

Depassivazione e attivazione delle superfici nei trattamenti termici

Gianotti Elio. Trattamenti Termici Ferioli & Gianotti S.p.A. Torino

Introduzione

Agli effetti della penetrazione degli elementi di diffusione, in modo particolare C e N, nei tradizionali trattamenti termochimici tutti i materiali subiscono l'influenza delle condizioni superficiali in cui si trovano.

- Nel caso degli acciai esistono fenomeni di passivazione verso il C e N dovuti a diversi fenomeni di varia natura chimico-fisica. Il più comune è dovuto alla presenza di elementi leganti quali Cr e Al che si ossidano spontaneamente creando strati sempre più spessi e omogenei con l'aumentare della loro concentrazione.
- Un altro aspetto di passivazione di natura prevalentemente fisica è legato alla lavorazione meccanica fatta con macchine sempre più potenti; l'asportazione di truciolo porta sovente ad avere delle superfici incrudite che sono di ostacolo alla penetrazione degli elementi di diffusione (vedi bibliografia 1).
- Il Ni se in concentrazioni maggiori del 2 % costituisce un ostacolo sia allo scambio superficiale che alla diffusione del C negli acciai da carburazione.
- Nel caso delle leghe di Ti che al pari del Cr ha affinità altissima con O₂ (vedi equilibri termico dinamici con l'O₂ delle due reazioni di ossidazione)



E' possibile operare con forni a vuoto con pompe di diffusione o comunque tali da garantire un grado di vuoto inferiore a 10⁻⁴ mbar sia per eliminare gli ossidi presenti che per evitarne la formazione durante il trattamento termico.

- Nel trattamento termico di Nitrurazione ionica è possibile ricorrere a un decapaggio al plasma a base di idrogeno o di argon per accelerare la pulizia della superficie.
- Una considerazione a parte va fatta per i trattamenti in bagno di sale che possono essere considerati degli attivatori – depassivatori per eccellenza al punto che nel caso degli acciai inossidabili si possono iniziare le nitrurazioni in sale per proseguire poi nei forni ad atmosfera nel caso in cui si ritenga troppo oneroso proseguirle con i bagni.

Key-word

Attivazione; depassivazione; cementazione; nitrurazione

Principi di depassivazione e attivazione

Prima di procedere all'elencazione delle varie tecniche proponibili è bene evidenziare come molti insuccessi nel caso delle nitrurazioni gassose che vengono con leggerezza di giudizio attribuite a problemi delle superfici dei pezzi da nitrurare, siano in realtà da attribuire alla composizione delle atmosfere nitruranti influenzata dalla presenza nel crogiolo di nitrurazione di superfici con forte spessore di coltre bianca sulle attrezzature dovuta a nitrurazioni precedenti. Come è ben noto, la presenza della fase epsilon agisce da catalizzatore nella dissociazione del NH₃ e altera tutti gli equilibri termodinamici della nitrurazione abbassando fortemente il potenziale nitrurante dell'atmosfera. Il fenomeno è stato approfondito in una memoria riportata in bibliografia (vedi nitrurazione gassosa – attrezzature).

Occorre sempre verificare in caso di insuccesso del trattamento termico le condizioni superficiali del crogiolo e delle attrezzature e in caso di dubbi è meglio procedere alla pulizia e asportazione dalle superfici degli strati superficiali contaminati di fase epsilon mediante sabbiatura o molatura. Fatta questa indispensabile premessa si possono catalogare i processi di depassivazione e attivazione in

- Meccanici per asporto con sabbiatura.
- Chimici per decapaggio chimico acido o basico.
- Termodinamici usando appositi gas reagenti a temperatura adatte o semplicemente aria come mezzo ossidante.

La preossidazione fatta riscaldando i pezzi a temperature che vanno da 300°C a 600°C in gas ossidanti o aria è uno dei sistemi più comunemente usati nel caso di incrudimento superficiale, sia nel caso della cementazione che in quello della nitrurazione. E' sicuramente efficace nel caso di acciai al C o poco legati, la sua efficacia diminuisce con l'aumentare del tenore di Cr che frena la penetrazione intercrystallina dell'O₂.

La preossidazione sembra che agisca sia perché provoca la ricristallizzazione del reticolo incrudito con formazione di nuovi reticoli cristallini e quindi aumenta la possibilità di penetrazione del gas di diffusione verso l'interno della superficie dei pezzi da trattare, sia perché durante il riscaldamento in aria si forma un'ossidazione intergranulare che permette all'idrogeno prima e all'azoto poi, di penetrare all'interno del reticolo aprendo delle vie di penetrazione dei gas di reazione riducenti. Nel caso della nitrurazione la reazione di riduzione avviene a spese dell'H₂ presente nell'atmosfera nitrurante con formazione di molecole di H₂O che cercano di uscire dal reticolo lasciando vacanze che aumentano la superficie di contatto con l'azoto nascente dell'NH₃.

