

# OSSIDAZIONE INTERCRISTALLINA NELLA CEMENTAZIONE GASSOSA IN ENDOGAS

(Grain boundary oxidation in endothermic gas carburising process)

Elio Gianotti – Trattamenti Termici Ferioli e Gianotti – Torino  
Irene Calliari, Marzia Zanesco ed Emilio Ramous – DIMEG Università di Padova

## Introduzione

La carburazione gassosa in atmosfera controllata è il processo più diffuso fra quelli d'indurimento superficiale per diffusione.

Da un po' di anni si sta sviluppando parallelamente un processo analogo condotto in forni a vuoto che presenta alcuni vantaggi importanti fra i quali l'elevata compatibilità ambientale e la mancanza di ossidazione superficiale intercristallina. L'applicazione dei processi in bassa pressione o in plasma è purtroppo però ancora frenata dai costi, sia di investimento che di esercizio, più elevati rispetto ai forni in atmosfera controllata e dalla scarsa uniformità di penetrazione della carburazione.

Visto quindi che dovremo utilizzare sicuramente per molti anni ancora la vecchia tecnologia si è cercato in questo lavoro, se non di risolvere il problema della ossidazione intercristallina (1), almeno di chiarirne la natura e di darne delle spiegazioni.

A tal fine si è esaminato il fenomeno dapprima con un approccio puramente teorico basato sugli equilibri termodinamici delle reazioni che possono avvenire fra i gas presenti nelle atmosfere carburanti e la superficie dell'acciaio nel quale sono sciolti elementi leganti metallici e non metallici. In un secondo tempo è stata esaminata la superficie dell'acciaio al microscopio elettronico al fine di valutare sia la morfologia che la struttura cristallina delle zone ossidate e, successivamente, la composizione chimica delle stesse per stabilire, se possibile, dei nessi con gli equilibri termodinamici prima esaminati.

Lo spessore degli strati superficiali interessati dall'ossidazione è generalmente modesto, di alcuni micron, ed aumenta all'aumentare della durata del trattamento di cementazione, come già osservato da Fischer (2). Spesso l'ossidazione segue i bordi dei grani. E' quindi facilmente intuibile la pericolosità di questi "cunei" superficiali che possono creare punti di innesco per rotture a fatica in tutte le superfici che non vengono rettificate dopo il trattamento di cementazione e tempra. La moderna tecnologia tende infatti ad esasperare il rapporto peso-prestazioni per motivi economici, e sempre per lo stesso motivo tende ad eliminare la rettifica su particolari di grandi serie quali possono essere i denti degli ingranaggi che sono particolarmente sensibili al fenomeno.

## Considerazioni termodinamiche

L'endogas è il gas portante maggiormente utilizzato nei processi di cementazione in gas.

La sua composizione chimica, quando è generato da gas naturale che è composto prevalentemente da metano, è una miscela di gas comunemente chiamata 40-40-20, perché contiene principalmente 40% di N<sub>2</sub>, 40% di H<sub>2</sub> e 20% di CO.

Con questi gas sono presenti in quantità minime H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> con altri idrocarburi ed O<sub>2</sub>. Tutti questi gas sono in equilibrio fra di loro e non si può variare la concentrazione di uno di essi senza far variare la concentrazione di tutti gli altri per la ben nota legge di azione di massa.

Di questi gas l'H<sub>2</sub>O, la CO<sub>2</sub> e naturalmente l'O<sub>2</sub> possono ossidare il Fe e tutti i metalli e metalloidi che si trovano nell'acciaio se si verificano le adatte condizioni termodinamiche.

Gli equilibri che si vengono a creare nell'atmosfera cementante, considerata a 900°C e con un potenziale di C di circa 0.8% possono essere calcolati come segue:

a) tenore di CO<sub>2</sub>

misurato con cella a raggi infrarossi deve essere circa 0.18 % (vedi tab. Lindberg) che corrisponde ad una pressione parziale  $p(\text{CO}_2) = 0.0018 \text{ bar}$  ( $10^{-2.74} \text{ bar}$ )

b) tenore di H<sub>2</sub>O

misurato con *dew point analyser* deve essere circa 20°F (circa -7°C) (vedi tab. Lindberg) che corrisponde ad una pressione parziale  $p(\text{H}_2\text{O}) = 0.0033 \text{ bar}$  ( $10^{-2.48} \text{ bar}$ )

