

Nitrurazione gassosa - decadimento e scagliatura dei crogioli di acciaio inox

Gaseous nitriding- Scaling and failure of stainless steel crucible

Elio Gianotti - Trattamenti Termici Ferioli e Gianotti - Rivoli (TO)

ABSTRACT

It's well known that after months or years of works the walls of the crucibles or fixtures became before of colour gray and, after other time, starts the formation of scales with thickness of some tens microns.

At the starting of this phenomena apparently there aren't problems in the process, but time after become very difficult to obtain the nitriding potential and the formation of the nitrides. To compensate this situation normally is increased the ammonia flow through the crucible, but this is not sufficient because the white layer can vary from 5 to 20 microns and the nitrides formation is not uniform.

In this work we will try to search the cause of the walls deterioration of the crucibles that are made in stainless steel Ni – Cr based.

We will start with the analysis of the powder and scaling scraped from the crucible walls to determine by diffractometer the presence of nitride phases. This phases can influence the ammonia dissociation rate because the nitrides are working as catalytic agent and so disturb the process.

After this control a further thermodynamic calculation to verify theoretical possibility of compound formation that can influence the process is made.

At the end of research some suggestions will be proposed to avoid or mitigate the problem to the heat treaters that have all the days to fight against quality and prices.

Key words: nitriding – crucible – dissociation rate.

INTRODUZIONE

È noto a chi esercita a livello industriale il processo di nitrurazione che, dopo tempi abbastanza lunghi, a volte mesi, a volte anni, le pareti degli attrezzi e dei crogioli assumano dapprima un colore grigio argento e, dopo altro tempo ancora, sulle pareti si formino e tendano a staccarsi delle scaglette dello spessore di qualche decina di micron (vedi fig.1).

All'inizio del formarsi di questo difetto non si notano apparenti anomalie nella conduzione del processo di nitrurazione, solo mesi più avanti si comincia ad avere difficoltà nel raggiungere il potenziale di nitrurazione necessario per l'equilibrio con le fasi dei nitruri richieste nel processo.

È necessario aumentare sempre di più il flusso di NH_3 per avere un grado di dissociazione sufficientemente basso ed anche nel caso in cui lo si riesca a raggiungere, l'uniformità della composizione e dello spessore delle fasi di nitrurazione è molto incostante. Nella stessa infornata si possono trovare pezzi che hanno spessore di oltre bianca che varia da 5 a 20 μm , anche se i pezzi sono stati caricati a pochi cm di distanza uno dall'altro.

In questo lavoro si cerca di capire quale è il fenomeno che determina il deterioramento delle pareti e delle attrezzature di acciaio inox austenitico, che normalmente si usa per la costruzione, al fine di prevenirne la sostituzione visti i costi ormai proibitivi del Ni ed evitare il rifacimento di infornate risultate non conformi per il deterioramento delle attrezzature.

Si partirà dall'analisi delle polveri e scaglie ricavate dalla superficie delle attrezzature per ricavarne la possibile composizione, si tenterà poi tramite diffrattometro di identificare la presenza di fasi di nitruri di Fe o di Cr che possono influire con la loro presenza sul grado di dissociazione dell' NH_3 durante il processo in quanto agiscono da catalizzatori sulla dissociazione.

