

Endogas da metano e corretta sinterizzazione di acciai

G. F. Bocchini

Prima di spiegare il significato del termine corretto, in questo contesto, si espongono le influenze del carbonio su microstrutture e proprietà degli acciai compatti. Le conoscenze metallurgiche di base hanno evidenziato che le proprietà ottimali dipendenti dalle aggiunte di lega si possono ottenere solo mediante un controllo preciso del contenuto di carbonio. Un confronto tra le tolleranze sul contenuto di C degli acciai completamente densi e quelle ammesse negli acciai sinterizzati è molto sfavorevole per la metallurgia delle polveri. Indipendentemente da questo paragone, un controllo preciso del contenuto di carbonio è sempre un fattore critico per garantire sistematicamente delle proprietà meccaniche elevate. Si esaminano i vincoli termodinamici sugli equilibri del carbonio durante la sinterizzazione e si discutono le interazioni possibili tra l'acciaio ed un'atmosfera controllata di endogas da metano. La valutazione delle proprietà fisiche dei singoli gas, a varie temperature, mostra che i loro comportamenti ed i loro effetti possono essere molto differenti. Alcuni costituenti gassosi possono causare diminuzione o arricchimento in carbonio, mentre altri non modificano gli equilibri. Nel caso di scambi chimici, durante la sinterizzazione, che coinvolgono il carbonio, il profilo di temperatura in alcune zone del forno può essere un fattore critico. Si analizzano infine alcuni schemi tipici di forni di sinterizzazione e se ne approfondiscono le possibilità d'impiego per la corretta elaborazione di acciai e per il preciso controllo del carbonio, delle microstrutture, delle proprietà meccaniche.

Parole chiave: acciaio, sinterizzazione, metallurgia delle polveri, proprietà, trattamenti termici, metallurgia

INTRODUZIONE

Negli ultimi tre decenni i particolari meccanici sinterizzati, se confrontati con quelli ottenuti mediante altre tecniche di formatura paragonabili, idonee a produzioni di serie, hanno fatto registrare tassi di crescita più elevati.

I fattori che hanno sostenuto la crescita includono miglioramenti significativi delle proprietà degli acciai sinterizzati, favoriti da: materie prime migliorate, pressioni di pressatura più elevate, introduzione della pressatura a caldo, sinterotempra, sinterizzazione ad alta temperatura. Gradualmente, il divario fra le caratteristiche meccaniche degli acciai completamente densi e quelle dei migliori acciai porosi si restringe. In una prospettiva di medio termine non sembra un'ipotesi azzardata prevedere che gli acciai della metallurgia delle polveri (P/M) saranno sostanzialmente equivalenti a quelli convenzionali, non porosi. L'impiego diffuso delle bielle sinteroforgiate supporta questa affermazione. Dovrebbe essere scontato che, parallelamente alla riduzione del divario nelle proprietà, anche i campi di tolleranza delle composizioni chimiche dei materiali sinterizzati ad elevate caratteristiche divengano sempre più simili a quelli degli acciai completamente densi.

Sorprendentemente, un qualsiasi esame dei principali temi di ricerca in cui sono impegnati studiosi e ricercatori di metallurgia delle polveri, sia nelle università che nei laboratori delle industrie, rivela a stento una qualche attenzione o delle ricerche specifiche dedicate ad una riduzione delle tolleranze sul contenuto di carbonio.

Questo palese "disinteresse" dipende da molte ragioni. Ogni tentativo di ridurre i campi di tolleranza sul tenore di C degli acciai sinterizzati richiede il rigetto di opinioni profondamen-

te radicate ed un approccio quasi rivoluzionario di verifica e revisione di processi e di impianti di sinterizzazione ormai consolidati. Dato questo stato di cose, è utile una raccolta delle informazioni disponibili ed un esame approfondito della situazione attuale, con la prospettiva di contribuire ad ogni possibile riduzione delle tolleranze sul tenore di carbonio.

L'analisi della letteratura tecnica accumulatasi ed un approccio specifico, basato su esperienza di produzione, dovrebbero contribuire al miglioramento dei processi industriali e degli impianti di sinterizzazione, con il risultato finale di una minore dispersione delle proprietà degli acciai sinterizzati (o "P/M"). Scopo di questo rapporto è quello di sensibilizzare e coinvolgere la comunità della metallurgia delle polveri, per avviare e sviluppare un sostanziale progresso tecnologico, nella consapevolezza dei problemi che potrebbero derivare, nel tempo, da una differenza ingiustificata delle specifiche sul carbonio. La forte differenza tra le specifiche può spiegare le perplessità che diversi utilizzatori finali ancora mostrano verso gli acciai P/M di elevate proprietà. Quelle perplessità scaturiscono da parecchi processi di sinterizzazione, piuttosto comuni, che appaiono inadatti o approssimativi ai tecnici ed agli ingegneri degli utilizzatori, più abituati alla scelta, alle proprietà ed all'applicazione di acciai completamente densi. Le incertezze e i dubbi scompariranno gradualmente, via via che le tecniche e gli impianti di sinterizzazione saranno perfezionati e diventeranno più "corretti", con il risultato di tolleranze più strette sul contenuto di carbonio degli acciai P/M.

Per evitare ogni possibile malinteso, è necessario spiegare, subito, quale significato debba essere attribuito alla parola corretto nel contesto del presente rapporto. Fra vari significati elencati in 5 dizionari [1, .., 5] la scelta si può restringere ai seguenti:

1. Esente da errori o difetti.
2. Valido; esatto.
3. Formulato con esattezza; Conforme alle regole ...
4. Che rispetta le norme.
5. Oggettivamente valido.

Gian Filippo Bocchini

Consulente in metallurgia delle polveri, Rapallo (Genova)

Memoria presentata al 30° Convegno nazionale AIM, Vicenza 17-19 novembre 2004

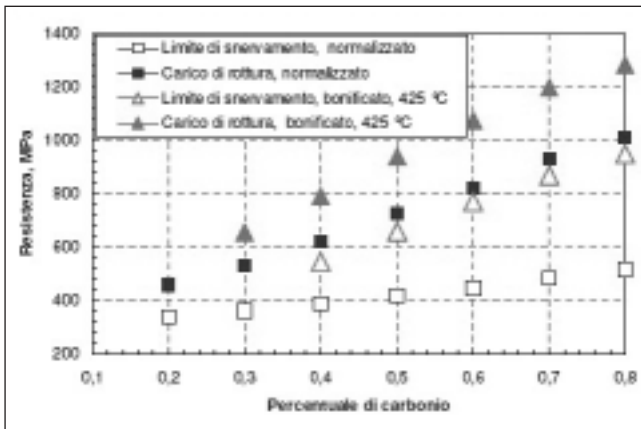


Fig. 1 - Influenza del tenore di carbonio sulle proprietà di resistenza a trazione di acciai ipoeutetoidici, non legati, completamente densi. Da dati ASM.

Fig. 1 - Influence of carbon content on tensile strength properties of fully dense unalloyed hypoeutectoidic steels. From ASM data.

La considerazione dell'acciaio completamente denso aiuta a restringere la gamma di scelte dei significati.

La loro metallurgia di base evidenzia che la presenza di carbonio è una condizione essenziale per raggiungere elevate proprietà meccaniche. Le aggiunte di lega sono necessarie, per ottenere caratteristiche specifiche, ma i loro contributi sono possibili e sfruttati al meglio solo se è presente il corretto tenore di carbonio.

La figura 1 (basata su dati ASM [6]), mostra l'influenza del carbonio sulle proprietà tensili di un acciaio semplice, ipoeutetoidico, completamente denso, in diversi stati strutturali. Le equazioni corrispondenti ai dati, ottenute mediante analisi della regressione, sono

$$R_m = 1284,6 \times C\% + 283,15 \text{ MPa, con } R^2 = 0,9934, \text{ per l'acciaio temprato e rinvenuto;}$$

$$R_s = 947,86 \times C\% + 253,64 \text{ MPa, con } R^2 = 0,9977, \text{ per l'acciaio temprato e rinvenuto;}$$

$$R_m = 1022,0 \times C\% + 145,40 \text{ MPa, con } R^2 = 0,9955 \text{ per l'acciaio normalizzato;}$$

$$R_s = 297,5 \times C\% + 272,11 \text{ MPa, con } R^2 = 0,9943 \text{ per l'acciaio normalizzato.}$$

Supponiamo che, per un contenuto nominale di C = 0,6%, il campo di tolleranza vada da 0,57 a 0,65%.

Corrispondentemente, dopo trattamento termico, R_m varia fra 1015 e 1181 MPa, mentre R_s varia fra 794 e 870 MPa. Le dispersioni totali, rispetto ai valori medi, sono: 15% su R_m e 9% su R_s. Analogamente, se il campo di tolleranza per un contenuto nominale di C = 0,35% varia da 0,32 a 0,39%, R_m varia da 694 a 784 MPa, mentre R_s varia da 557 a 623 MPa e le dispersioni totali, sempre riferite ai valori medi, sono: 12% su R_m e 9% su R_s. In tabella I [7] sono riportate le tolleranze ammesse sulla composizione chimica di acciai di qualità non legati, mentre, in tabella II, [8] sono riportate le tolleranze ammesse sulla composizione chimica di acciai speciali basso-legati, da impiegare dopo trattamenti di tempra e rinvenimento. Per confronto, le tolleranze che le normative più diffuse specificano per gli acciai della metallurgia delle polveri sono raccolte nelle tabelle III, IV, V [9, 10, 11, 12].

Per quanto concerne i materiali sinterizzati da utilizzare per produrre componenti sinteroforgiati, lo standard MPlF 35, [13], recita: "Il contenuto nominale di carbonio sarà come specificato dall'acquirente. Salvo eventuali accordi diversi tra acquirente e fabbricante, il contenuto di carbonio del prodotto stampato a caldo sarà entro ± 0,05% del contenuto di carbonio specificato". Pertanto, la dispersione sul tenore di carbonio varia da 50%, se la specifica richiede 0,20% C, a 27%, se la specifica richiede 0,75% C. Un semplice con-

(Analisi di fusione). UNI EN 10083, Parte 2

Tipo	Composizione chimica, %										Campi di carbonio	
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cr + Mo + Ni	peso,	relativo,	
C 22	0,17 - 0,24	0,40	0,40 - 0,70	0,045	0,045	0,40	0,10	0,40	0,63	0,07	34,1	
C 25	0,22 - 0,29	0,40	0,40 - 0,70	0,045	0,045	0,40	0,10	0,40	0,63	0,07	25,4	
C 30	0,27 - 0,34	0,40	0,50 - 0,80	0,045	0,045	0,40	0,10	0,40	0,63	0,07	22,9	
C 35	0,32 - 0,39	0,40	0,50 - 0,80	0,045	0,045	0,40	0,10	0,40	0,63	0,07	19,7	
C 40	0,37 - 0,44	0,40	0,50 - 0,80	0,045	0,045	0,40	0,10	0,40	0,63	0,07	17,3	
C 45	0,42 - 0,50	0,40	0,50 - 0,80	0,045	0,045	0,40	0,10	0,40	0,63	0,08	17,4	
C 50	0,47 - 0,55	0,40	0,60 - 0,90	0,045	0,045	0,40	0,10	0,40	0,63	0,08	15,7	
C 55	0,52 - 0,60	0,40	0,60 - 0,90	0,045	0,045	0,40	0,10	0,40	0,63	0,08	14,3	
C 60	0,57 - 0,65	0,40	0,60 - 0,90	0,045	0,045	0,40	0,10	0,40	0,63	0,08	13,1	

Tabella I - Tolleranze ammesse sulla composizione chimica di acciai compatti non legati.