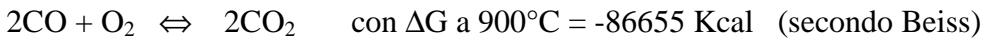
c) tenore di O<sub>2</sub>

misurato con la sonda ad ossigeno deve dare un segnale di 1133 mV (vedi tab. Corning relativa alla sonda O<sub>2</sub>) che corrisponde ad una pressione parziale  $p(\text{O}_2)$  di  $10^{-20.2} \text{ bar}$  (vedi formula di Nernst)

Per verificare se le pressioni parziali dei tre gas ricavate da tabelle di uso industriale sono fra loro termodinamicamente compatibili le possiamo confrontare a due a due utilizzando l'energia libera  $\Delta G$  delle reazioni:

a<sub>1</sub>) O<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>

La reazione che lega i due gas è



$$\ln K = \frac{86655}{1.987 \cdot 1173} = 37.18 \quad \text{da cui } K = e^{37.18}, \quad \text{siccome } K = \frac{p(\text{CO}_2)^2}{p(\text{CO})^2 \cdot p(\text{O}_2)};$$

sostituendo i valori si avrà:

$$e^{37.18} = \frac{p(\text{CO}_2)^2}{0.2^2 \cdot 10^{-20.2}} \quad ; \quad p(\text{CO}_2) = 0.0019 \text{ bar}$$

b<sub>1a</sub>) O<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O

La reazione che lega i due gas è:

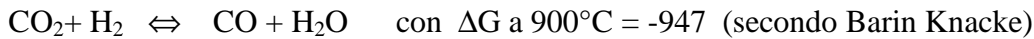


$$\ln K = \frac{87000}{1.987 \cdot 1173} = 37.3 \quad \text{da cui } K = e^{37.3}$$

$$K = \frac{p(\text{H}_2\text{O})^2}{p(\text{H}_2)^2 \cdot p(\text{O}_2)} \quad ; \quad \text{sostituendo i valori : } e^{37.3} = \frac{p(\text{H}_2\text{O})^2}{0.4^2 \cdot 10^{-20.2}} \quad ; \quad p(\text{H}_2\text{O}) = 0.0039 \text{ bar}$$

b<sub>1b</sub>) CO<sub>2</sub>- H<sub>2</sub>O

La reazione che lega i due gas è:



$$\ln K = \frac{947}{1.987 \cdot 1173} = 0.40 \quad \text{da cui } K = e^{0.40}$$

$$K = \frac{p(\text{H}_2\text{O}) \cdot p(\text{CO})}{p(\text{CO}_2) \cdot p(\text{H}_2)} \quad \text{sostituendo i valori} \quad e_{0.40} = \frac{p(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0.2}{0.0019 \cdot 0.4} ; p(\text{H}_2\text{O}) = 0.0035 \text{ bar}$$

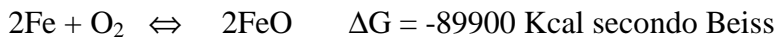
Si è verificato che i valori a) b) c) ricavati dalle tabelle elaborate per la conduzione industriale degli impianti sono con buona approssimazione compatibili con gli equilibri calcolati termodinamicamente a) b<sub>1a</sub>) b<sub>1b</sub>).

È quindi possibile, per esaminare il potere ossidante dell'atmosfera endotermica verso i componenti dell'acciaio da cementare, prendere in considerazione la sola pressione parziale dell'O<sub>2</sub>.

Al fine di stabilire dei limiti di sicurezza si può prendere in considerazione la p(O<sub>2</sub>) nell'endogas nel caso in cui si lavori con un potenziale di C molto basso per esempio C = 0.50%.

Secondo la tabella della Corning a tale valore corrispondono 1100 mV a 900°C e la relativa p(O<sub>2</sub>) calcolata con la formula di Nernst è 10<sup>-19.58</sup> bar.

L'equilibrio della reazione Fe- O<sub>2</sub> a 900°C è:



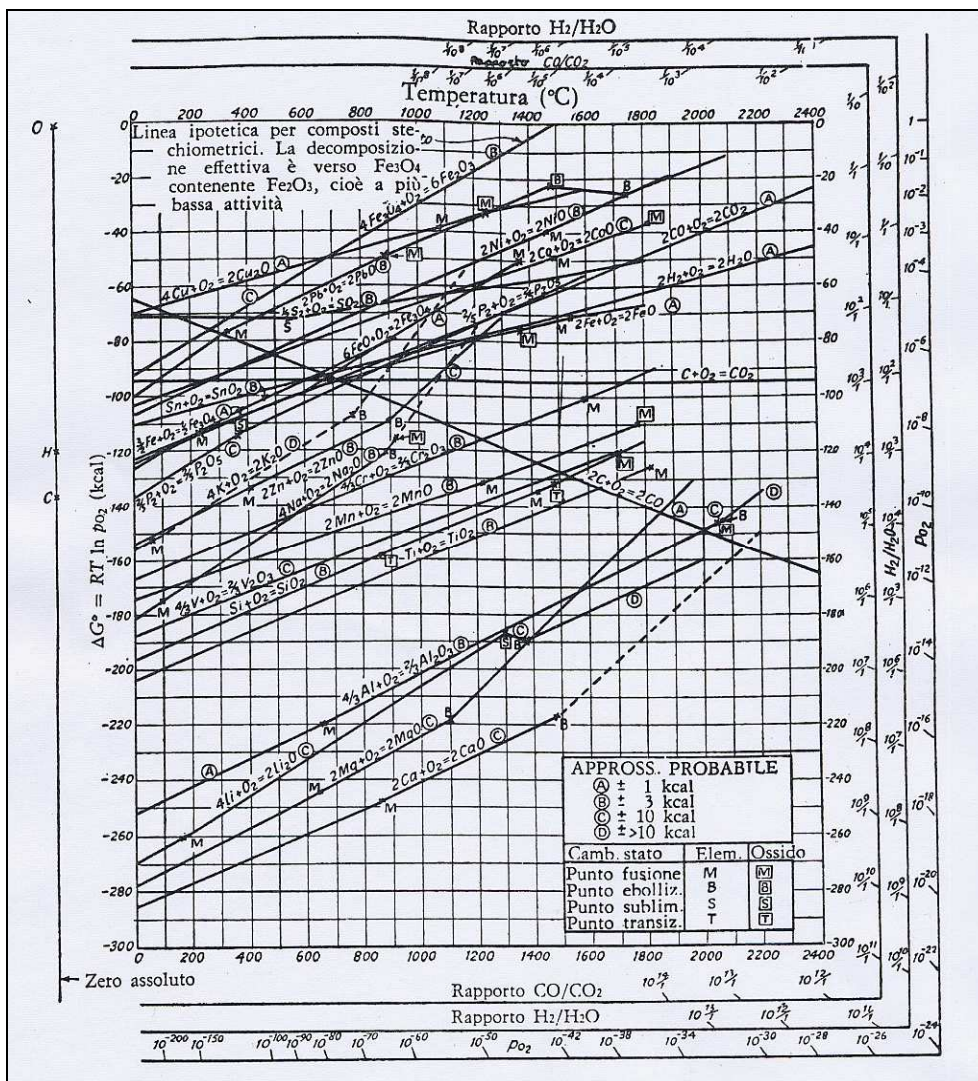
$$\ln K = \frac{89900}{1.987 \cdot 1173} = 38.57 \quad \text{da cui } K = e^{38.57}$$

$$K = \frac{1}{p(\text{O}_2)} = e^{38.57} \quad \text{da cui } p(\text{O}_2) = \frac{1}{e^{38.57}} = 1.775 \cdot 10^{-17} \text{ bar, con } p(\text{O}_2) = 10^{-16.75}$$

Il valore di p(O<sub>2</sub>) trovato conferma che in atmosfera di endogas, anche con potenziali di C pari a 0.50%, non vi può essere ossidazione del Fe. Al contrario se esistesse del FeO l'atmosfera lo ridurrebbe a Fe.

Dall'esame della reazione di ossidazione del Fe si può anche dedurre che in un forno che riesca a raggiungere un grado di vuoto superiore a 10<sup>-16.75</sup> bar, alla temperatura di 900°C, l'ossido di ferro presente si decompone in Fe ed O<sub>2</sub> che viene aspirato dalle pompe del vuoto, lasciando il Fe disossidato. Considerazione puramente teorica, perché a livello industriale vuoti di 10<sup>-13.75</sup> mbar non sono praticabili ed inoltre anche il Fe comincerebbe ad evaporare perché la sua tensione di vapore a 900°C è di circa 10<sup>-7</sup> mbar.

L'analisi termodinamica può essere utilizzata anche per individuare quali elementi fra quelli presenti in lega nell'acciaio possono dare luogo a fenomeni di ossidazione con pressioni parziali di O<sub>2</sub> pari o inferiori a 10<sup>-17</sup> bar a 900°C. Per non ripetere il calcolo delle variazioni di energia libera, le pressioni parziali di ossigeno di equilibrio per la formazione dei vari ossidi possono essere ricavate direttamente dal diagramma di Ellingham-Richardson che si riporta in fig.1.



