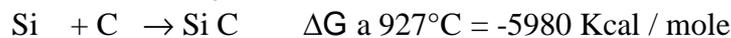
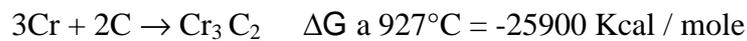
Se il fenomeno non è evitabile occorre fare un piccolo calcolo economico per verificare se vale la pena passare a leghe meno costose e sostituire i componenti con maggior frequenza. Nel caso del “metal dusting” anche materiali molto legati hanno durate a volte decisamente brevi, misurabili in mesi.

Esistono delle leghe con aggiunte di silicio che possono rallentare il fenomeno.

È già stato visto che le leghe con 25% di Cr e 12 – 20% di Ni migliorano la resistenza alla carburazione con aggiunta di almeno 1.6% di Si. La lega 15% Cr e 35% Ni deve contenerne almeno 1.3%.

Una giustificazione di tale comportamento può essere chiarita ricorrendo agli equilibri termodinamici di formazione degli ossidi e dei carburi di Si, Cr, Fe.

Calcolando valori di ΔG delle reazioni di formazione dei carburi di Cr – Si, si può notare come il Cr ha il valore più alto di ΔG negativo e quindi si formerà prima il carburo di Cr,



mentre il silicio agli effetti della carburazione resterà termodinamicamente protetto dalla presenza di cromo. Quando i carburi di cromo al di sotto degli 800°C precipitano a bordo grano lasciando la matrice impoverita di cromo cessa l’azione passivante del cromo e la sua protezione rispetto alla formazione di ossidi di ferro.

In questa situazione interviene il silicio libero, non combinato come carburo, che avendo maggior affinità del Fe verso l’O₂ (vedi diagramma di Ellingham – Richardson sugli equilibri termodinamici degli ossidi metallici) forma SiO₂ sulla superficie che agisce da passivante in sostituzione degli ossidi di Cr e protegge il Fe dall’ossidazione, evitando il fenomeno della polverizzazione dovuta alla formazione di ossido di Fe.

La formazione di SiO₂ in superficie oltre ad avere una funzione di protezione antiossidante nei riguardi del Fe agisce anche da barriera anticarburante in quanto la reazione



ha un ΔG positivo e quindi non può avvenire. Si giustifica così termodinamicamente la funzione ritardante del Si nel processo di carburazione.

Anche lo S può essere considerato un elemento che introdotto nell’acciaio o presente come solfuro di idrogeno (H₂S) nell’atmosfera può inibire la formazione del “metal dusting” ma sfortunatamente nelle leghe contenenti Ni forma degli eutettici a basso punto di fusione, per cui tali leghe si consumano nel giro di pochi mesi.

A questo proposito basti ricordare il logorio delle attrezzature di inox nei forni riscaldati a nafta che contiene tenori di zolfo dell’1 – 2%. Logorio addirittura superiore a quello di attrezzi costruiti in ferro.

c) Rivestimenti

Un’altro metodo per evitare il fenomeno della polverizzazione dell’inox è quello di rivestire le leghe, almeno nelle parti soggette.

Rivestimenti tipo ceramici o di diffusione di Al sono efficaci ma bastano piccole discontinuità superficiali o piccole crepe perché il fenomeno avvenga in questi punti sotto forma di piccoli crateri.

Al momento quindi non sono affidabili.