Table I - Tolerances allowed on chemical composition of fully dense unalloyed steels ("Melt" analysis). UNI EN 10083, Part 2.

(Analisi di fusione). UNI EN 10083, Parte 1

Tipo	Composizione chimica, %						Campi di carbonio, %	
	C	Mn	Cr	Mo	Ni	V	peso,	relativo,
34 Cr 4	0,30 + 0,37	0,60 + 0,90	0,90 + 1,20	-	-	-	0,07	20,9
37 Cr 4	0,34 + 0,41	0,60 + 0,90	0,90 + 1,20	-	-	-	0,07	18,7
41 Cr 4	0,38 + 0,45	0,60 + 0,90	0,90 + 1,20	-	-	-	0,07	16,9
25 CrMo 4	0,22 + 0,29	0,60 + 0,90	0,90 + 1,20	0,15 + 0,30	-	-	0,07	31,1
34 CrMo 4	0,30 + 0,37	0,60 + 0,90	0,90 + 1,20	0,15 + 0,30	-	-	0,07	20,9
42 CrMo 4	0,38 + 0,45	0,60 + 0,90	0,90 + 1,20	0,15 + 0,30	-	-	0,07	16,9
50 CrMo 4	0,46 + 0,54	0,50 + 0,80	0,90 + 1,20	0,15 + 0,30	-	-	0,08	16,0
36 CrMoNi 4	0,32 + 0,40	0,50 + 0,80	0,90 + 1,20	0,15 + 0,30	0,90 + 1,20	-	0,08	22,2
34 CrNiMo 6	0,30 + 0,38	0,50 + 0,80	1,30 + 1,70	0,15 + 0,30	1,30 + 1,70	-	0,08	23,5
30 CrNiMo 8	0,26 + 0,34	0,30 + 0,60	1,80 + 2,20	0,30 + 0,50	1,80 + 2,20	-	0,08	26,7
36 NiCrMo 16	0,32 + 0,40	0,30 + 0,60	1,60 + 2,00	0,25 + 0,45	3,60 + 4,10	-	0,08	22,2
51 CrV 4	0,47 + 0,55	0,70 + 1,10	0,90 + 1,20	-	-	0,10 + 0,25	0,08	15,7

Tabella II - Tolleranze ammesse sulla composizione chimica di acciai speciali, compatti, non legati (Analisi di fusione). UNI EN 10083, Parte 1.

Table II - Tolerances allowed on chemical composition of fully dense unalloyed special steels ("Melt" analysis). UNI EN 10083, Part 1.

Si max. 0,40%; P max. 0,035%; S max. 0,035%

Tabella III – Tolleranze sulla composizione chimica di acciai sinterizzati. Norme AFNOR (ISO) e DIN [9, 10].

Table III – Tolerances allowed on chemical composition of sintered steels. Standards AFNOR (ISO) and DIN [9, 10].

Normativa		Composizione chimica, %							Campi di carbonio		
Ente	Designazione della norma	Codice del materiale	C	Cu	Ni	Mo	P	Mn	peso %	relativo %	
AFNOR	ISO 5755-2	P 102x (1)	< 0,3	-	-	-	-	-	< 0,3	< 200	
		P 103x (1)	0,3 + 0,6	-	-	-	-	-	0,3	67	
		P 104x (1)	0,6 + 0,9	-	-	-	-	-	0,3	40	
		P 202x (1)	< 0,3	1 + 4	-	-	-	-	< 0,3	< 200	
		P 203x (1)	< 0,3	4 + 8	-	-	-	-	< 0,3	< 200	
		P 204x (1)	0,3 + 0,6	1 + 4	-	-	-	-	0,3	67	
		P 205x (1)	0,6 + 0,9	1 + 4	-	-	-	-	0,3	40	
		P 206x (1)	0,3 + 0,6	4 + 8	-	-	-	-	0,3	67	
DIN	30 910 Teil 4	X 10 (2)	< 0,3	< 1	-	-	-	-	< 0,3	< 200	
		X 01 (2)	0,3 + 0,6	< 1	-	-	-	-	0,3	67	
		X 10 (2)	< 0,3	1 + 5	-	-	-	-	< 0,3	< 200	
		X 11 (2)	0,4 + 1,5	1 + 5	-	-	-	-	1,1	116	
		X 21 (2)	0,4 + 1,5	5 +	-	-	-	-	1,1	116	
		X 30 (2)	< 0,3	1 + 5	1 + 5	< 0,8	-	-	< 0,3	< 200	
		X 35 (2)	< 0,3	< 1	-	-	-	0,3 +	< 0,3	< 200	
		X 36 (2)	< 0,3	1 + 5	-	-	-	0,3 +	< 0,3	< 200	
		X 39 (2)	0,3 + 0,6	1 + 3	1 + 5	< 0,8	-	-	0,3	67	
		F 00 (3)	0,3 + 0,5	-	-	-	-	-	0,3 + 0,4	0,2	50
		F 30 (3)	0,3 + 0,5	-	0,2 +	0,2 +	-	-	0,3 + 0,4	0,2	50
		F 31 (3)	0,3 + 0,5	-	1,8 +	0,5 +	-	-	0,2 + 0,3	0,2	50

AFNOR: Association française de Normalisation, DIN: Deutsche Industrie Normen, ISO: International Standard for Organization.

- (1) x designa la densità (relativa) tipica: 2 → 75%; 3 → 80%; 4 → 85%; 5 → 90%; 6 → 94%.
- (2) X designa il campo di densità: C → 6,4 + 6,8 g/cm³; D → 6,8 + 7,2 g/cm³; E → > 7,2 g/cm³.
- (3) F designa i materiali sinteroforgiati, con densità > 7,5 g/cm³.
- (4) Tenore di Cr: 0,1 + 0,25.

Tabella IV – Tolleranze sulla composizione chimica di acciai sinterizzati. Norma JIS Z 2550: 2000 [11].

Table IV – Tolerances allowed on chemical composition of sintered steels. Japanese Industrial Standards, JIS Z 2550: 2000 [11].

Japanese Industrial Standards, JIS Z 2550: 2000 [11]		Composizione chimica, %							Campi di carbonio, %	
Materiale	Codice	C	Cu	Ni	Mo	P	Mn	peso	relativo	
Ferro	P102n (1)	< 0,3	-	-	-	-	-	< 0,3	< 200	
Acciai al carbonio	P103n (1)	0,3 + 0,6	-	-	-	-	-	0,3	67	
	P104n (1)	0,6 + 0,9	-	-	-	-	-	0,3	40	
Acciai al rame	P202n (1)	< 0,3	1 + 4	-	-	-	-	< 0,3	< 200	
	P203n (1)	< 0,3	4 + 8	-	-	-	-	< 0,3	< 200	
Acciai al rame-carbonio	P204n (1)	0,3 + 0,6	1 + 4	-	-	-	-	0,3	67	
	P205n (1)	0,6 + 0,9	1 + 4	-	-	-	-	0,3	40	
	P206n (1)	0,3 + 0,6	4 + 8	-	-	-	-	0,3	67	
	P207n (1)	0,6 + 0,9	4 + 8	-	-	-	-	0,3	40	
Acciai al fosforo	P106n (1)	< 0,3	-	-	-	0,2 + 0,5	-	< 0,3	< 200	
	P108n (1)	< 0,3	-	-	-	0,5 + 0,65	-	< 0,3	< 200	
Acciai al fosforo-carbonio	P107n (1)	< 0,3	-	-	-	0,2 + 0,5	-	< 0,3	< 200	
	P109n (1)	< 0,3	-	-	-	0,5 + 0,65	-	< 0,3	< 200	
Acciai al fosforo-rame	P209n (1)	0,3 + 0,6	1 + 4	-	-	0,2 + 0,5	-	0,3	67	
	P212n (1)	0,3 + 0,6	1 + 4	-	-	0,5 + 0,65	-	0,3	67	
Acciai al rame-carbonio-fosforo	P210n (1)	0,3 + 0,6	1 + 4	-	-	0,2 + 0,5	-	0,3	67	
	P213n (1)	0,3 + 0,6	1 + 4	-	-	0,5 + 0,65	-	0,3	67	
Acciai al nichel	P106n (1)	< 0,2	< 0,8	1 + 3	-	-	-	< 0,2	< 200	
	P108n (1)	< 0,2	< 0,8	3 + 6	-	-	-	< 0,2	< 200	
	P109n (1)	< 0,3	1 + 3	1 + 3	-	-	-	< 0,3	< 200	
Acciai al rame-nichel	P109n (1)	0,3 + 0,6	1 + 3	1 + 3	-	-	-	0,3	67	
	P212n (1)	< 0,3	1 + 3	3 + 6	-	-	-	< 0,3	< 200	
	P212n (1)	0,3 + 0,6	1 + 3	3 + 6	-	-	-	0,3	67	
Acciai al rame-nichel-molibdeno	P307n (1)	< 0,3	1 + 3	1 + 3	0,3 + 0,7	-	-	< 0,3	< 200	
	P308n (1)	0,3 + 0,6	1 + 3	1 + 3	0,3 + 0,7	-	-	0,3	67	
	P309n (1)	0,6 + 0,9	1 + 3	1 + 3	0,6 + 0,7	-	-	0,3	40	
	P310n (1)	0,3 + 0,6	3 + 6	1 + 3	0,3 + 0,7	-	-	0,3	67	
Acciai prelegati al nichel-molibdeno-manganese	P311n (1)	0,4 + 0,7	0,35 + 0,65	-	0,50 + 0,70	-	0,25 + 0,60	0,3	55	
	P312n (1)	0,4 + 0,7	1,70 + 2,00	-	0,45 + 0,65	-	0,15 + 0,60	0,3	55	

(1) n designa la densità tipica; ampiezza dei campi: 0,4 g/cm³; 2 → 5,8 g/cm³; 3 → 6,2 g/cm³; 4 → 6,6 g/cm³; 5 → 7,0 g/cm³; 6 → 7,3 g/cm³.

fronto tra gli acciai completamente densi, o convenzionali, e quelli sinterizzati, mostra che le tolleranze sui contenuti di carbonio differiscono fortemente. Di conseguenza, può essere interessante cercare di valutare quanto queste differenze

possano influire sulle proprietà meccaniche. Per stimare, in prima approssimazione, l'influenza di variazioni del contenuto di carbonio sulle proprietà a trazione degli acciai sinterizzati si deve innanzi tutto tener conto dell'influenza della