**Fig.1** Diagramma di Ellingham-Richardson

Dal diagramma alla temperatura di 900°C si sono ricavati con buona approssimazione i valori riportati nella tab.1.

Reazione	$p(\text{O}_2)$ [bar]	$\Delta G$ [Kcal]
$2\text{Fe} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{FeO}$	$10^{-16.7}$	-88
$4/3\text{Cr} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2/3\text{Cr}_2\text{O}_3$	$10^{-24}$	-130
$2\text{Mn} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{MnO}$	$10^{-27}$	-145
$\text{Si} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SiO}_2$	$10^{-30}$	-160
$4/3\text{Al} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2/3\text{Al}_2\text{O}_3$	$10^{-36}$	-200
$2\text{Mg} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{MgO}$	$10^{-44}$	-230
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	$10^{-17}$	-90
$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$	$10^{-16}$	-87

**Tab.1** Equilibrio a 900°C della  $p(\text{O}_2)$  con ossidi metallici,  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  - Valori ricavati dal diagramma di Ellingham-Richardson.

Dalla tabella risulta che l'H<sub>2</sub> è più affine all'O<sub>2</sub> che non il Fe per cui lo preserva dall'ossidazione. Allo stesso modo sono più affini all'O<sub>2</sub> rispetto al Fe tutti i metalli elencati nella tab.1 presenti in lega nell'acciaio, non solo ma la p(O<sub>2</sub>) in equilibrio con ogni singolo ossido è inferiore a quella presente nell'endogas per cui tali metalli tendono ad ossidarsi. Invece il Co, Pb, Cu, Ni e S, che hanno meno affinità per l'O<sub>2</sub>, sicuramente non si ossidano. L'analisi termodinamica consente di stabilire quali metalli possono ossidarsi nelle condizioni considerate e all'equilibrio: ciò fa pensare quindi che gli ossidi che si formano nella zona superficiale dei pezzi durante la cementazione siano in prevalenza ossidi dei metalli elencati nella tab.1.

## Solubilità e diffusione dell'ossigeno

Anche i dati più recenti (3) confermano che la solubilità dell'ossigeno nel ferro  $\gamma$  è estremamente bassa: 2 ppm a 900°C (28 ppm a 1390°C, temperatura del peritettico ferro  $\gamma$ -ferro  $\delta$ -ossido di ferro liquido).

Anche l'ossidazione interna, come la cementazione, è un fenomeno controllato principalmente dalla diffusione dell'ossigeno in soluzione solida interstiziale nel ferro  $\gamma$ . Allora lo spessore di ossidazione, almeno negli acciai basso legati come quelli da cementazione, con buona approssimazione, dipende dalla durata del trattamento, secondo una legge quadratica:

$$x^2 = a \cdot t \cdot e^{-Q/RT}$$

dove  $x$  è lo spessore di penetrazione degli ossidi,  $a$  una costante,  $t$  il tempo,  $Q$  l'energia di attivazione del processo e  $T$  la temperatura assoluta.

Per verificare l'andamento dell'ossidazione superficiale durante la cementazione sono state eseguite prove di cementazione su due provini di diametro 25 e spessore 10 mm in un acciaio 16MnCr5 che sono stati identificati con i numeri 1 e 2.

### *Provino n°1*

Si è eseguita una cementazione in endogas per 4 ore, arrivando ad una profondità efficace di circa 0.6 mm. Il provino è stato poi tagliato in due metà e su di una metà è stato fatto un esame al microscopio ottico per rilevare la profondità dell'ossidazione intercrystallina che è risultata circa 5  $\mu$ m.

L'altra metà è stata riscaldata a 900°C per 4 ore in atmosfera di aria per ossidarla alla stessa temperatura e con gli stessi tempi della cementazione. Dopo il trattamento è stata esaminata al microscopio e si è rilevata una ossidazione totale di circa 0.15 mm ed una ossidazione intercrystallina, che è rimasta pressoché invariata, cioè 5 micron.