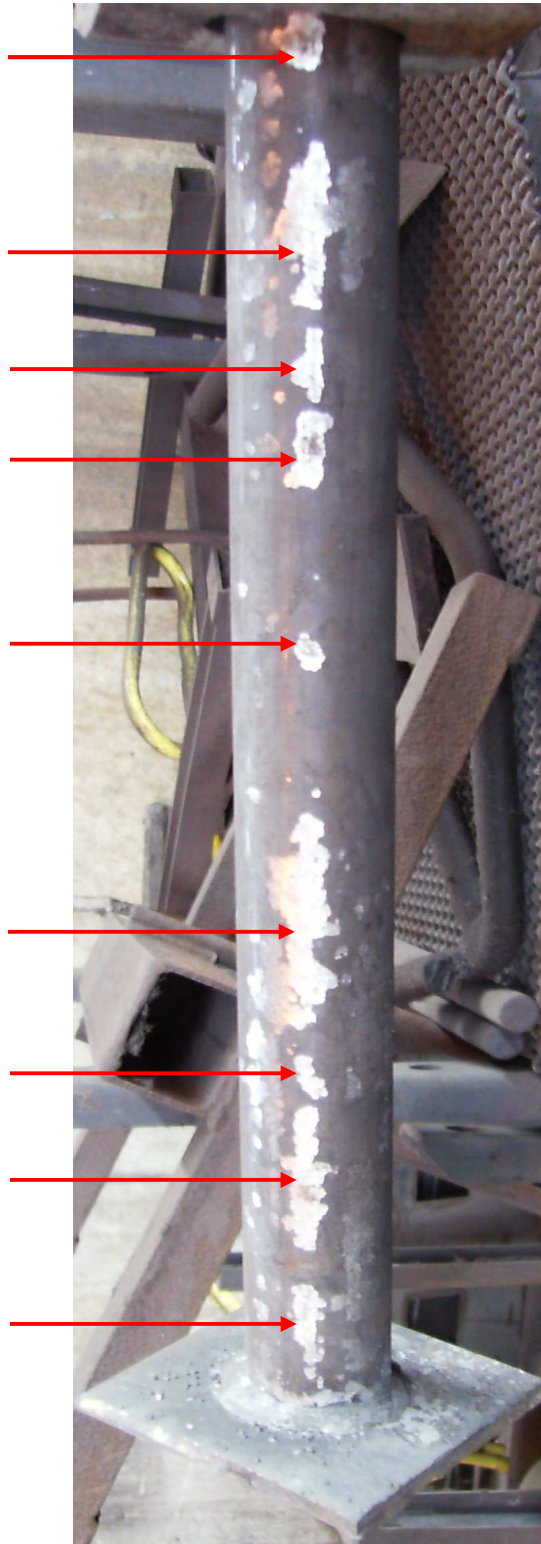


Fig.1 Le frecce rosse indicano la presenza di scaglie di colore argento sulla superficie dell'attrezzo di nitrurazione.

Fig.1 The red arrow are showing the silver colored flakes on the surface of the nitriding fixture.

Verrà successivamente fatta una verifica a livello di equilibri termodinamici per dare una spiegazione sulla reale possibilità di formazione di composti di nitruri di tipo epsilon (ϵ) in un acciaio inox con Cr che fa da barriera al Fe.

Infine alcuni consigli pratici finali scaturiti dalle osservazioni fatte durante le ricerche dovrebbero dare un aiuto a chi giornalmente deve affrontare i temi dei costi di produzione uniti alla qualità della fornitura.

ANALISI AL DIFFRATTOMETRO DELLE POLVERI E SCAGLIE

Alcuni campioni catalogati con le lettere da A a E sono stati ricavati raschiando le pareti degli attrezzi compromessi. L'analisi dei picchi ha confermato la presenza di fasi di nitruri che evidenziano l'aggressione dell' NH_3 alle pareti delle attrezzature costruite con acciai al Cr Ni austenitici. Vedi fig.2.