Materiale		Composizione chimica, %						Campi di carbonio, %	
Categoria	Codice	C	Cu	Ni	Mo	P	Mn	peso	relativo
Ferro e acciaio al carbonio	FC-0000	0,0 ± 0,3	-	-	-	-	-	0,3	200
	FC-0005	0,3 ± 0,6	-	-	-	-	-	0,3	67
	FC-0008	0,6 ± 0,9	-	-	-	-	-	0,3	40
Ferro-rame e acciai al rame	FC-0200	0,0 ± 0,3	1,5 ± 3,9	-	-	-	-	0,3	200
	FC-0205	0,3 ± 0,6	1,5 ± 3,9	-	-	-	-	0,3	67
	FC-0208	0,6 ± 0,9	1,5 ± 3,9	-	-	-	-	0,3	40
	FC-0505	0,3 ± 0,6	4,0 ± 6,0	-	-	-	-	0,3	67
	FC-0508	0,6 ± 0,9	4,0 ± 6,0	-	-	-	-	0,3	40
	FC-0808	0,6 ± 0,9	7,0 ± 9,0	-	-	-	-	0,3	40
	FC-1000	0,0 ± 0,3	9,5 ± 10,5	-	-	-	-	0,3	200
Ferro-nichel e acciai al nichel	FN-0200	0,0 ± 0,3	0,0 ± 2,5	1,0 ± 3,0	-	-	-	0,3	200
	FN-0205	0,3 ± 0,6	0,0 ± 2,5	1,0 ± 3,0	-	-	-	0,3	67
	FN-0208	0,6 ± 0,9	0,0 ± 2,5	1,0 ± 3,0	-	-	-	0,3	40
	FN-0405	0,3 ± 0,6	0,0 ± 2,0	3,0 ± 5,5	-	-	-	0,3	67
	FN-0408	0,6 ± 0,9	0,0 ± 2,0	3,0 ± 5,5	-	-	-	0,3	40
Acciai basso-legati	FL-4205	0,4 ± 0,7	-	0,35 ± 0,55	0,50 ± 0,85	-	-	0,3	55
	FL-4405	0,4 ± 0,7	-	-	0,75 ± 0,95	-	-	0,3	55
	FL-4605	0,4 ± 0,7	-	1,70 ± 2,00	0,40 ± 1,10	-	-	0,3	55
	FLN-4205	0,4 ± 0,7	-	1,35 ± 2,50	0,49 ± 0,85	-	-	0,3	55
	FLN2-4405	0,4 ± 0,7	-	1,00 ± 3,00	0,65 ± 0,95	-	-	0,3	55
	FLN4-4405	0,4 ± 0,7	-	3,00 ± 5,00	0,65 ± 0,95	-	-	0,3	55
	FLN6-4405	0,4 ± 0,7	-	5,00 ± 7,00	0,65 ± 0,95	-	-	0,3	55
	FLNC-4405	0,4 ± 0,7	1,0 ± 3,0	1,00 ± 3,00	0,65 ± 0,95	-	-	0,3	55
Acciai sintero-temprati	FLN2-4408	0,6 ± 0,9	-	1,00 ± 3,00	0,65 ± 0,95	-	-	0,3	40
	FLN4-4408	0,6 ± 0,9	-	3,00 ± 5,00	0,65 ± 0,95	-	-	0,3	40
	FLN6-4408	0,6 ± 0,9	-	5,00 ± 7,00	0,65 ± 0,95	-	-	0,3	40
	FLN-4608	0,6 ± 0,9	-	3,6 ± 5,0	0,39 ± 1,10	-	-	0,3	40
	FLC-4608	0,6 ± 0,9	1,0 ± 3,0	1,60 ± 2,00	0,39 ± 1,10	-	-	0,3	40
	FLC-4908	0,6 ± 0,9	1,0 ± 3,0	1,0 ± 3,0	1,30 ± 1,70	-	-	0,3	40
	FLNC-4408	0,6 ± 0,9	1,0 ± 3,0	1,0 ± 3,0	0,65 ± 0,95	-	-	0,3	40
Acciai legati per diffusione	FD-0200	0,0 ± 0,3	1,3 ± 1,7	1,35 ± 1,95	0,4 ± 0,6	-	-	0,3	200
	FD-0205	0,3 ± 0,6	1,3 ± 1,7	1,55 ± 1,95	0,4 ± 0,6	-	-	0,3	67
	FD-0208	0,6 ± 0,9	1,3 ± 1,7	1,55 ± 1,95	0,4 ± 0,6	-	-	0,3	40
	FD-0405	0,3 ± 0,6	1,3 ± 1,7	3,60 ± 4,40	0,4 ± 0,6	-	-	0,3	67
	FD-0408	0,6 ± 0,9	1,3 ± 1,7	3,60 ± 4,40	0,4 ± 0,6	-	-	0,3	40

Tabella V – Tolleranze sulla composizione chimica di acciai sinterizzati. Norme MPIF (Metal Powder Industries Federation) Standard 35: Material Standards for P/M Structural Parts, 2000 edition, [12].

Table V – Tolerances allowed on chemical composition of sintered steels. (Metal Powder Industries Federation) Standard 35: Material Standards for P/M Structural Parts, 2000 edition, [12].

densità. Per questo scopo si può impiegare la formula $R_s = R_0 \cdot \rho^{3,4}$, proposta da Exner e Pohl [14]. R_s è la resistenza a trazione dell'acciaio sinterizzato a densità relativa ρ , mentre R_0 è la resistenza a trazione dell'acciaio completamente denso di uguale composizione e stato strutturale.

Pertanto, dopo tempra e rinvenimento a 425 °C, le proprietà stimate sono: a densità di 6,8 g/cm³ ($\rho = 0,866$): $R_s = 788,4 \times C\% + 173,8$ MPa, a densità di 7,2 g/cm³ ($\rho = 0,917$): $R_s = 967,5 \times C\% + 211,0$ MPa.

Se le escursioni di densità e di carbonio si combinano nel modo più sfavorevole i valori estremi possibili sono:

410,3 MPa a densità di 6,8 g/cm³ e 0,3% C,

791,5 MPa a densità di 7,2 g/cm³ e 0,6% C,

o, in forma succinta, il carico di rottura è $601 \pm 32\%$ MPa.

Mediante calcoli analoghi è stato valutato il carico di rottura allo stato normalizzato, ottenendo $421 \pm 34\%$ MPa. Queste valutazioni approssimate sono chiaramente penalizzanti per gli acciai P/M (della metallurgia delle polveri), in qualsiasi paragone di precisione delle proprietà con materiali completamente densi, perché l'ampiezza di dispersione è più che doppia. Dato questo campo così ampio, ogni valore di progetto sicuro è influenzato negativamente. Il contributo della

tolleranza ammessa sul carbonio al campo di dispersione delle proprietà è comparabile al contributo della densità.

Queste valutazioni, approssimate ma semplici, costituiscono una minaccia, o almeno una pesante limitazione, per alcune applicazioni di nuovi particolari P/M caratterizzati da esigenze precise e severe: per garantire il valore di proprietà minimo molti particolari con materiali sovrabbondanti (e "inutilmente" costosi) saranno la regola.

Questa affermazione può sembrare una considerazione sgradevole, ma è solo un ritratto impietoso della situazione corrente, un brusco richiamo alla realtà, magari un provvidenziale campanello d'allarme.

Com'è noto, la presenza di altri appropriati elementi di lega, oltre al carbonio, migliora fortemente le proprietà degli acciai completamente densi. I parametri dominanti da cui dipendono le proprietà meccaniche sono le microstrutture tipiche che si formano al raffreddamento quando sono presenti carbonio ed altri opportuni elementi di lega. Gli stessi effetti positivi delle aggiunte di carbonio, oltre alle aggiunte di appropriati alliganti, debbono valere anche per gli acciai P/M (porosi o non porosi). Per i materiali non completamente densi, comunque, come già anticipato, si deve considerare

Tabella VI – Proprietà dei materiali sinterizzati dipendenti da reticolo cristallino, densità, tenore di carbonio.

Tipo di cella elementare	Proprietà dipendenti da	
	Densità	Tenore di carbonio
Coefficiente di dilatazione termica	Conducibilità elettrica	Coefficiente di dilatazione termica
Calore specifico	Conducibilità termica	Temperatura delle trasformazioni reticolari
Temperatura delle trasformazioni reticolari	Carico di rottura a trazione	Temperatura delle trasformazioni microstrutturali
Temperatura delle trasformazioni microstrutturali	Limite di snervamento	Temperatura di fusione
Temperatura di scorrimento viscoso	Resistenza a fatica	Durezza "vera" (o durezza del "singolo grano")
Temperatura di fusione	Allungamento a rottura	Conducibilità elettrica
Temperatura di ebollizione	Resistenza all'usura	Conducibilità termica
Temperatura di sublimazione	Durezza apparente	Carico di rottura a trazione
Durezza "vera" (o durezza del "singolo grano")	Moduli di elasticità	Limite di snervamento
	Coefficiente di Poisson	Resistenza a fatica
	Temprabilità	Allungamento a rottura
	Profondità di cementazione	Resistenza all'usura
	Profondità di indurimento nella tempra a induzione	Durezza apparente
		Temprabilità
		Profondità di cementazione
		Profondità di indurimento nella tempra a induzione

Tabella VII – Stadi "unitari" durante la sinterizzazione di acciai.

No.	Stadio unitario	Intervallo di temperatura, °C
1	Eliminazione del lubrificante, allo stato liquido	150 + 200
2	Eliminazione del lubrificante, per decomposizione in fase gassosa	300 + 600
3	Affinazione (riduzione degli ossidi di ferro)	750 + 1000
4	Diffusione del carbonio	900 + 1050
5	Diffusione delle aggiunte di lega	1050 + 1300
6	Sottrazione del carbonio da parte dell'atmosfera (in alcuni casi)	1000 + 1300
7	Ripristino del carbonio (in alcuni casi)	1050 + 800
8	Formazione delle microstrutture	950 + 400
9	Raffreddamento finale, in condizioni "inerti" o riducenti	600 + 50

Table VII – "Unit" stages of steel sintering.

l'influenza della porosità.

Ormai da molto tempo è stato dimostrato che tutte le proprietà dei materiali porosi non dipendenti dalle caratteristiche del metallo base - cioè dal suo reticolo cristallino - sono funzione della porosità [15, ..., 19].

Pertanto, ogni esame delle proprietà dei materiali sinterizzati dovrebbe consentire la distinzione tra quelle dipendenti solo dal reticolo cristallino (ovviamente non soggette ad influenze della porosità) e quelle dipendenti dalla porosità del materiale. Per completezza, è utile estendere la considerazione delle variabili influenti anche al contenuto di carbonio. Gli effetti corrispondenti sono esposti in tabella VI, che dimostra chiaramente gli effetti sostanziali del contenuto di carbonio sul maggior numero di proprietà degli acciai porosi.

