

ACCELERAZIONE DELLA CARBURAZIONE IN GAS CON CATALIZZATORI.

GIANOTTI ELIO

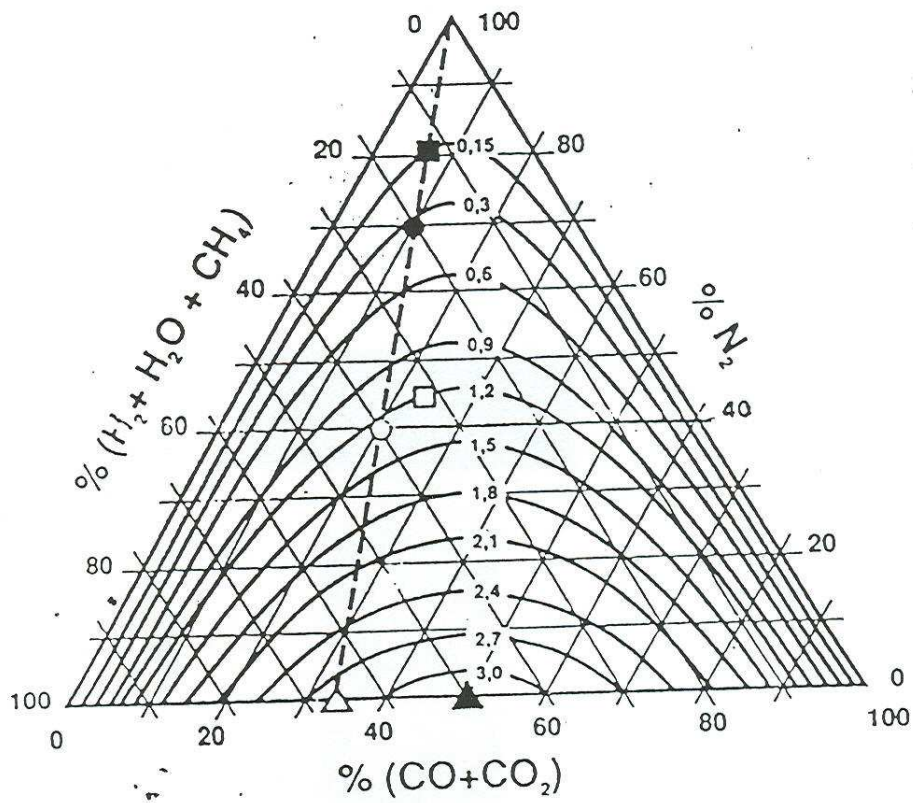
TRATTAMENTI TERMICI FERIOLI & GIANOTTI S.p.A TORINO

Con atmosfere ricavate da esogas è difficile cementare a velocità normali ottenibili con endogas o comunque con atmosfere ottenute in situ con almeno 20% di CO. Pur lavorando con potenziali di C intorno allo 0,9-1%, calcolati in base alle costanti di equilibrio dei gas, non si riescono ad ottenere, nella realtà, concentrazioni di C nella superficie dell'acciaio superiori a 0,3-0,4%.

Aumentando il potenziale cementante dell'atmosfera per sopperire alla scarsa cessione di C si ottengono in genere depositi di C sulla superficie senza che si migliori di molto la situazione. Il fenomeno è ben noto ed è stato oggetto di studi che hanno fra l'altro portato alla costruzione del diagramma ternario illustrato in fig. 1. In tale diagramma viene quantificato il fenomeno introducendo un parametro definito in inglese "carbon transfer coefficient".

Concettualmente la capacità di una miscela gassosa di trasferire carbonio ad una superficie in grado di scioglierlo, è legato alla velocità di reazione dei gas che costituiscono la miscela. Per fare un esempio elementare le tre reazioni illustrate in fig. 2 sono elencate in ordine di velocità di reazione: tenendo conto che in un esogas le quantità di CO₂ e H₂ sono molto basse è evidente che il trasferimento del C alla superficie dell'acciaio avverrà in prevalenza in questo caso, con la reazione 3 che è molto lenta.