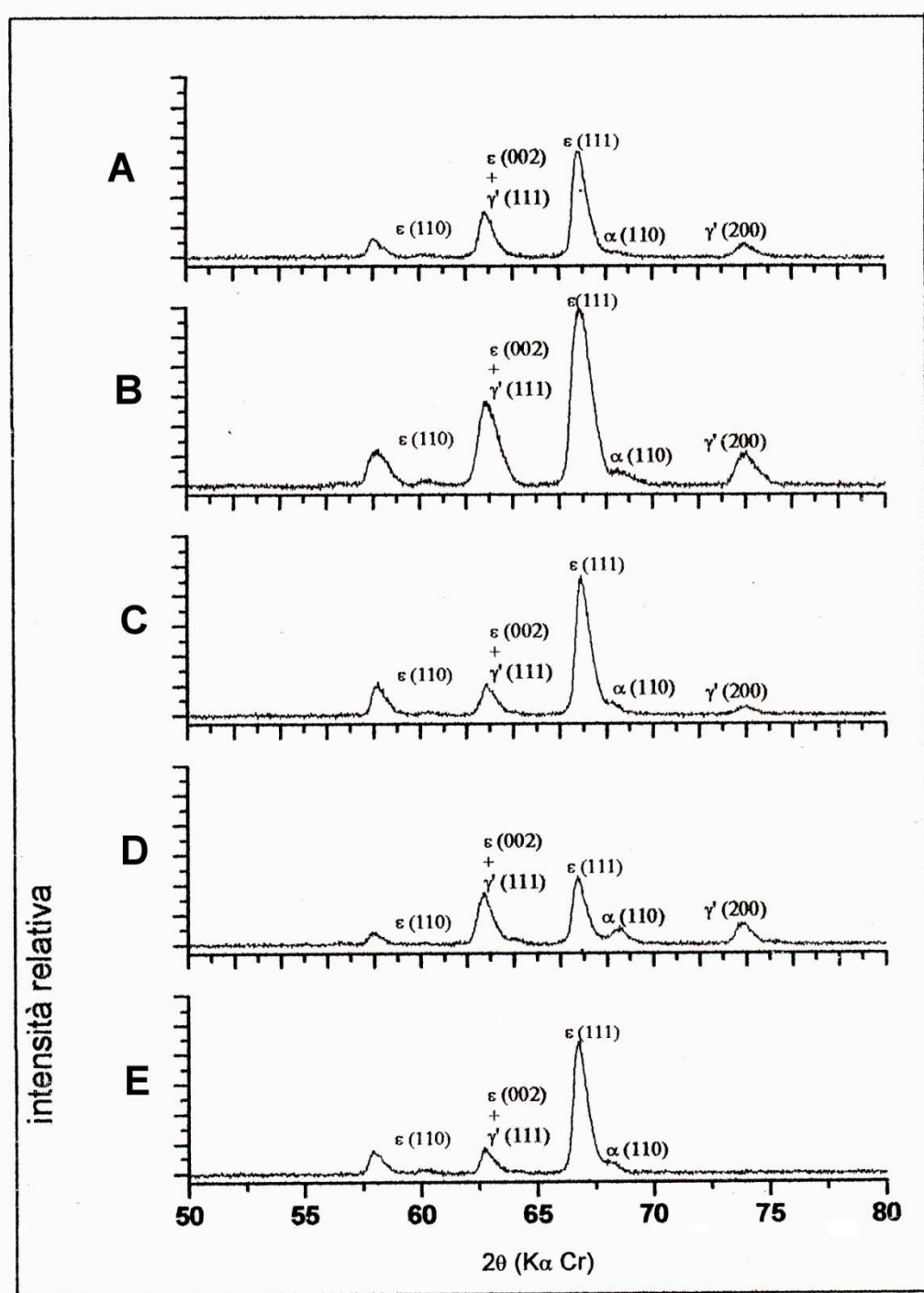


Fig.2 Diffratogrammi relativi alle polveri e scaglie ricavate dalla superficie degli attrezzi di nitrurazione. Sono presenti fasi di nitruri di Fe.

Fig.2 Diffraction peaks of powder and flakes scraped off from the fixtures surfaces. Nitride phases are displayed.

ESAME DEI PARAMETRI DI PROCESSO DELLA NITRURAZIONE

Sia il processo di nitrurazione che quello di nitro carburazione o nitrurazione morbida sono trattamenti termici che comportano l'adsorbimento e la dissoluzione di azoto nascente sulla superficie di acciai da costruzione e la sua successiva diffusione verso l'interno al fine di aumentare la durezza superficiale e la resistenza all'usura ed al grippaggio della superficie dei pezzi da nitrurare. Facendo passare un flusso di NH_3 a temperatura di $500 \div 580^\circ\text{C}$ sulla superficie dell'acciaio la molecola di NH_3 si dissocia, dapprima più lentamente per la presenza del solo Fe che agisce da blando catalizzatore poi sempre più velocemente man mano che si formano nitruri sulla superficie dell'acciaio, che aumentano il potere catalizzante sulla reazione di dissociazione del NH_3 secondo la reazione



L'azoto nascente che è chimicamente molto aggressivo tende a combinarsi con gli atomi di Fe e di altri elementi metallici presenti quali Al, Mo, Cr ecc. per dare origine a nitruri che hanno durezza molto elevate. Avremo quindi all'inizio la formazione di una soluzione solida di N nel reticolo cristallino della superficie dell'acciaio a concentrazione crescente col passare del tempo se la dissociazione dell' NH_3 è tale da alimentare di Azoto sempre nuovo la superficie.