Ancora una volta, queste indicazioni mostrano che un campo ristretto del contenuto di carbonio si deve considerare come una richiesta basilare per ottenere livelli di elevata resistenza, definiti e ripetibili, negli acciai sinterizzati.

In questo modo si evitano anche gli eccessi di densità e di composizione chimica, che fanno aumentare inevitabilmente, senza alcun vantaggio, il costo totale di produzione.

"STADI UNITARI" DI UN PROCESSO DI SINTERIZZAZIONE

Come è noto anche alla maggior parte degli utilizzatori della P/M, i processi di produzione degli acciai sinterizzati comprendono la preparazione delle miscele di polveri, contenenti quantità precise di grafite, seguita dalla formatura e dalla sinterizzazione in condizioni controllate. Per rispettare determinate esigenze specifiche possono essere aggiunti altri processi o altre operazioni post-sinterizzazione. La miscelazione della grafite al ferro è necessaria per evitare fortissimi decrementi della comprimibilità della miscela. La figura 1 mostra che anche bassi tenori di carbonio combinato causano aumenti notevoli del limite di snervamento dell'acciaio. A parità di altre condizioni il limite di snervamento è la principale caratteristica del materiale da cui dipende la comprimibilità. Inoltre, anche se sarebbe possibile pressare delle polveri di acciaio, cioè delle polveri ferrose già prelegate

con carbonio, le condizioni di sinterizzazione debbono comunque essere fissate correttamente, e congruentemente, per mantenere il contenuto di carbonio richiesto.

Il processo di sinterizzazione può essere suddiviso idealmente in stadi unitari, secondo lo schema di tabella VII [19]. Alcuni singoli stadi si sovrappongono, almeno in parte. Alcuni commenti possono contribuire ad una miglior comprensione di un processo di sinterizzazione di acciaio.

- 1 - La rimozione del lubrificante di pressatura avviene attraverso meccanismi diversi. Nel corso del riscaldamento dei pressati, quando viene raggiunto il punto di rammollimento o di fusione del lubrificante, si forma una fase liquida. A seconda della geometria e della densità del particolare, una parte del lubrificante può filtrare attraverso la porosità e sgocciolare dal fondo. A temperatura più alta il lubrificante restante si decompone, per formare idrocarburi pesanti. Questi, per esempio esadecano ed eptadecano, sono instabili e si decompongono, gradualmente, in sostanze più leggere, fino al metano. In certe condizioni può comparire anche del carbonio nascente, che reagisce con il ferro per formare una cementite stabile, dannosa sotto molti aspetti. Alcune atmosfere e certi lubrificanti promuovono questa reazione indesiderata, entro un intervallo critico di temperatura. Un riscaldamento lento tra 400 e 600 °C aggrava il problema.
- 2 - I meccanismi di scambio termico sono diversi durante il processo. La conduzione è sempre trascurabile, mentre la convezione predomina sotto 800 °C e l'irraggiamento diventa il meccanismo prevalente sopra 800 °C. Questi campi di temperatura mostrano che la composizione dell'atmosfera può giocare un ruolo determinante, sia nel riscaldamento sia nel raffreddamento. In un paragrafo successivo si riportano dei dati utili su alcune proprietà fisiche dei costituenti dell'atmosfera.
- 3 - Fra i costituenti solidi delle miscele di polveri possono avvenire delle reazioni chimiche. Gli ossidi degli strati che ricoprono le superfici delle particelle di ferro possono reagire con il carbonio dalla grafite. L'entità della perdita di carbonio dipende quindi da una tipica pro-

prietà delle polveri, la cosiddetta perdita in idrogeno. Se la composizione chimica di una determinata polvere base varia da lotto a lotto, anche il contenuto di carbonio dopo sinterizzazione può presentare una dispersione indesiderata, più pronunciata all'interno del pezzo.

- 4 - Fra i costituenti solidi delle miscele di polveri e l'atmosfera protettiva che li circonda e può permearli o "impregnarli" (entro la rete della porosità) possono decorrere diverse reazioni chimiche. L'equilibrio chimico indica l'evoluzione possibile ed i cambiamenti di composizione, ma il grado di completamento di alcune reazioni dipende dalle condizioni locali. La porosità può essere causa di gradienti chimici, indipendentemente dalle forze guida esterne e dall'equilibrio "apparente" esterno.
- 5 - La diffusione delle aggiunte di lega deve essere preceduta dalla riduzione completa degli strati di ossido che rivestono le superfici delle particelle metalliche. Se dei residui di ossido "sopravvivono", inglobati nella microstruttura, le influenze sulle proprietà meccaniche sono sfavorevoli. L'estensione della diffusione dipende dal tempo e, soprattutto, dalla temperatura di sinterizzazione. Secondo le condizioni di equilibrio e la velocità di raffreddamento, durante la fase che segue la permanenza ad alta temperatura può aversi una certa inversione della diffusione precedente.
- 6 - Le microstrutture formate nel raffreddamento dipendono dalla composizione chimica locale e dalla velocità di raffreddamento. Nella fase di discesa della temperatura il trasferimento di calore dai pezzi verso le pareti del forno e l'atmosfera protettiva dipende anche dal tipo della miscela gassosa che circonda i pezzi e ne permea la porosità.

ATMOSFERE CONTROLLATE DI ENDOGAS

Presumibilmente, Koebel [20, 21], e Gurry [22] furono fra i primi studiosi a pubblicare scritti fondamentali sulle atmosfere controllate, ottenute per combustione parziale del gas naturale o generate con altri processi, formulate per essere all'equilibrio con un definito contenuto di carbonio di acciai completamente densi, oppure da utilizzare per la sinterizzazione di materiali a base ferro. Altri contributi significativi sono stati forniti da Durdaller, [23], Bocchini, [24], Mosca, [25, 26], e Beiss, [27]. Per generare un'atmosfera controllata contenente carbonio, un idrocarburo leggero gassoso è parzialmente bruciato entro una storta catalitica, riscaldata fino a 1000 ÷ 1100 °C. Nel caso più generale la reazione semplificata tra idrocarburo ed aria è la seguente



Per ottenere solo CO ed H₂ il rapporto "preciso" aria/gas deve essere

$$\frac{m}{2}(1 + 3,774) = m 2,387$$

Nel caso del metano l'ultima reazione diviene



con un rapporto "preciso" aria/gas uguale a (1/2)*(1 + 3,774), vale a dire 2,387.

Corrispondentemente, la composizione gassosa all'uscita del generatore, idealmente, deve essere

$$H_2 = 40,9\%, N_2 = 38,6\%, CO = 20,5\%.$$

Per confronto, nel caso della combustione completa a CO₂ e H₂O, il rapporto stechiometrico tra aria e gas deve essere (m + n/4)*(1 + 3,774). Pertanto, il rapporto (m/2)/(m + n/4) può

Reazione chimica	Costante di equilibrio
$2CO = CO_2 + C \quad (2)$	$K_2 = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}^2}$
$2H_2 + C = CH_4 \quad (3)$	$K_3 = \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^2}$
$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \quad (4)$	$K_4 = \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO} p_{H_2O}}$

Tabella VIII - Reazioni "antagoniste" o parallele che decorrono entro un generatore di endogas (Attività del carbonio assunta uguale a 1; come fase di equilibrio si forma grafite).

Table VIII - "Rival" or parallel reactions occurring inside an endogas generator (Carbon activity assumed equal to 1 and graphite as equilibrium phase).

essere considerato come una misura relativa della "distanza" dalla combustione completa. Per un endogas da metano questo rapporto è uguale a 1/4. Secondo Koebel, [20, 21], la reazione (1) è esotermica ad alta temperatura, ma è richiesta una certa energia per arrivare alle condizioni operative richieste. Per questa ragione, ormai da tempo è diventato usuale il termine incorretto endogas. Ad alta temperatura, fra le varie sostanze possono decorrere altre reazioni chimiche, elencate in tabella VIII, con le corrispondenti costanti di equilibrio. Equilibrio chimico vuole dire che non c'è nessuna tendenza a reagire per le sostanze coinvolte, o, in termini di teoria delle velocità di reazione, che le velocità della reazione nelle direzioni diretta ed inversa sono uguali. Quindi, all'equilibrio (ad una temperatura data) il rapporto tra la concentrazione dei prodotti e la concentrazione dei reagenti rimane costante. Per sostanze gassose, assumendo un comportamento ideale, le concentrazioni sono direttamente proporzionali alle pressioni parziali. Le curve di equilibrio sono diagrammate nelle figure 2, 3 e 4. Per i calcoli sono stati utilizzati i dati pubblicati in un pregevole lavoro di Beiss, [27]. Tutti i grafici mostrano che in parallelo con la reazione semplificata (1) avvengono altri scambi chimici. Inoltre, è possibile osservare che la composizione chimica di qualsiasi miscela gassosa all'uscita della storta catalitica dipende fortemente dalla temperatura di lavoro e da variazioni incontrollate della temperatura stessa. Per questa ragione, per evitare variazioni imprevedibili, si deve raffreddare rapidamente l'atmosfera generata. In caso di raffreddamento troppo lento si forma della fuliggine, secondo la reazione (2). La curva di equilibrio relativa alla reazione (3) mostra che nell'atmosfera rimane anche una certa quantità di metano libero. La figura 4 indica che le sostanze ossidanti, H₂O e CO₂, sono sempre presenti. Mentre l'H₂O, almeno in linea di principio, si può allontanare con metodi fisici, la CO₂ rimane nel gas che entra poi nel forno di sinterizzazione. Di conseguenza, ne sarà influenzato il contenuto di carbonio all'equilibrio nell'austenite (l'unico microcostituente in cui il carbonio può diffondere). Nello scrivere la reazione semplificata (1) è stato ipotizzato un rapporto aria/metano costante. Se questo rapporto è minore di 2,387 rimane una certa quantità di carbonio libero e all'interno del generatore si forma della fuliggine.

Pertanto, il minimo rapporto aria/metano deve essere fissato a 2,4. Per modulare durante la sinterizzazione l'equilibrio del carbonio, che dipende dal rapporto CO/CO₂, si può aumentare, entro certi limiti, la quantità di aria.

Quando il rapporto aria/gas cambia, cambia anche la composizione chimica del gas all'uscita della storta.

L'influenza di questo rapporto di alimentazione sulle quantità relative dei prodotti di combustione parziale è diagrammata in figura 5, sostanzialmente basata sui dati pubblicati da Beiss, [27], per una temperatura di generazione di 1100 °C. Le quantità di sostanze ossidanti sono state valutate per calcolo, con alcune ipotesi semplificative.