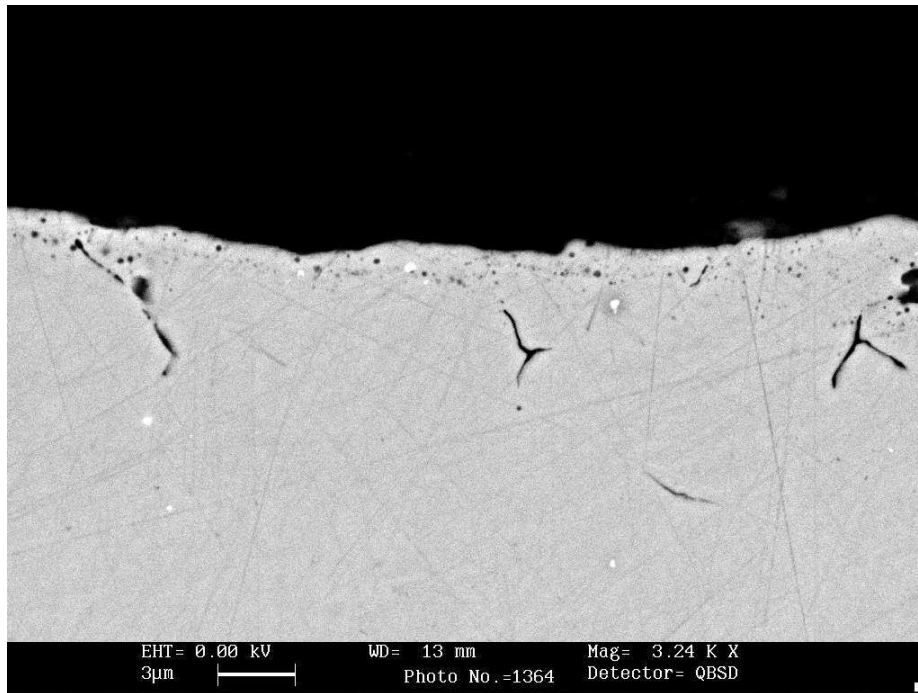
### *Provino n°2*

È stato cementato in endogas per 10 ore, arrivando ad una profondità efficace di circa 2 mm. Come per il provino n.1, è stato poi tagliato in due metà. Sulla prima metà con l'esame al microscopio ottico si è rilevata una ossidazione intercrystallina di circa 40  $\mu$ m.

La seconda metà è stata scaldata a 900°C per 10 ore, in aria, alla stessa temperatura e con gli stessi tempi della cementazione. Dopo questo trattamento si è rilevata una ossidazione totale di circa 0.4 mm ed una ossidazione intercrystallina ancora di circa 40  $\mu$ m.

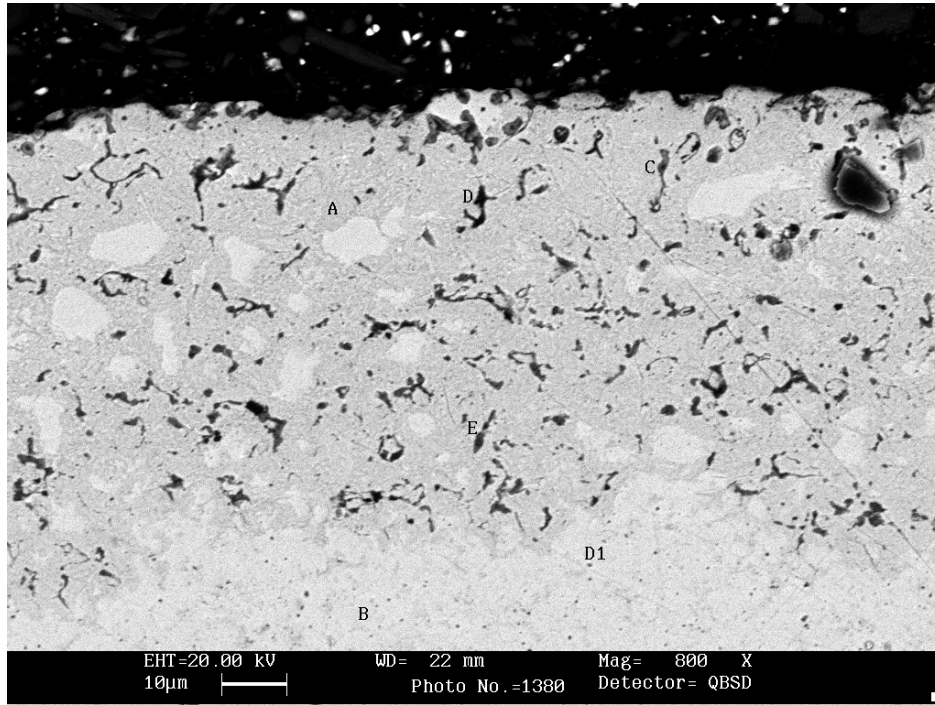
## Analisi dei risultati e discussione.