Come tutte le soluzioni solide anche questa avrà una durezza maggiore del metallo base, ed è chiamata fase α .

Quando la concentrazione dell'azoto raggiunge valori intorno a 5.7 – 6.1% si formerà un nitruro corrispondente alla formula chimica Fe_4N chiamato gamma primo (γ^1) che cristallizza nel reticolo cubico a facce centrate.

All'aumentare della concentrazione dell'N si formerà un altro nitruro corrispondente alla formula Fe_{2-3}N , con contenuto di N fra 7.8 e 11.3% chiamato fase epsilon (ϵ) che cristallizza in forma esagonale.

Questo nitruro ha un aspetto visivo bianco argento e dà questo colore caratteristico alle superfici che lo contengono.

Lo strato superficiale di questo nitruro viene chiamato coltre bianca ed ha particolari proprietà anti grippanti come tutti i composti che cristallizzano nel sistema esagonale.

È evidente che più sarà alta la quantità di N nascente disponibile e maggiore sarà la concentrazione del N sulla superficie dell'acciaio.

Lehrer è stato il primo che ha messo in relazione in un diagramma di stato la presenza delle fasi dei nitruri con il potenziale nitruante (cioè la capacità di cedere azoto nascente) dell'atmosfera del forno (vedi fig.3).

Applicando la legge di azione di massa alle reazioni di dissociazione del NH_3 si ricava la costante K dell'equilibrio dei gas in reazione.

$$K_T = p(\text{NH}_3) / p(\text{H}_2)^{3/2}$$

È chiaro che quanto più sarà alta la concentrazione dell' NH_3 rispetto all' H_2 tanto sarà più alto il potere nitruante dell'atmosfera.

In questo equilibrio fra gas non viene conteggiato $[\text{N}]$ l'azoto nascente perché entra nell'acciaio al momento della sua formazione.

Dal diagramma di Lehrer è possibile verificare come all'aumentare del valore di K , a temperatura costante, aumenta la quantità di N che dapprima entra in soluzione nel Fe e poi forma composti sempre più ricchi di N (fasi γ^1 e ϵ).

Per comodità pratica dei trattamentisti sull'asse delle ordinate, in alto, sono stati messi i valori di dissociazione dell' NH_3 letti direttamente sulla buretta ad acqua di controllo manuale dell'atmosfera del forno che corrispondono ai valori di K segnati in basso.

Il diagramma di Lehrer prende in considerazione il ferro puro ma può essere applicabile con buona approssimazione anche agli acciai debolmente legati.