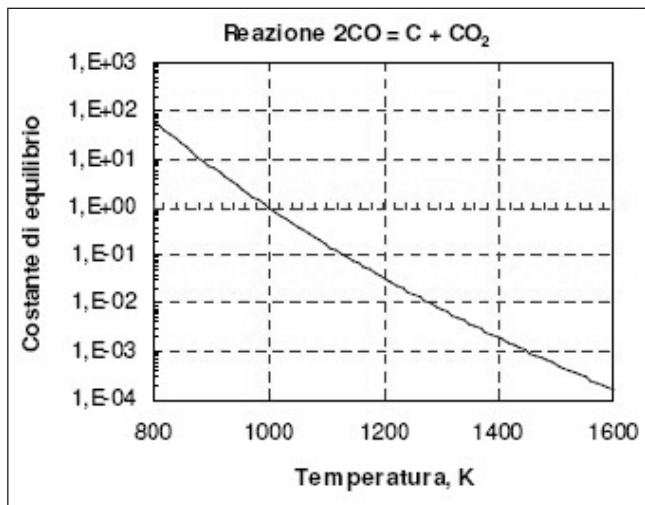


Fig. 2 - Costante di equilibrio della reazione fra monossido di carbonio e anidride carbonica.

Fig. 2 - Equilibrium constant of the reaction between carbon monoxide and carbon dioxide.

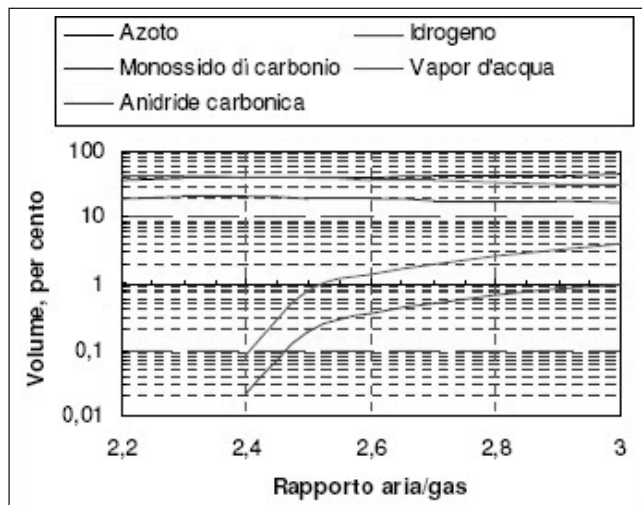


Fig. 5 - Influenza del rapporto aria/gas sulla composizione dell'endogas da CH_4 generato a $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

Fig. 5 - Influence of the air/gas ratio on the composition of endogas generated from methane at $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

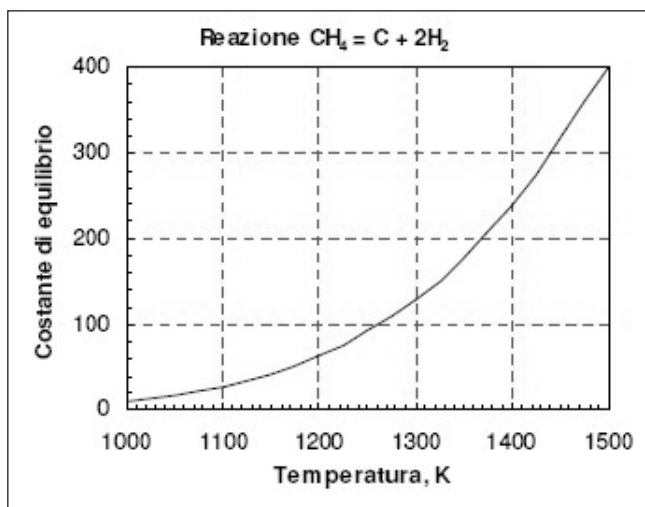


Fig. 3 - Costante di equilibrio della reazione fra metano, carbonio, idrogeno.

Fig. 3 - Equilibrium constant of the reaction among methane, carbon and hydrogen.

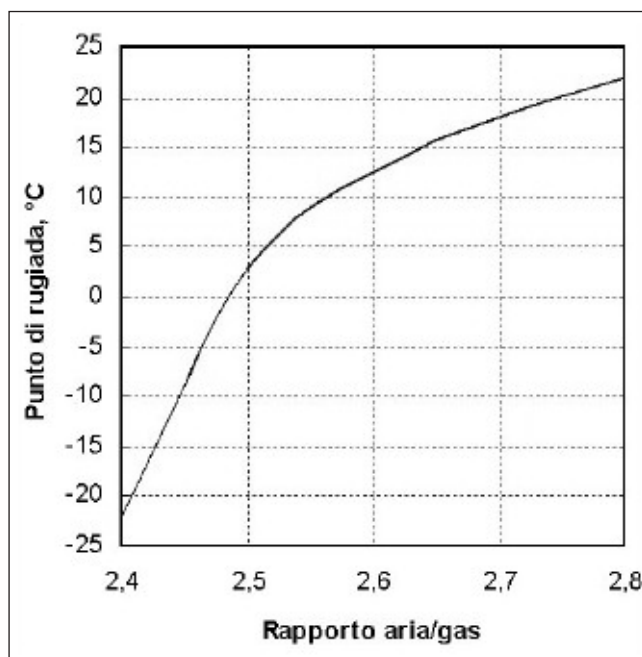


Fig. 6 - Influenza del rapporto aria/gas sul punto di rugiada di endogas da metano, generato a $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

Fig. 6 - Influence of air/gas ratio on the dew point of endogas generated from methane at $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

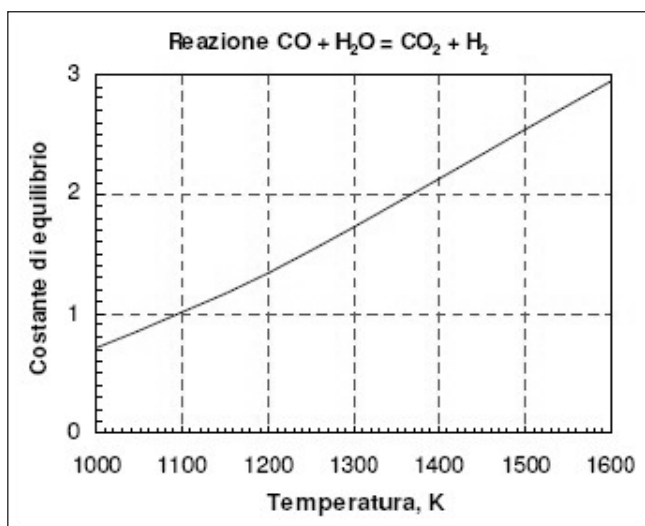


Fig. 4 - Costante di equilibrio della reazione del gas d'acqua.

Fig. 4 - Equilibrium constant of the water-gas reaction.

La scala logaritmica, non frequente quando si diagrammano delle composizioni chimiche, permette di leggere con sufficiente precisione le percentuali dei costituente minori, ma pericolosi, H_2O e CO_2 . Secondo la costante di equilibrio della reazione (3), il contenuto residuo di metano dovrebbe essere molto piccolo, purché il rapporto aria/metano sia maggiore del limite corrispondente alla formazione di fuliggine. Quando il rapporto aria/metano aumenta da 2,4 a 3,0 la composizione chimica dell'atmosfera cambia come segue:

- l'azoto aumenta da 38,9% a 44,15%,
- l'idrogeno diminuisce da 40,5% a 31,5%,
- l'ossido di carbonio diminuisce da 20,1% a 16,9%,
- il vapor d'acqua aumenta fino al 5,5%,
- l'anidride carbonica aumenta fino a 1,6%.

Tutti i cambiamenti seguono andamenti quasi lineari.

Per una variazione modesta del rapporto aria/gas (per esem-

pio, tra 2,4 e 2,6), possiamo assumere che H₂ sia sempre 39,5% e che CO rimanga sempre a 19,8%. Allora, entro questo intervallo, il rapporto tra agenti riducenti è quasi uguale a 2,0 e la costante di equilibrio della reazione (4) si può esprimere come

$$K_4 = 2 (PCO_2 / PH_2O)$$

Questo risultato dimostra che a temperatura costante di generazione dell'atmosfera il rapporto tra H₂O e CO₂ è costante. Pertanto, le interazioni possibili tra atmosfera e materiale in sinterizzazione o in trattamento termico, ad ogni temperatura, possono essere valutate misurando indifferentemente il contenuto di CO₂ oppure quello di H₂O.

Di solito, il contenuto di H₂O si misura rilevando il punto di rugiada dell'atmosfera. Può essere interessante utilizzare le curve di figura 5 per diagrammare il punto di rugiada dell'endogas da metano in funzione del rapporto aria/metano. Se si assume che il contenuto di CH₄ sia trascurabile è possibile combinare le condizioni di equilibrio ed il bilancio di massa, per trovare le composizioni corrispondenti a diversi rapporti aria/gas.

I risultati dei calcoli sono stati utilizzati per diagrammare, in figura 6, il punto di rugiada in funzione del rapporto di alimentazione al generatore. Entrambe le figure 5 e 6 mostrano che per ottenere dei risultati costanti si richiede una regolazione precisa del rapporto aria/gas. Un'analisi simile può essere effettuata per altri tipi di endogas, ricavati da altri idrocarburi leggeri. Si deve sottolineare che la composizione chi-

mica all'uscita della storta catalitica è definita dal rapporto di alimentazione e dalla temperatura di lavoro. Le curve delle diverse costanti di equilibrio mostrano chiaramente che ogni cambiamento di temperatura causa delle variazioni significative delle composizioni chimiche delle atmosfere controllate. Perciò, ogni endogas, generato ad una determinata temperatura, deve essere raffreddato il più rapidamente possibile, per evitare ogni cambiamento indesiderato ed incontrollato della sua composizione. Per la stessa ragione, l'atmosfera che entra nel forno deve essere riscaldata ancora il più rapidamente possibile, per evitare ogni eventuale cambiamento indesiderato ed incontrollato della sua composizione.

PROPRIETÀ FISICHE DEI SINGOLI GAS

Nella maggior parte degli scritti sulle atmosfere controllate si considera solo il comportamento chimico dei gas. Per una migliore comprensione dei risultati della sinterizzazione si debbono considerare anche le loro proprietà fisiche. Forti differenze di viscosità, ad esempio, possono originare dei gradienti chimici entro la porosità aperta ed interconnessa. R. M. German, [28], ha pubblicato una tabella che elenca alcune proprietà dei gas presenti nelle atmosfere, ma per temperature inferiori a quelle tipiche di sinterizzazione degli acciai al carbonio. Per questo motivo, sono state fatte alcune valutazioni specifiche sull'influenza della temperatura su densità, calore specifico (o capacità termica), conducibilità termica e viscosità delle singole specie gassose.

Singolo gas	Temperatura, K							
	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
N ₂	0,427	0,379	0,341	0,310	0,284	0,262	0,244	0,228
H ₂	0,0307	0,0273	0,0245	0,0223	0,0205	0,0189	0,0175	0,0164
CO	0,426	0,379	0,341	0,310	0,285	0,262	0,244	0,227
H ₂ O	0,274	0,244	0,219	0,199	0,183	0,169	0,157	0,146
CO ₂	0,667	0,595	0,536	0,487	0,448	0,412	0,383	0,357
CH ₄	0,244	0,217	0,195	0,177	0,163	0,150	0,139	0,130
NH ₃	0,259	0,230	0,207	0,189	0,173	0,160	0,148	0,138
CH ₃ OH	0,488	0,433	0,390	0,355	0,325	0,300	0,279	0,260

Tabella IX - Influenza della temperatura sulla densità [kg/m³] dei gas costituenti le atmosfere.