L'esame degli strati ossidati dei provini 1 e 2 ha dato i seguenti risultati, come si rileva anche dalle fig.1 e 2:



**Fig.2** Immagine al SEM (800x) del provino n°1 non esposto al trattamento in aria.

- l'ossidazione intergranulare è presente in misura praticamente uguale sia sui provini solo cementati che su quelli cementati e poi ossidati;
- lo spessore dello stato ossidato aumenta con l'aumentare della durata e quindi della profondità di cementazione (40 micron nel provino 2, 5 micron nel provino 1);
- in ambedue i provini sono presenti ossidi globulari diffusi, ed ossidi che seguono il bordo dei grani;
- gli ossidi globulari sono costituiti in prevalenza da ossido di silicio, mentre quelli a bordo grano sono ossidi misti di silicio, manganese, cromo e ferro.



**Fig.3** Immagine al SEM (800x) del provino n° 2 non esposto al trattamento in aria.

Alcuni esempi della composizione degli ossidi rilevati nel provino 2 sono riportate nella tab.2

Punto in fig.3	Ossido	% Wt
C	SiO <sub>2</sub>	6
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	49
	MnO	23
	FeO	22
D	SiO <sub>2</sub>	49
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4
	MnO	14
	FeO	33
E	SiO <sub>2</sub>	4
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48
	MnO	31
	FeO	17

**Tab.2** Composizione degli ossidi di fig.3

Dal complesso dei risultati ottenuti e tenendo presente quanto già osservato da Fisher (2) su acciai esenti o a basso contenuto di silicio, si possono trarre le seguenti considerazioni.

L'ossidazione degli strati superficiali dei pezzi sottoposti al trattamento di cementazione con endogas è determinata e governata da questi fattori:



- dalla possibilità termodinamica che, nelle condizioni di esecuzione della cementazione, cioè temperatura e composizione del gas cementante, si ossidino in prevalenza quegli elementi in soluzione solida nell'austenite che hanno maggiore affinità per l'ossigeno, e cioè silicio manganese e cromo;
- invece la termodinamica indica, nelle stesse condizioni, l'ossidazione del ferro non è possibile;
- l'ossigeno ha una sia pur bassissima solubilità nel ferro  $\gamma$ : 2 ppm a 900°C che arrivano a 28 ppm a 1390°C;
- nel ferro  $\gamma$  l'ossigeno interstiziale ha una velocità di diffusione superiore a quella dei metalli ossidabili: i rispettivi coefficienti di diffusione sono dell'ordine di  $10^{-7}$  per l'ossigeno e  $10^{-8(-9)}$  per gli elementi ossidabili (4).

Di conseguenza l'ossidazione si può sviluppare quando l'ossigeno che diffonde verso l'interno raggiunge gli elementi ossidabili, tutti presenti in concentrazioni relativamente basse. La effettiva formazione degli ossidi avviene per nucleazione ed accrescimento: la termodinamica indica la silice come l'ossido che dovrebbe formarsi più facilmente. Una volta nucleata la silice, o eventualmente un ossido misto silicio-ferro, favorito dalla cinetica, diventa cineticamente più facile anche l'ossidazione degli altri elementi ossidabili, che può proseguire per accrescimento delle particelle di ossido iniziali, anche perché termodinamicamente è molto favorita la formazione dei silicati di manganese, cromo e ferro, ancor più stabili degli ossidi.

Lo spessore dello strato ossidato è condizionato essenzialmente dallo spessore di diffusione della specie più veloce, che è l'ossigeno. Lo spessore aumenta con l'aumentare della temperatura perché l'ossigeno raggiunge più rapidamente gli elementi da ossidare. Aumentando la temperatura la formazione degli ossidi è più diffusa: si formano maggiormente ossidi globulari, perché è più facile la diffusione generale dell'ossigeno. Invece a bassa temperatura è più evidente la ossidazione a bordo grano, perché essendo più lenta la diffusione generalizzata, diventa più importante la diffusione lungo i bordi dei grani, che sono canali di diffusione preferenziali.

L'ossidazione localizzata vicino alla superficie impoverisce questa zona degli elementi ossidabili, e ciò innesca la diffusione di questi elementi dall'interno verso la superficie. Questa diffusione è tanto più efficace quanto maggiore è la concentrazione degli elementi in lega, perché aumenta la differenza di concentrazione fra la zona superficiale impoverita e la zona più interna.