La reazione di riduzione in presenza di H₂ è la seguente:

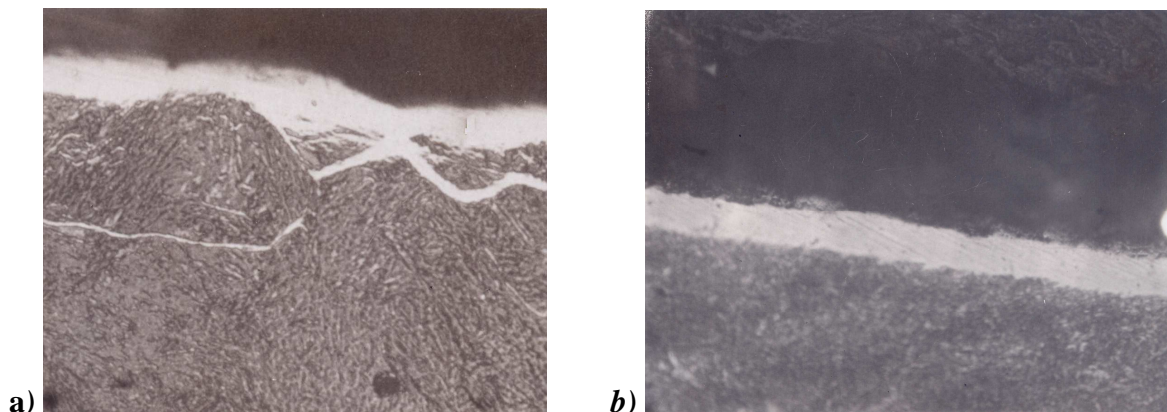
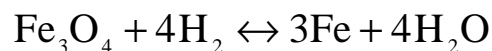


Fig.1

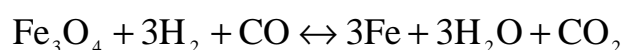
La figura 1 mostra nella microstruttura a) come sia aumentata la penetrazione della fase epsilon nel caso di una superficie preossidata all'aria rispetto a una microstruttura b) non trattata. (ingrandimento 1000x).

Micro a) is showing the good penetration of the white layer after the preoxidation in air.

Micro b) the same sample not preoxidated. (magnification 1000x).

Nel caso della cementazione il fenomeno che avviene è identico, aumentano solo i gas riducenti disponibili che nel caso dell'endogas sono H₂ e CO.

La reazione di riduzione può essere in questo caso scritta come sotto:



Applicazioni alla nitrurazione e nitrocarburazione

Vengono qui illustrate le principali tecniche adottate per migliorare la velocità del processo o addirittura in alcuni casi per renderlo fattibile.

- Processi d'ossidazione. Con aria, CO₂ o protossido di azoto (N₂O)

Il processo è già stato descritto al paragrafo precedente. Nella pratica industriale normalmente si esegue la preossidazione nello stesso forno e durante lo stesso ciclo di nitrurazione per motivi di costo e di durata del ciclo.

Tuttavia risultati migliori si possono ottenere facendo la preossidazione in un forno a parte e lasciando raffreddare i pezzi fino a temperatura ambiente.

È da notare che se i pezzi sono sporchi di olio è sempre bene lavare i pezzi anche se la preossidazione brucia l'olio, perché possono rimanere delle ceneri che lasciano la superficie sporca a fine del trattamento termico.

Le temperature di preossidazione variano da 300°C a 600°C.

Temperature superiori creano strati di ossido non più recuperabili con la riduzione del H₂ e quindi lasciano le superfici rugose. I tempi devono essere compatibili con gli spessori dei pezzi, normalmente 4 h di permanenza in temperatura sono sufficienti.

- Abrasione meccanica

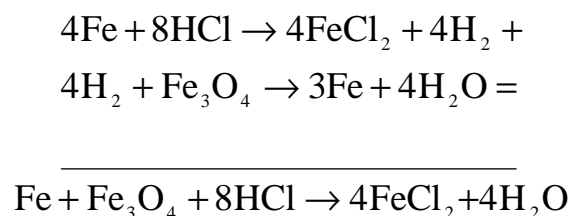
Normalmente viene eseguita una sabbiatura al corindone o con silice con intensità tale da non compromettere la rugosità della superficie. La sabbiatura può asportare eventuali strati di ossidi che possono far da barriera alla penetrazione dell'azoto. Va fatto presente però che particolarmente negli acciai contenenti Cr lo strato di ossido tende a riformarsi per auto-passivazione quasi immediatamente annullando i benefici dell'operazione.