Table IX - Influence of temperature on density [kg/m³] of gases constituting controlled atmospheres.

Singolo gas	Temperatura, K							
	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
N ₂	31,43	32,09	32,70	33,24	33,72	34,15	34,52	34,84
H ₂	29,62	29,88	30,20	30,51	30,99	31,42	31,86	32,30
CO	31,90	32,57	33,18	33,71	34,17	34,57	34,19	35,21
H ₂ O	38,80	40,08	41,39	42,68	43,93	45,14	46,28	47,36
CO ₂	51,44	53,01	54,03	55,42	56,35	57,14	57,82	58,40
CH ₄	64,08	69,14	73,75	77,92	81,68	85,07	88,11	90,96
NH ₃	51,11	53,77	56,24	58,53	60,64	62,58	64,34	65,94
CH ₃ OH	79,84	85,02	89,60	93,62	97,16	100,28	103,01	105,44

Tabella X - Influenza della temperatura sul calore specifico [J/K mole] dei gas costituenti le atmosfere.

Table X - Influence of temperature on heat capacity [J/K mole] of gases constituting controlled atmospheres.

Singolo gas	Temperatura, K							
	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
N ₂	57,3	63,2	69,0	74,7	80,3	85,8	91,3	96,7
H ₂	436	484	531	578	624	669	715	759
CO	58,9	65,2	71,5	77,7	83,8	89,9	95,9	101,8
H ₂ O	67,7	79,1	90,8	193,0	115,5	128,3	141,5	155,0
CO ₂	62,5	73,2	84,3	95,8	107,7	119,9	132,4	145,3
CH ₄	116,3	134,1	152,3	170,9	189,9	209	229	249
NH ₃	101,9	120,9	141,0	161,9	183,7	206	230	254
CH ₃ OH	87,2	106,9	128,4	151,4	176,1	202	230	259

Tabella XI - Influenza della temperatura sulla conducibilità termica [mW/mK] dei gas costituenti le atmosfere.

Table XI - Influence of temperature on thermal conductivity [mW/mK] of gases constituting controlled atmospheres.

Tabella XII – Influenza della temperatura sulla viscosità [$\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$] dei gas costituenti le atmosfere.

Table XII – Influence of temperature on viscosity [$\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$] of gases constituting controlled atmospheres.

Singolo gas	Temperatura, K							
	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
N ₂	36,8	40,2	43,5	46,8	50,0	53,1	56,2	59,2
H ₂	17,5	19,1	20,4	21,8	23,1	24,4	25,7	27,0
CO	36,0	39,3	42,5	45,6	48,6	51,6	54,5	57,4
H ₂ O	28,5	32,3	36,2	40,0	43,9	47,9	51,8	55,8
CO ₂	36,7	40,9	45,2	49,4	53,6	57,8	61,9	66,1
CH ₄	24,7	27,3	29,8	32,3	34,8	37,2	39,6	41,9
NH ₃	27,7	31,2	34,7	38,2	41,7	45,3	48,8	52,3
CH ₃ OH	26,3	29,4	32,6	35,8	39,0	42,1	45,3	48,4

Densità

Entro gli intervalli di temperatura e pressione usuali nella sinterizzazione di acciai al carbonio possiamo ammettere che il comportamento dei gas presenti sia descritto correttamente dalle leggi del gas ideale. Allora si può applicare la relazione di Gay Lussac (che stabilisce che a pressione costante il volume è proporzionale alla temperatura assoluta). Inoltre, ricordando la legge di Avogadro, il volume occupato da una mole di gas nelle condizioni standard è una costante. I risultati di questi semplici calcoli sono raccolti in tabella IX, che mostra che l'idrogeno è diverso da tutti gli altri gas di un ordine di grandezza.

Calore specifico

I valori di questa proprietà a pressione costante (1 bar, 104 N/m²) e a temperature diverse sono stati tratti dalle tabelle pubblicate Handbook of Chemistry and Physics [29]. I valori relativi ai gas delle atmosfere controllate da considerarsi nel caso della sinterizzazione di acciai al carbonio sono riportati in tabella X. Il metano, e specialmente il metanolo, differiscono notevolmente da tutti gli altri gas .

Conducibilità termica

Per trovare i valori approssimati di questa proprietà è stata applicata la legge di corrispondenza suggerita dal Perry, [30]. Secondo questo riferimento deve essere

$$\ln k = a \times \ln T + c \tag{5}$$

dove k è la conducibilità termica alla temperatura assoluta T, mentre a e c sono valori costanti, tipici per ogni dato gas. Per trovare le conducibilità termiche a temperature relativamente alte è stata applicata l'analisi di regressione lineare ai dati pubblicati in [28], per T massima di 600 K. Per tutti i gas sono stati ricavati degli indici di correlazione sempre superiori a 0,998. I risultati dei calcoli sono riportati in tabella XI.

Viscosità

Anche in questo caso è stata applicata una legge semplice, suggerita dal Perry, [30], secondo cui è

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \left(\frac{T}{273}\right)^n$$

in cui n è una costante che dipende dal gas scelto. I dati calcolati, che concordano pienamente, con il nomogramma pubblicato dal Perry, [30], sono raccolti in tabella XII.

EQUILIBRI DI SINTERIZZAZIONE

Secondo Kaufmann, [31]:

“Le esigenze di composizione di atmosfere appropriate sono calcolabili da dati termodinamici sugli equilibri tra i singoli gas coinvolti ed il carbonio in soluzione nel ferro. Questo tipo di informazioni è ... disponibile nella letteratura ed anche in pubblicazioni di numerosi fabbricanti di impianti in

conveniente forma tabulata. Nonostante questo, l'impiego nella pratica industriale dei principi riconosciuti di controllo dell'atmosfera è sovente inadeguato. Solo pochi impianti produttivi sono in grado, durante i normali cicli di sinterizzazione, di mantenere uniformi e costanti le concentrazioni di carbonio nel ferro.

Ancora secondo Kaufmann, [31]:

“L'uso dei dati di equilibrio per calcolare le esigenze di composizione per le atmosfere protettive presume implicitamente che il sistema in esame possa essere portato ad una condizione di equilibrio o di regime.

La condizione di regime differisce da quella di equilibrio, poiché all'interfaccia vapore-metallo si raggiunge solo un equilibrio parziale, o locale. In sistemi con flusso continuo dell'atmosfera e della carica la condizione di regime (“stato costante”) è quella che si instaura più frequentemente. Ciò si ottiene immettendo una quantità di atmosfera tale da assorbire senza variazioni di rilievo ogni cambiamento di composizione che possa derivare da reazioni dell'atmosfera con le superfici metalliche. È immediato riconoscere che questa situazione non è possibile con materiali metallici porosi, nei quali la superficie si estende anche all'interno del volume esterno “geometrico” ed è quindi fisicamente impossibile, nelle normali condizioni di marcia del forno, una sostituzione rapida e continua dell'atmosfera in contatto con queste superfici interne. Non deve apparire sorprendente, pertanto, che la maggior parte del lavoro precedente sul controllo dell'atmosfera sia stato limitato all'adeguare le composizioni delle atmosfere, e specificatamente il potenziale di carbonio, alle composizioni della fase metallica, nel tentativo di raggiungere le condizioni di equilibrio.”

Le asserzioni fatte da Kaufmann risalgono a più di 30 anni fa, ma sono ancora completamente valide, almeno per quanto concerne la possibilità di arrivare a condizioni di equilibrio. In realtà, dovrebbe essere chiaro che il potenziale di carbonio dell'atmosfera può essere regolato nel migliore dei casi solo nelle regioni del forno più vicine alle superfici esterne del materiale solido. Inoltre, ogni minimo cambiamento delle temperature locali può modificare i rapporti di equilibrio. La situazione all'interno dei particolari è totalmente diversa.

In queste zone, infatti, gli equilibri si possono stabilire solo fra i tenori locali di carbonio, ossigeno, vapor d'acqua residuo. L'effetto dell'atmosfera all'interno dei pezzi può essere importante a densità relativamente basse. Almeno qualitativamente, le interazioni fra i costituenti dell'atmosfera ed i diversi composti chimici all'interno dei pezzi tendono a decrescere, con leggi diverse, quando la porosità diminuisce. Per questa ragione, gli stadi ideali di tabella VII si devono considerare quasi completamente validi solo per la “pelle” dei particolari sinterizzati. Quello che realmente avviene al centro dipende dalla struttura della porosità, dal volume e dalle dimensioni dei pezzi. Per esempio, non deve apparire sorprendente che dei pezzi grossi e massicci, ad alta densità, possano risultare mal sinterizzati al centro. Questo punto dovrebbe essere attentamente valutato quando si analizzano

le forme e le dimensioni dei pezzi da ottenere mediante pressatura a caldo.

Per una migliore comprensione delle "vere" condizioni di sinterizzazione, con differenza sostanziale dal concetto classico di equilibrio, è utile aggiungere alcune informazioni di base sulle reazioni gas-solido.

REAZIONI TRA ATMOSFERE CONTENENTI CARBONIO ED IL FERRO (AUSTENITE)

Secondo Krauss, [32],

"Il carbonio viene introdotto nella superficie dell'acciaio attraverso reazioni gas-metallo tra vari componenti di una miscela gassosa (l'atmosfera) e la soluzione solida austenite. Secondo Harvey, [33], la reazione (2) è una delle più importanti reazioni di carburazione; C è il carbonio introdotto nell'austenite.

All'equilibrio, un dato rapporto di carbonio fra CO₂ e CO ha un certo potenziale di carbonio o mantiene un certo livello di carbonio nell'austenite. Ad ogni temperatura, la relazione tra i componenti gassosi ed il carbonio in soluzione nell'austenite è data dalla costante di equilibrio K, che per la reazione (2) può essere scritta come

$$K_2 = \frac{P_{CO}^2}{a_C \cdot P_{CO_2}} \quad (7)$$

in cui P_{CO} e P_{CO₂} sono, rispettivamente, le pressioni parziali di CO e CO₂, ed a_C è l'attività del carbonio.