Nel diagramma di fig. 1 è abbastanza agevole identificare tramite il coefficiente di trasferimento U come le miscele povere di CO e H₂ siano le più lente a cedere carbonio, e posto ad esempio uguale a 1 le velocità della miscela di endogas ricavate da CH₄ o C₃H₈, la velocità di un gas ricavato da 20% di metanolo dissociato in N₂ è ridotta di circa 8 volte.



		[cm ² /sec]
■	20% di CH ₃ OH dissociato in N ₂ (8% CO, 12% H ₂ , 80% N ₂)	$U = 0,15 \cdot 10^{-5}$
●	30% di CH ₃ OH dissociato in N ₂ (10% CO, 20% H ₂ , 70% N ₂)	$U = 0,35 \cdot 10^{-5}$
□	Endogas da C ₃ H ₈ (20% CO, 40% H ₂ , 40% N ₂)	$U = 1,2 \cdot 10^{-5}$
○	Endogas da CH ₄ (23% CO, 32% H ₂ , 45% N ₂)	$U = 1,3 \cdot 10^{-5}$
△	CH ₃ OH dissociato (33% CO, 67% H ₂ , 0% N ₂)	$U = 2,8 \cdot 10^{-5}$
▲	CO + H ₂ (50% CO, 50% H ₂ , 0% N ₂)	$U = 3,1 \cdot 10^{-5}$

Fig. 1 - Valori di U a 900 °C in funzione della composizione dell'atmosfera

L'idea di un catalizzatore per aumentare la velocità di reazione e portare quindi un gas povero a poter cementare con le stesse velocità di miscele tipo endogas da metano o propano o da dissociazione di metanolo in N₂, è nata da un cattivo funzionamento di un impianto di cementazione di sala tempra di una grande industria. Il forno di cementazione dava problemi di insufficiente arricchimento di C in superficie e di conseguenza scarsa profondità di cementazione dei particolari cementati.

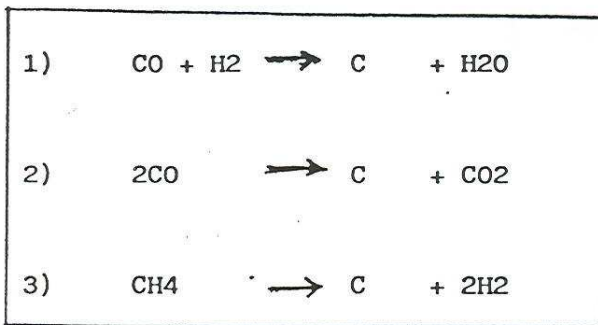


FIG.2 Reazioni di equilibrio nella carburazione. C è il carbonio diffuso nell'acciaio.

Su alcuni particolari, sui quali dopo lavaggio non era stata fatta per errore la risciacquatura, si era notato invece che i tenori di C superficiali, e le profondità, erano corrette e sui pezzi non c'erano più depositi di fuliggine. Altri pezzi lavati in un'altra lavatrice non avevano avuto miglioramenti ed erano risultati di scarto come tutti i pezzi lavati e risciacquati.

Risaliti alla composizione chimica dei detersivi, vedi fig.3, risultava che il detersivo "efficiente" era a base di carbonati alcalini mentre l'altro era a base di detersivi organici. La verifica fu fatta caricando alcuni particolari immersi in Na₂CO₃, altri in NaOH e lasciandoli asciugare prima dell'introduzione in forno. I risultati ottenuti furono positivi ed identici a quelli ottenuti col detersivo. L'analisi di questi risultati porta a supporre, come d'altronde era già stato verificato nel vetusto metodo di cementazione a carbonella, che gli ossidi dei metalli alcalini, che si formano ad alta temperatura per calcinazione dal carbonato o dall'idrossido, hanno un energico effetto catalizzante sulle reazioni che portano a liberare Carbonio. Si è deciso a questo punto

di fare delle prove di laboratorio per verificare la correttezza delle osservazioni fatte e tentare di quantificare l'efficacia del probabile catalizzatore sul citato "carbon transfer coefficient"

DETERSIVO ALCALINO/ Miscela di sali alcalini quali fosfati -silicati- idrati-carbonati, con idrocarburi alifatici
DETERSIVO NON ALCALINO: Miscela di alcanolammidi di acidi grassi, saponi amminici disperdenti, antischiuma

FIG.3- Composizione chimica detersivi.