Sembra che l'operazione abbia anche qualche efficacia nel caso delle superfici incrudite nella lavorazione alle macchine utensili che lavorano con utensili a secco.

È già stato detto come la sabbiatura venga usata per pulire le superfici dei crogioli e delle attrezzature del forno che sono spesso la causa principale dell'insuccesso perché strati di fase epsilon agiscono da catalizzatori sulla reazione di dissociazione dell'NH₃ rompendo gli equilibri termodinamici.

- Decapaggio chimico

Viene fatto dopo opportuno sgrassaggio usando degli acidi riducenti tipo HCl che oltre ad eliminare lo strato di ossido superficiale lascia tracce di cloro sulla superficie che come elemento alogeno attiva la nitrurazione. Schematicamente la reazione di riduzione può essere rappresentata come la somma di due reazioni successive:

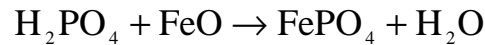


Come per altri metodi che avvengono fuori del crogiolo di nitrurazione anche in questo caso prima che i pezzi vengano introdotti e chiusi nel crogiolo si possono di nuovo auto passivare e vengono annullati i benefici del decapaggio.

Sono preferibili quindi metodi di depassivazione che avvengano direttamente nel crogiolo già chiuso o che lascino uno strato protettivo dopo il decapaggio.

Uno di questi è la:

- Fosfatazione che avviene secondo la seguente reazione di riduzione e lascia uno strato protettivo di fosfati che protegge la superficie da nitrurare fin dentro il crogiolo del forno



La fosfatazione è sicuramente un trattamento efficace ma nella pratica industriale è costoso e porta via molto tempo per cui è scarsamente utilizzato.

- Depassivazione “in situ” con alogeni
Viene utilizzata per evitare il passaggio dei pezzi da nitrurare attraverso l'atmosfera che annulla l'effetto della depassivazione durante la fase di caricamento dei pezzi nel forno.
 - a - Con cloruro d'ammonio.
Si mettono all'interno del crogiolo dei prodotti che sono in grado di liberare durante il trattamento gas alogeni, come il cloro, che hanno potere disossidante. Normalmente si usa cloruro di ammonio che viene introdotto mettendo nel crogiolo dei pezzi di policloruro di vinile.
 - b - Con cloruro di sodio.
Si tratta di depositare uno strato finissimo di NaCl sulla superficie dei pezzi prima di introdurli nel crogiolo di nitrurazione. I pezzi vengono accuratamente sgrassati e poi immersi in acqua salata o spruzzati. Quando asciugano si formerà uno strato di NaCl che all'interno del forno, nella fase del trattamento, libera per scissione termica una fase gassosa di Cl che depassiva la superficie.
- Depassivazione in bagni di sale
È già stato detto che il bagno di sale fuso è un depassivante per eccellenza e quando i pezzi escono dal bagno sono protetti dall'aria sia dallo strato di sale che aderisce, che dal leggerissimo strato di nitruri che si forma. Come processo è complicato e costoso per cui è poco utilizzato.
- Depassivazione con scarica in plasma
Come per il bagno di sale anche la scarica ionica in plasma è un depassivante completo. Se per la formazione della scarica si usano come gas azoto e idrogeno nel rapporto di 1 a 3 al termine della depassivazione si sarà formato anche uno strato di nitruri che servono a proteggere le superfici quando all'uscita del forno vengono di nuovo a contatto con l'aria. Come nel caso del bagno di sale è importante che si inizi il ciclo di attivazione ionica in un forno a vuoto, poi si può anche proseguire in un forno a gas che è meno costoso.

Applicazioni alla cementazione carburante

- Preossidazione
Mentre nel caso della nitrurazione è possibile fare la preossidazione all'interno dello stesso forno usato per il trattamento, nel caso della carburazione bisogna usare un forno a parte perché non è possibile introdurre aria nel forno della cementazione in gas. Solo nei forni a bassa pressione è possibile fare la preossidazione nello stesso forno.
Normalmente nelle cementazioni gassose si fa coincidere la pre-ossidazione con il preriscaldamento della carica a una temperatura di 500°C- 600°C per la durata di circa 4h, dopo di che si passa direttamente la carica nel ciclo di cementazione.