L'attività del carbonio è collegata alla percentuale di carbonio (wt%) nell'austenite mediante il coefficiente di attività di carbonio, f_C, attraverso l'equazione seguente

$$a_C = f_C \text{ wt. \% C} \quad (8)$$

K è una funzione della temperatura, e per la reazione (2) è

$$\log K = \frac{-8918}{T} + 9,1148 \quad (9)$$

in cui T è la temperatura assoluta, K. Le pressioni parziali di CO e CO₂ necessarie per mantenere un dato contenuto di carbonio nell'austenite, in superficie, si ricavano combinando la (7) e la (8) come segue:

$$\text{wt. \% C} = \frac{1}{K \cdot f_C} \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} \quad (10)$$

Se il contenuto di CO di un'atmosfera supera la pressione parziale richiesta per mantenere un contenuto di carbonio dato, la reazione rappresentata dall'equazione (2), come scritta, procede verso destra e si avrà carburazione fino a quando non si arriva ad una nuova condizione di equilibrio... All'altro opposto, se la pressione parziale di CO₂ è troppo alta rispetto al contenuto di CO, la reazione indicata in (2) procederà verso sinistra e si avrà decarburazione".

Può essere utile aggiungere che l'attività di un elemento disciolto in una soluzione è data dal rapporto tra la pressione di vapore dell'elemento in soluzione e la pressione di vapore dell'elemento puro nel suo stato standard.

In altre parole, un elemento presente in una soluzione (solida) non satura la ha un'attività inferiore a quella dell'elemento puro nel suo stato standard alla stessa temperatura. Per l'elemento puro nel suo stato standard l'attività vale 1. Naturalmente, nel caso del carbonio, si può assumere come stato standard la grafite (si veda, per esempio, Kubaschewski et alii, [34]). Di solito, quando un elemento è disciolto in una soluzione la sua attività differisce dall'unità.

INTERAZIONI TRA I COSTITUENTI DELL'ATMOSFERA DI ENDOGAS ED I MATERIALI FERROSI DURANTE LA SINTERIZZAZIONE

L'idrogeno ed il monossido di carbonio sono entrambi riducenti, ma l'ultimo può essere più o meno fortemente carburante. A titolo di esempio, cerchiamo di valutare la quantità di H₂ richiesta per asportare il contenuto di ossigeno di una tipica polvere ferrosa. Nel caso di un forno da 100 kg/ora, se la perdita in idrogeno della polvere base è 0,15%, la quantità di O₂ da asportare in un'ora è 0,15 kg. Questa quantità corrisponde a 0,00469 chilomoli e richiede 0,00938 chilomoli di idrogeno per formare 0,00938 chilomoli di vapor di acqua. Quindi, l'ammontare netto dell'idrogeno è 0,00938 x 22,414 = 0,21 nm³/ora. Poiché l'idrogeno deve anche permeare il materiale poroso, per arrivare fino al cuore del pezzo, la sua effettiva quantità deve essere sensibilmente maggiore. Il grado di utilizzazione dell'H₂ può essere anche inferiore al 10%. Pertanto, la portata di idrogeno deve essere di almeno 2 nm³/ora. Se se ne impiega una quantità minore possono presentarsi dei problemi, specialmente su pezzi ad alta densità. Decisamente più complicata è la situazione che concerne l'equilibrio di carbonio. A questo riguardo, è stato già osservato che una quantità data di monossido di carbonio, a seconda della temperatura e del richiesto contenuto finale di carbonio o aggiunta di grafite, può essere carburante o decarburante. Naturalmente, CO₂ e H₂O sono decarburanti, mentre CH₄ è carburante. L'equilibrio "istantaneo" è definito dalle reazioni



Seguendo il sistema usato da Beiss, [27], le parentesi che racchiudono la C indicano che in questo caso il carbonio è presente come elemento di lega disciolto nell'austenite omogenea e non come una sostanza pura nel suo stato standard. Le costanti di equilibrio corrispondenti alle ultime reazioni, rispettivamente, sono:

$$K_{11} = \frac{P_{CO}^2}{P_{O_2} a_C}$$

$$K_{12} = \frac{P_{CO} P_{H_2}}{P_{H_2O} a_C}$$

$$K_{13} = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2} a_C}$$

Di conseguenza, è necessario considerare le relazioni tra temperatura, concentrazione di carbonio e aggiunte di lega che possono essere presenti nel materiale. La figura 7, ripresa da Beiss, [27], mostra il cambiamento di attività del carbonio in funzione della temperatura e della composizione dell'acciaio. La figura 8, ricavata da uno scritto di Mosca e Porchia, [25], indica i cambiamenti di attività del carbonio derivanti dalla presenza di alcuni elementi di lega, distribuiti uniformemente nella matrice ferrosa. Dalla figura si può osservare che alcuni elementi, come, per esempio Si e Ni, fanno aumentare il valore di a_C, mentre altri, come Cu, Mn e Cr, fanno decrescere l'attività del carbonio.

Un aumento di a_C vuole dire che la percentuale di carbonio all'equilibrio è ridotta rispetto all'elemento puro. In altre parole, la presenza di un elemento come Si o Ni nella soluzione solida ad un certo contenuto di carbonio, aumenta a_C, e quindi, nella soluzione solida finale, la solubilità del C in equilibrio con la grafite diminuisce. Questo significa che la presenza di Ni o Si causa una diminuzione del contenuto di carbonio nell'austenite satura ed anche nella perlite. Per que-

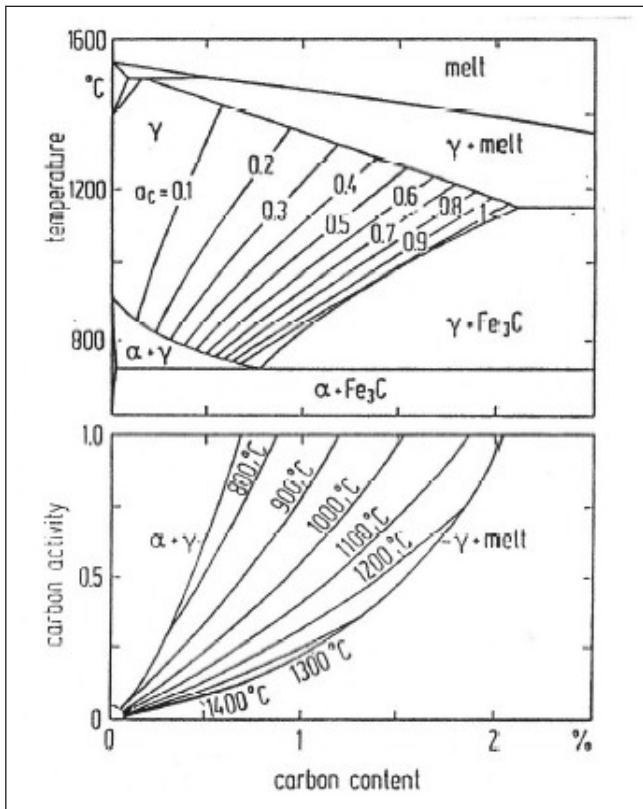


Fig. 7 - Influenza del carbonio e della temperatura sull'attività del carbonio nell'austenite senza alliganti.

Fig. 7 - Influence of carbon and temperature on activity of carbon in unalloyed austenite.

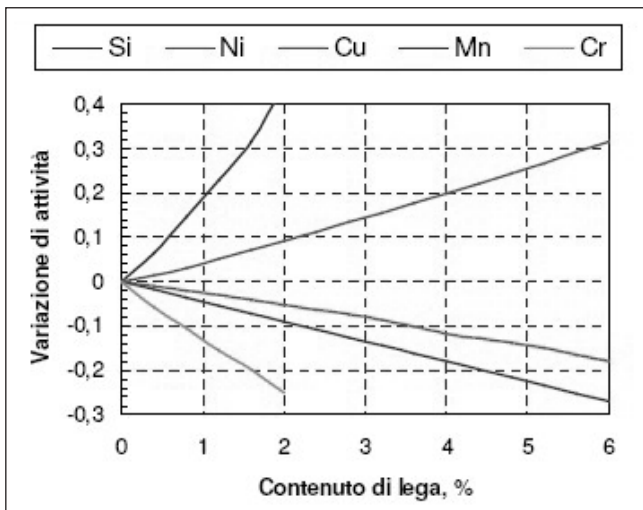


Fig. 8 - Variazioni dell'attività del carbonio generate dalla presenza di elementi di lega nell'austenite.

Fig. 8 - Changes of carbon activity generated by the presence of alloy elements in austenite.

sto motivo si deve evitare l'aggiunta di più di 0.7% di carbonio ad acciai P/M contenenti nichel, per prevenire ogni possibile formazione di carburi fragili ai bordi dei grani.

A questo punto è possibile presentare le diverse condizioni di equilibrio che compaiono nella sinterizzazione di acciai al carbonio sotto atmosfera di endogas. Nella letteratura tecnica, in tempi diversi, sono stati pubblicati vari diagrammi. Essi dovrebbero essere ancora validi, ma, recentemente, delle indicazioni precise sono state fornite da Beiss [27].

Le tre possibili situazioni di carburazione o di decarburazione sono diagrammate nelle figure 9, 10 e 11. Questi diagrammi ci permettono di capire perché l'uso di endogas per

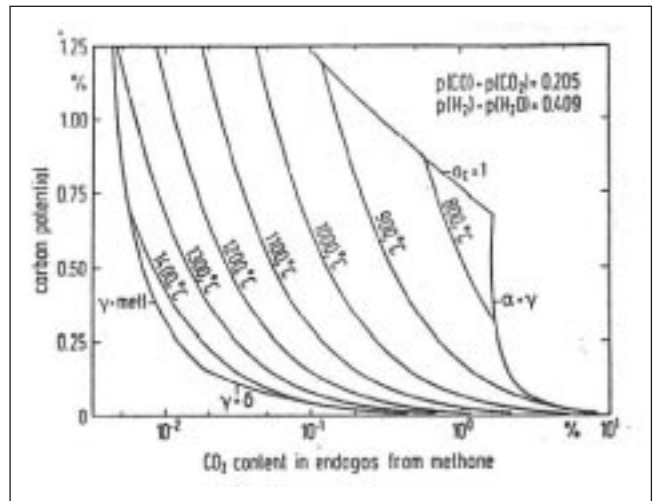


Fig. 9 - Influenza del contenuto di CO₂ e della temperatura sul potenziale di carbonio di un endogas da metano.

Fig. 9 - Influence of CO₂ content and temperature on carbon potential of endogas from methane.

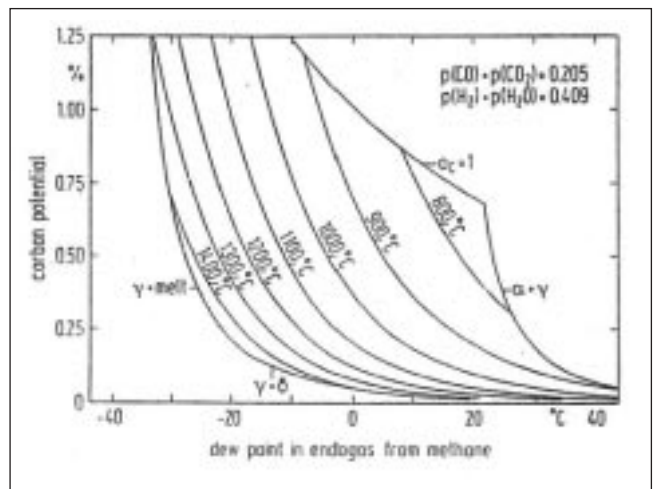


Fig. 10 - Influenza del punto di rugiada e della temperatura sul potenziale di carbonio di un endogas da metano.