Si è già visto però che la velocità di diffusione degli elementi ossidabili è inferiore a quella dell'ossigeno per cui la zona ossidata ne risulta comunque impoverita. Questo effetto provocherà una diminuzione della temprabilità con formazione di isole bainitiche a durezza inferiore della martensite, che unitamente alla ossidazione intercrystallina determineranno una diminuzione della resistenza a fatica dell'acciaio.

A parità d'altre condizioni, lo spessore dello strato ossidato aumenta con la durata della cementazione secondo una legge quadratica, tipica di un processo condizionato dalla diffusione. Invece l'entità del potere ossidante dell'atmosfera, che condiziona la ossidabilità degli elementi in lega, ha scarsa influenza su questo spessore, per la bassissima solubilità dell'ossigeno nel ferro  $\gamma$ . L'importante è che il potere ossidante sia tale da fornire comunque il quantitativo di ossigeno sufficiente a mantenere questa bassissima concentrazione: 2 ppm a 900°C. Ciò è stato verificato anche sui provini esposti all'ossidazione all'aria dopo cementazione: questo trattamento non ha portato ad alcuna modifica sostanziale dello spessore dello strato di ossidazione intercrystallina, ma solo un ovvio aumento dello strato ossidato superficiale esterno.

Che lo spessore di ossidazione, per ciascun tipo di acciaio, dipenda essenzialmente dalla diffusione dell'ossigeno e secondariamente dalla diffusione degli elementi in lega, è confermato anche dal fatto che lo spessore di ossidazione è correlabile allo spessore dello strato arricchito in carbonio. Anche questo, com'è ben noto, dipende essenzialmente dalla diffusione del carbonio interstiziale che è governata da leggi analoghe a quelle che regolano la diffusione dell'ossigeno.



In fig.4 viene schematizzata, secondo la legge di diffusione, la distribuzione dell'ossigeno dalla superficie verso l'interno di un provino di acciaio riscaldato a 900°C in aria. La stratificazione delle concentrazioni di ossigeno, che tale legge comporta, porta alla stratificazione degli ossidi termodinamicamente compatibili con tali concentrazioni così come viene evidenziato nella figura.

La solubilità dell'O<sub>2</sub> nell'austenite a 900°C è di circa 2 ppm ( $2 \cdot 10^{-6}$ ) quindi largamente sufficiente a permettere l'ossidazione del Fe che avviene in condizioni di equilibrio a 900°C con  $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-16.7}$ .

Man mano che si procede verso l'interno la concentrazione di O<sub>2</sub> diminuisce ed al livello di  $10^{-16.7}$  non si avrà più formazione di FeO ma solo quella degli ossidi dei metalli con maggiore affinità del Fe verso l'O<sub>2</sub>.

Al di sotto della concentrazione di  $10^{-44}$  anche il Mg non potrà più ossidarsi e l'ossigeno si troverà solo più come soluzione solida nel reticolo della austenite.