In un piccolo forno industriale, tipo "sealed quench", adatto a cementare con atmosfere gassose si sono fatte prove di carburazione su provini di acciaio 19MnCr5 usando i tre tipi di atmosfere elencati in fig. 4

20% di CH ₃ OH dissociato in N ₂	(8% CO, 12% H ₂ , 80% N ₂)
30% di CH ₃ OH dissociato in N ₂	(10%CO, 20% H ₂ , 70% N ₂)
ENDOGAS da CH ₄	(20%CO, 40% H ₂ , 40% N ₂)

FIG. 4 - Atmosfere usate per la prova di carburazione con catalizzatore.

E' stato scelto un acciaio 19MnCr5 con composizione elencata in fig.5 perché è quello sul quale si erano verificate le anomalie nel forno industriale citato. Su ciascuna delle tre infornate di prova sono stati caricati tre provini nelle seguenti condizioni:

- A provino lavato e risciacquato perfettamente
- B provino non lavato ma preossidato a 450°
- C provino lavato in soluzione di NaOH al 20% e a 70°C e lasciato asciugare senza risciacquo. Quest'ultimo provino dopo asciugatura presentava una superficie imbiancata. Tale colore testimoniava la presenza di Na₂ CO₃ sul pezzo.

Le tre cementazioni sono state condotte ad una temperatura di 920° con una durata di 4 ore di fase carburante. Il potenziale di C è stato regolato analizzando in continuo il CO e la CO₂ all'interno del forno ed è stato pilotato con aggiunte di metano per ottenere un potenziale di C= 08% secondo le tabelle di Montevichi illustrate in fig.6. Dopo cementazione i provini sono stati temprati in olio.

C 018 , Si 028, Mn 1,06, Cr 0,947, Mo 0,012, Al 0,028, Cu0,217, S 0,034, P 0,005

FIG.5 - Composizione chimica dell'acciaio usato per le prove di carburazione con catalizzatore.

I risaltati ottenuti sono esposti nella fig. 7

Tipo atm.	Provini A durezza e %C superf.	Provini A prof.efficac cement.	Provini B dur.% C superf.	Provini B prof.effic. cementaz.	Provini C dur.%C superf.	Provini C prof.effic. cement.
8%CO	HRC50 C=045	0,4 mm	HRC49 C=046	0,4mm	HRC64 CO,80	0,8mm
10%CO	HRC50 C=042	0,4 mm	HR51 C=045	0,4 mm	HRC64 CO,82	0,8 mm
20%CO(endogas)	HRC63 C=085	0,8 mm	HRC63 C=0,83	0,8 mm	HRC64 CO,80	0,8 mm