- Fosfatazione

Viene eseguita con gli stessi criteri già indicati per la nitrurazione.

Tenendo conto che si tratta di un processo lungo e costoso si ricorre a volte a un compromesso che abbina al detergente della lavatrice anche prodotti a base di acido fosforico che dovrebbero rendere le superfici oltre che sgrassate anche con un leggero strato di fosfati.

- Attivazione con BaCO₃

Sistema paragonabile a quello dell'NaCl nella nitrurazione.

Si tratta di far depositare uno strato di BaCO₃ sulle superfici dei pezzi prima di introdurli nel forno, bagnandoli in una soluzione acquosa di carbonato di bario, il quale funge da catalizzatore nella reazione fra il CO dell'endogas e il C che viene depositato sui pezzi. Il BaCO₃ è di uso comune nelle cementazioni in carbonella utilizzata fin dall'inizio del 1900 (a questo riguardo si veda la memoria citata in bibliografia al punto 3).

- Disossidazione con NH₃

Quando i pezzi arrivano alla temperatura di cementazione di 900°C-960°C si tengono per 20 – 40' in una miscela di azoto – NH₃ al 2 – 5% dopo di che si può procedere con il ciclo normale di cementazione.

E' necessario contenere l'NH₃ in percentuale non superiore al 5% perché si possono formare delle porosità superficiali che possono rendere inutilizzabili i pezzi (vedi fig.2).

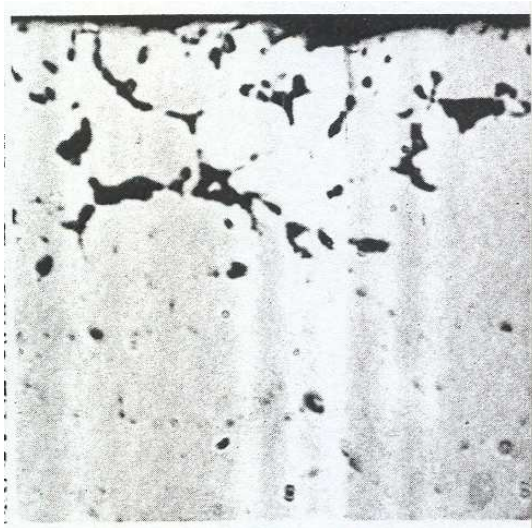


Fig. 2

Acciaio 16CrNi5, trattato per 40' a 960°C in azoto con 5% di NH₃.

Campione non attaccato, ingrandimento 1000x. Si nota la formazione di vuoti sotto la superficie.

Steel 16CrNi5, heat treated 40' to 960°C in nitrogen with 5% of NH₃.

Not etched sample, magnification 1000x

See voids formation under surface

Bibliografia

- 1) L.Calliari-L.Rampin-E.Ramous-Elio Gianotti. The influence of rolling textures on nitriding behaviour of C40 steel
- 2) Gianotti Elio. Nitrurazione gassosa decadimento e scagliatura dei crogioli di acciaio inox.
- 3) Gianotti Elio. Accelerazione della carburazione in gas con catalizzatore. Convegno AIM 1998 Orvieto

Surface depassivation and activation in the heat treatment

Abstract

The surface conditions of the pieces that must be subjected to thermochemical diffusion of carbon and nitrogen are strongly conditioning the process.

- The steel reveals passivation phenomena against carbon and nitrogen elements penetration, because some different chemical – physical reaction of the surface. The most commonly known is the presence of the Cr – Al elements that spontaneously react with the air oxygen to form oxide layer. The layers are more consistent as the concentration of the elements is higher.
- Another aspect of passivation, due to physical origin, is the surface hardening provoked by the machining of tools that are always more powered and sometime are working without cutting oil.
- The Ni in steels, where the concentration is more than 2%, works as slowing in the exchange between carbon of the endogas and the surface of steel. Also the diffusion through the surface is slower.
- The Ti in the titanium alloys has an affinity with oxygen that is higher than the Cr in the steels. So his surface is highly passivated and for eliminate the oxide layer is necessary to operate in the vacuum furnace with a vacuum higher than 10^{-4} mbar.
- In the ion nitriding one method to accelerate the depassivation is to do an ionic etching by hydrogen or argon plasma to 500°C.
- At the end will be necessary to consider apart the salt bath that is the most active in the depassivation processes, also for stainless steel. In this occasion, if the salt bath process is too expensive, it's possible to start the process in salt bath and prosecute it in other furnace with controlled atmosphere.