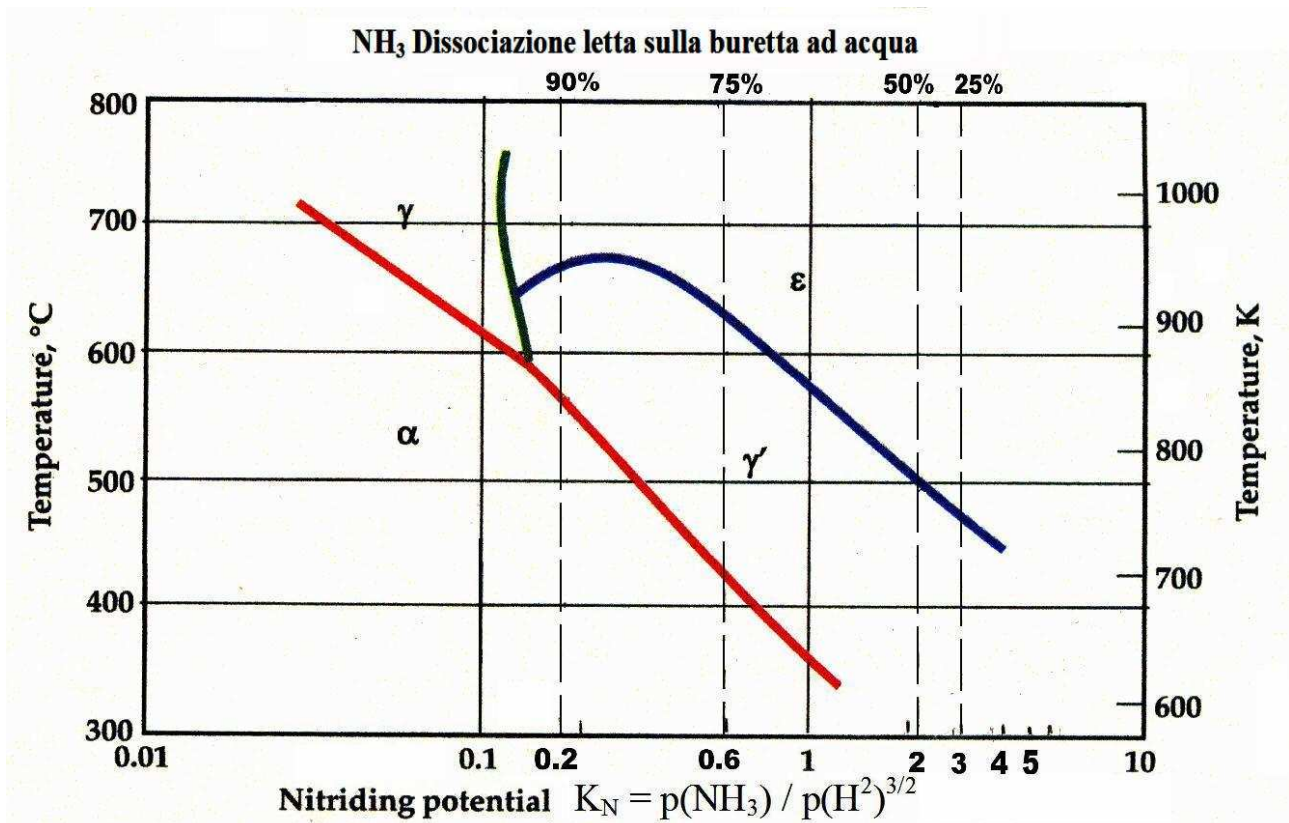


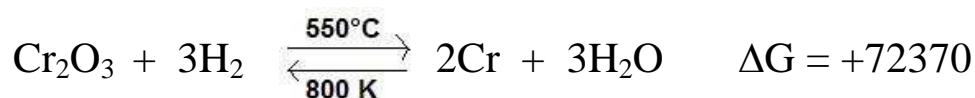
Fig.3 Diagramma di stato di LEHRER sugli equilibri delle fasi Fe-N in funzione della temperatura e del potenziale nitrurante dell'atmosfera.

Fig.3 LEHRER diagram showing the equilibrium between nitride phases, temperature and atmosphere nitriding potential.

EQUILIBRI TERMODINAMICI

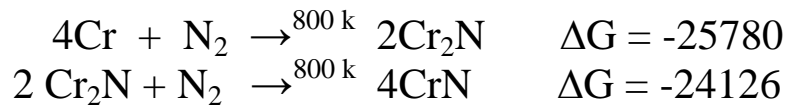
Agli effetti dell'influenza dell'atmosfera nitrurante sulle attrezzature usate nei forni di nitrurazione vengono qui prese in considerazione le possibilità di formazione o di trasformazione di alcuni composti che si formano o potrebbero formarsi nel contatto fra gas e l'acciaio inox del forno durante il processo di nitrurazione.

- Equilibrio Cr₂O₃ - H₂ sulle attrezzature e sulla lamiera del crogiolo



La reazione ha ΔG positivo quindi non è possibile che l'H₂ liberato dall'NH₃ durante la nitrurazione riduca gli ossidi a Cr libero.

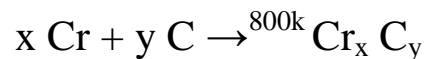
Equilibrio Cr - N₂ sulle attrezzature e sulla lamiera del crogiolo



Il ΔG negativo conferma la possibilità di formazione di nitruri di Cr che esercitano un'azione catalizzante sulla dissociazione dell' NH_3 con azione deleteria sul potenziale nitrurante dell'atmosfera.