FIG.7 - Cementazione a 920°, 4 ore di fase carburante

- Provini A lavati e sciacquati

Provini B preossidati a 450°

Provini C lavati in soluzione di NaOH al 20% e non sciacquati

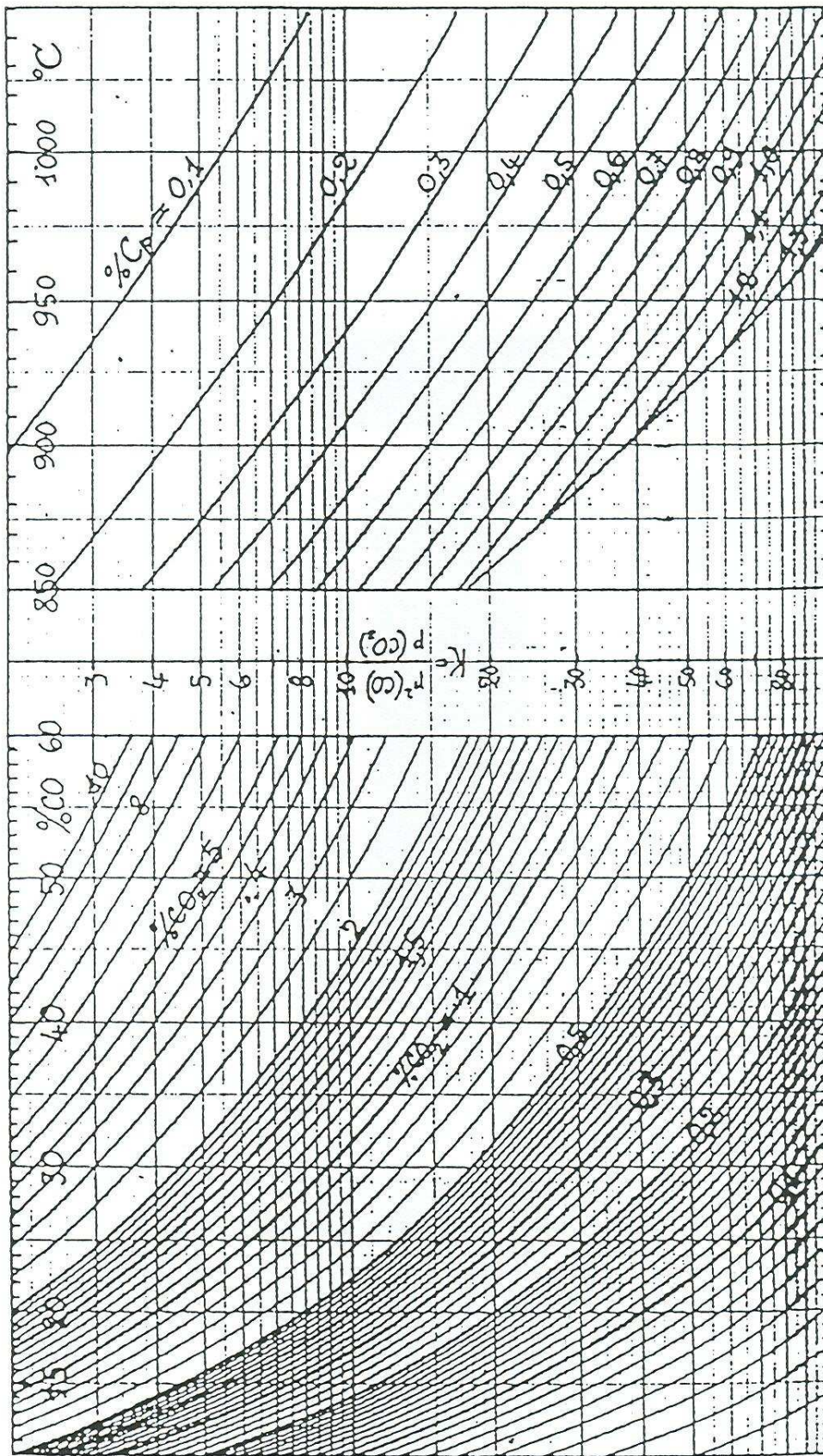


Fig. 6 - Diagramma generale di equilibrio per la cementazione, prevedendo il controllo mediante %CO₂ e %CO

CONCLUSIONI

Dall'esame della fig.7 si può notare che nel caso di utilizzo di atmosfere povere, con basso "carbon transfer coefficient", si ha rispetto all'endogas una carburazione decisamente meno attiva che porta, adottando la regolazione del potenziale di C dell'atmosfera secondo le costanti di equilibrio dei gas, a dei valori superficiali di C e a delle prof.tà efficaci di indurimento decisamente insufficienti.

Nel caso delle colonne dei provini C, con la superficie rivestita di NaOH, la differenza dei risultati fra endogas e i gas più poveri scompare. Segno evidente questo che tale sostanza agisce da catalizzatore nella reazione di equilibrio ed avvicina il "carbon transfer coefficient" delle atmosfere povere a quelle dello endogas.

Leggendo infine l'ultima colonna orizzontale della tabella si può notare come cementando con endogas risulta ininfluenta la presenza dell'NaO, quindi la capacità accelerante delle reazioni di cementazione dell'NaO non supera le velocità di reazione dei gas caratteristici dell'endogas.