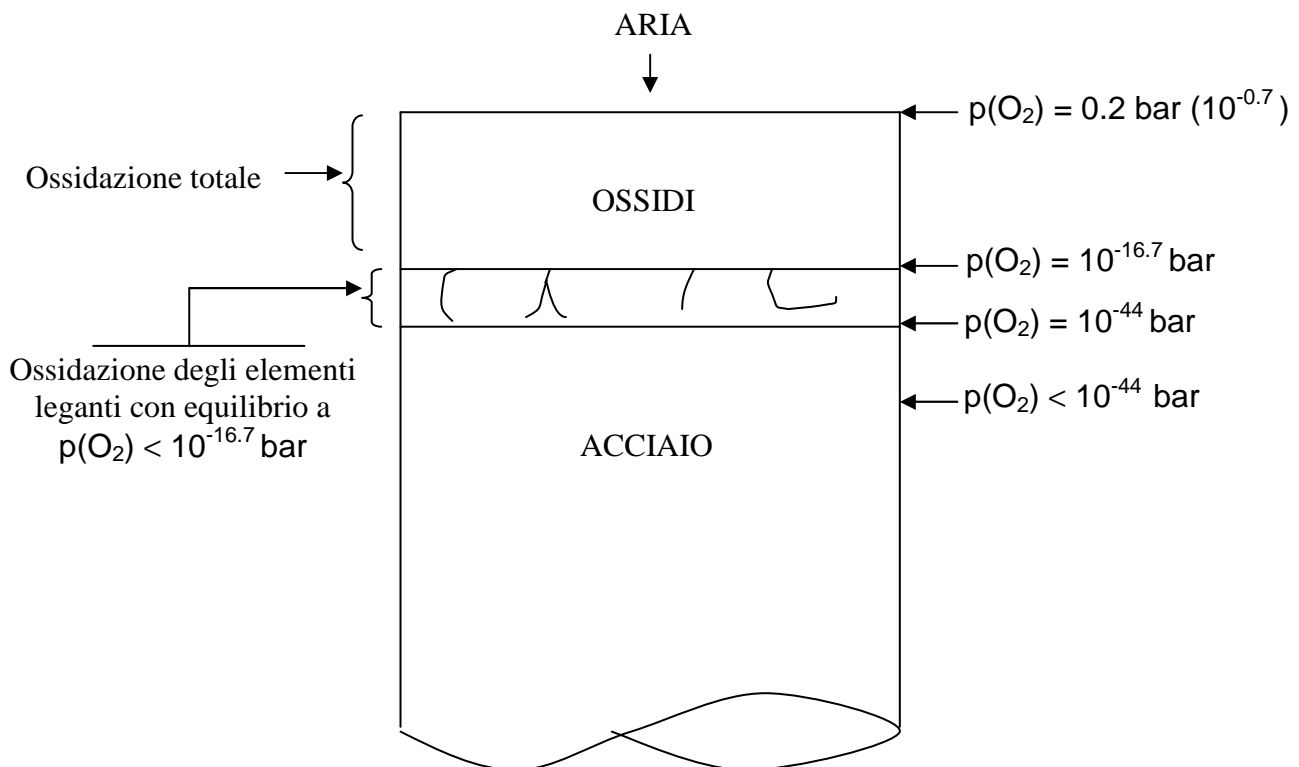


Fig.3 Ossidazione in aria della superficie di un acciaio. Stratificazione degli ossidi in funzione della concentrazione dell'O<sub>2</sub> in soluzione alle varie profondità.

### Cementazione in bassa pressione o in plasma

L'analisi termodinamica conferma anche che nel caso della cementazione in bassa pressione o in scarica ionica (plasma) è possibile evitare l'inconveniente.

Si è visto infatti che per evitare qualsiasi ossidazione, anche quella dei metalli a maggior affinità per l'O<sub>2</sub> è necessario raggiungere valori di  $p(O_2) < 10^{-44}$  bar. Nel caso della cementazione in vuoto le pressioni di lavoro sono normalmente di  $10^{-20}$  mbar quindi ben al di sopra dei valori necessari per evitare l'ossidazione dei metalli, in questo caso però l'atmosfera cementante non è più una miscela di gas contenenti anche O<sub>2</sub>, ma una miscela di H<sub>2</sub>, Ar<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e idrocarburi gassosi, tutti molto puri. Anche se il grado di vuoto iniziale, normalmente  $10^{-3}$  bar, non è sufficiente a togliere

completamente l'O<sub>2</sub>, l'introduzione continua dei gas di processo molto puri lava la camera del forno e porta la p(O<sub>2</sub>) a valori molto bassi.

In conclusione, se non ci sono perdite notevoli nella tenuta del forno non si riscontra il fenomeno della ossidazione intercristallina. Con l'uso di questi forni nasce però l'inconveniente della scarsa uniformità di carburazione e penetrazione causa la poca agitazione dell'atmosfera cementante.

## **Conclusioni**

L'analisi termodinamica, confermata dai rilievi sperimentali, dimostra che nella cementazione con endogas l'ossidazione superficiale è inevitabile, ma limitata agli elementi in lega più ossidabili del ferro. Tuttavia la penetrazione dell'ossidazione intercristallina è sempre molto contenuta anche per la bassa concentrazione dell'ossigeno in soluzione solida nell'austenite.

A parità di altre condizioni, appare legata al tempo di trattamento e alla profondità di cementazione. Come rilevato da Fischer(3), diminuisce con l'aumentare del contenuto di silicio.

## **Bibliografia**

- (1) Steel Heat Treatment Handbook, G. Totten e M Howes Ed., 688, M. Dekker Inc. NY (1997)
- (2) R. Chatterjee-Fisher, Trans. AIME, 9°, 1553-1560 (1978)
- (3) A. Kusano, K. Ito, K. Sano, Trans. ISI Jap., 10, 78 (1970)
- (4) Smithells, The Metals Reference Book