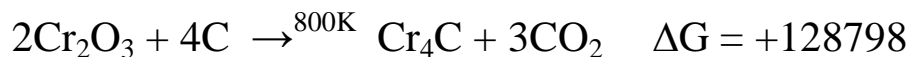
• Equilibrio Cr - C sulle attrezzature e sulla lamiera del crogiolo

Le reazioni



dove per Cr_xC_y si intende Cr_4C ; Cr_7C_3 ; Cr_{23}C_6 ; Cr_3C_2 hanno tutte ΔG negativo per cui è possibile che le lamiere del crogiolo durante il primo riscaldamento lasciano precipitare dei carburi di cromo impoverendo le lamiere della % di Cr libero necessaria per avere l'inossidabilità.

Non è possibile invece la formazione di carburi di Cr a spese del Cr_2O_3 come dimostra il bilancio termico della reazione



Con la perdita dell'inossidabilità della lamiera è possibile la formazione di isole di ossidi di ferro nella fase di riscaldamento del forno, che precipitano prevalentemente ai bordi dei grani cristallini; la formazione di ossidi di ferro lascia delle superfici libere all'aggressione da parte dell' NH_3 durante la fase di nitrurazione. Si forma quindi un reticolo di nitruri di ferro che penetra all'interno dell'edificio cristallino sgretolandolo con il passare del tempo secondo le leggi di diffusione dell'azoto e dando origine alle caratteristiche scaglie che si notano sulla superficie del crogiolo e che tendono a staccarsi con il tempo.

La formazione del reticolo di nitruri a bordo grano ha come conseguenza secondaria la diminuzione del potere nitrurante dell'atmosfera per il noto effetto catalizzante sulla dissociazione dell' NH_3 esercitato dai nitruri della coltre bianca.

AZIONI PREVENTIVE ED AZIONI DI RECUPERO

Per evitare l'innescarsi del fenomeno di corrosione intercristallina, caratteristico delle leghe inox al CrNi è necessario tenere i tenori di C dell'acciaio il più vicini possibile allo zero oppure aggiungere elementi leganti assieme al Cr che abbiano maggiore affinità verso il C che non il Cr stesso come il Titanio o il Niobio.

Si preserva in questo modo l'impoverimento di Cr della superficie e quindi la sua inossidabilità.

L'influenza della precipitazione di carburi sulla inossidabilità è un fenomeno ben noto nel campo delle leghe inox al Cr e, come si è visto, agisce nello stesso modo sulle possibilità di formazione di nitruri di Fe nel caso della nitrurazione.

Sarà bene quindi utilizzare classici acciai stabilizzati al Ti o al Nb già ampiamente utilizzati nella tecnica delle costruzioni per la loro capacità di inibire la precipitazione di carburi di Cr alle temperature di 500÷600°C.

Nel caso in cui dovesse verificarsi il fenomeno della scagliatura e della polverizzazione delle attrezzature si noterà un progressivo impoverimento del potenziale nitrurante dell'atmosfera che si potrà compensare agli inizi con un maggior flusso di NH_3 per tenere bassa la dissociazione.

Ma col tempo la nitrurazione tenderà a peggiorare fino a non riuscire più ad ottenere le fasi dei nitruri richiesti, aumenterà progressivamente la disuniformità delle cariche con pezzi che sono ancora nei limiti richiesti ed altri che pur essendo caricati adiacenti a questi mancano addirittura della fase epsilon ϵ .

In questo caso è necessario sostituire le attrezzature ed il crogiolo oppure eliminare lo strato superficiale compromesso usando metodi abrasivi forti: possono essere usate mole con impasti speciali per frantumare la superficie durissima oppure si può ricorrere alla sabbiatura ad aria compressa con sabbia silicea o corindone o ossidi vari.

È naturalmente da evitare l'uso della graniglia metallica perchè lascerebbe spalmato sulla superficie uno strato di Fe che si trasformerebbe subito in nitruri con gli effetti deleteri già visti.

BIBLIOGRAFIA

- O. Kubaschewski - Metallurgical Thermochemistry – Pergamon Press
- I. Barin and O. Knacke – Thermochemical properties of inorganic substance – 1973 Berlin Springer Verlag