Fig. 10 - Influence of dew point and temperature on carbon potential of endogas from methane.

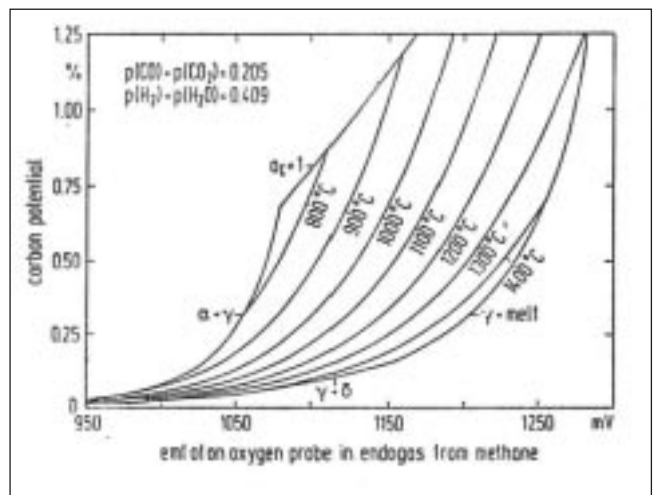


Fig. 11 - Influenza del contenuto di O₂ (sonda a ossigeno) e della temperatura sul potenziale di carbonio di un endogas da metano.

Fig. 11 - Influence of O₂ content (oxygen probe) and temperature on carbon potential of endogas from methane.

la sinterizzazione di acciai al carbonio richiede dei forni adeguatamente equipaggiati. Per esempio, se il comportamento dell'atmosfera viene controllato misurando il contenuto di CO₂, ogni data composizione del gas, che possiamo supporre quasi costante sopra 850 °C, è individuata da un punto sull'asse x del diagramma corrispondente. La parte di riscaldamento del ciclo di sinterizzazione è rappresentata, in figura 9, da una linea verticale discendente, e le intersezioni di questa linea con le curve del grafico indicano che il potenziale di carbonio di quell'atmosfera diminuisce continuamente durante il riscaldamento. Il cosiddetto potenziale di carbonio individua il contenuto di carbonio (percentuale in peso) dell'austenite che è in equilibrio con una data atmosfera contenente carbonio. Indicazioni simili si possono ricavare dalle figure 10 e 11, a seconda del costituente della miscela gassosa che si utilizza per controllare (o per regolare) le proprietà dell'atmosfera. Pertanto, per acciai al carbonio ed atmosfera di endogas, è inevitabile che nell'ultima fase del riscaldamento, prima della sinterizzazione, e poi soprattutto durante la fase di permanenza alla temperatura massima, abbia luogo una continua diminuzione del carbonio nella soluzione solida. In altre parole, ad alta temperatura, e sotto una data atmosfera di endogas, che non decarburava a 850 °C, si verifica una perdita continua del carbonio: si tratta di un cambiamento normale, previsto dalla termodinamica e confermato dall'esperienza. La perdita di carbonio avviene sulle zone di superficie, ma interessa anche, in varia misura, la porosità aperta ed interconnessa. L'idea di aumentare il potenziale di carbonio alla temperatura di sinterizzazione variando la composizione del gas è difficilmente attuabile in pratica, e, inoltre, destinata a creare un potenziale troppo alto di carbonio alle temperature inferiori, con effetti negativi, quali la formazione di nerofumo in certe zone del forno e di reti incontrollate di cementite, che si propagano dalle superfici esterne dei pezzi verso l'interno. L'unica soluzione praticabile, quando si impiega un endogas per la sinterizzazione di acciai al carbonio, consiste allora nell'accettare una certa perdita di carbonio, ad alta temperatura, e nel compensare questa perdita mediante un adeguato tempo di permanenza, sotto la stessa atmosfera, a temperatura inferiore opportunamente scelta. Verso la metà degli anni sessanta questo processo di sinterizzazione modificato, che comprendeva uno stadio di ripristino del carbonio e l'impiego di forni opportunamente attrezzati, era già utilizzato da alcune aziende di metallurgia delle polveri di alta qualificazione tecnica, sia in Nord America che in Europa. Kaufmann, [31], descrisse questo approccio corretto, in una memoria che può essere considerata una pietra miliare nel progresso del processo di sinterizzazione di acciai al carbonio. La zona di ripristino del carbonio può essere anche leggermente più corta di quella di sinterizzazione, dati i cambiamenti delle proprietà fisiche dei gas costituenti le atmosfera nel raffreddamento. Quando si utilizzano impianti corretti e sistemi validi per il controllo del potenziale di carbonio è possibile rispettare campi ben definiti del tenore di carbonio combinato dopo sinterizzazione. Sfortunatamente, alcuni costruttori di forni (in particolare, uno nella tecnologicamente "avanzata" Germania) sembrano ancora trascurare o come minimo sottovalutare questo aspetto fondamentale nella progettazione di impianti per la metallurgia delle polveri. Questo singolare atteggiamento tecnico, che sembra considerare la termodinamica una specie di "optional", viene ovviamente e coerentemente mantenuto anche nel caso di forni da impiegare per processi nuovi, estremamente esigenti, come la sinterotempra. Oggettivamente, si deve comunque riconoscere che questo deprecabile atteggiamento non contrasta poi troppo con i generosi campi di tolleranza sul carbonio degli acciai sinterizzati previsti dalla normativa tedesca. Poiché qualcuno potrebbe fare delle obiezioni sulle valutazioni precedenti, osservando che qualsiasi processo di sinterizzazione indu-

striale è una tipica situazione di non equilibrio (data la brevità dei tempi di solito impiegati), può essere interessante sviluppare alcune considerazioni di tipo cinetico. Per fare ciò si deve applicare una legge fisica, nota da oltre 60 anni, che descrive la velocità del processo di carbo-cementazione. F. E. Harris, [35], trovò una formula per stabilire l'effetto di tempo e temperatura sulla profondità dello strato arricchito:

$$d = 660 \cdot e^{-8287/T} \cdot t \quad (14)$$

in cui:

d è la profondità di arricchimento in carbonio, mm

t è il tempo di permanenza a temperatura, ore,

T è la temperatura assoluta, K.

A rigore, la formula di Harris (14) si utilizza per prevedere la profondità degli strati arricchiti in carbonio a temperature inferiori a 965 °C, per tempi superiori ad un'ora. Nel nostro caso, al contrario, la stessa formula è utile per prevedere la profondità dello strato ottenuto in tempi brevi, ma in una vasta gamma di temperature, indicativamente da 800 a 1100 °C. La figura 12 riporta i risultati dei calcoli fatti applicando l'equazione (14) a tempi piuttosto brevi, fino alla mezz'ora. Si deve far notare che la figura 12 caratterizza il processo dell'arricchimento in carbonio quando si tratta un acciaio semplice, completamente denso. Per il nostro scopo, allora, si deve considerare l'influenza della porosità sulla diffusività del carbonio. Questo argomento è stato studiato da A. Gallo et alii, [36], che dimostrarono che il coefficiente di diffusione apparente dipende dalla porosità secondo un legge logaritmica, del tipo:

$$D \cdot \rho^b = A \quad (15)$$

in cui:

D è il coefficiente di diffusione apparente del carbonio,

ρ è la densità relativa del materiale ferroso sinterizzato,

b è una costante, che dipende dalle condizioni di processo,

A è una costante, che dipende dalle condizioni di processo.

Impiegando provini di varia geometria, e registrando l'aumento di peso durante processi di carburazione effettuati in condizioni diverse, A Gallo et alii, [36], furono in grado di trovare il coefficiente di Harris relativo, cioè l'influenza della densità del materiale. La figura 13, basata su quei risultati, mostra che la profondità dello strato arricchito, nel caso del-

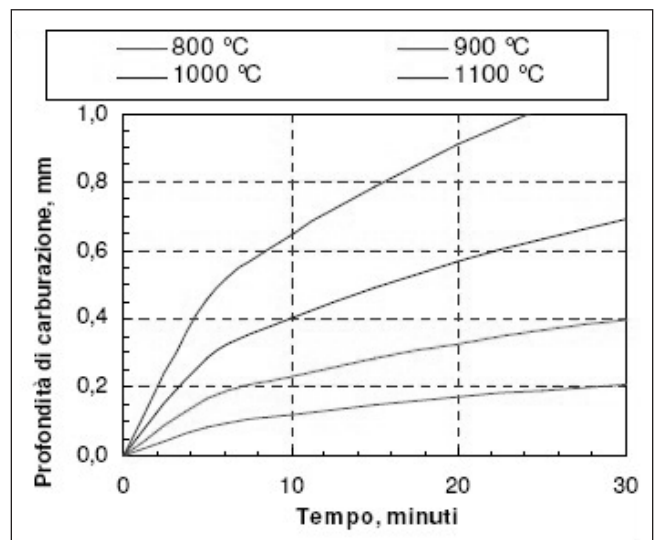


Fig. 12 – Profondità di cementazione su acciai compatti, secondo la formula di Harris; tempi brevi.

Fig. 12 – Carburisation depth of fully-dense steel, according to Harris' formula, for short times.

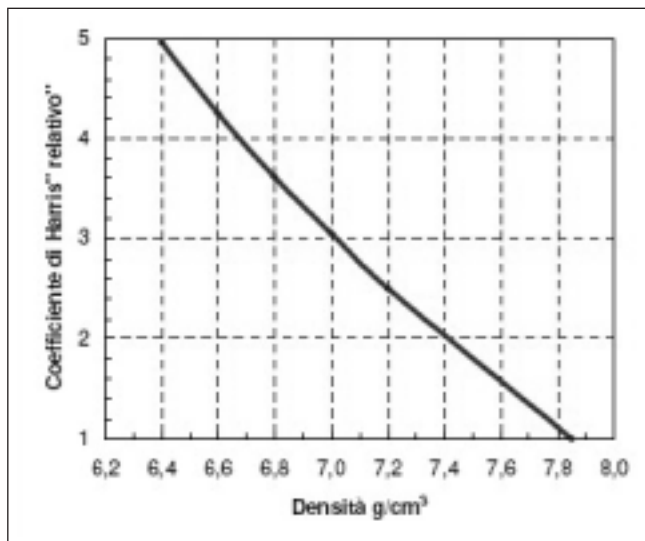


Fig. 13 – Influenza della densità degli acciai sinterizzati sulla profondità di cementazione (coefficiente di Harris relativo).

Fig. 13 – Influence of density of sintered steels on carburisation depth (relative Harris coefficient).

l'acciaio P/M a 7,0 g/cm³, può essere quasi 3 volte maggiore di quella osservata, ad uguali condizioni di processo, sull'acciaio compatto. Anche se, da un punto di vista chimico-fisico, la decarburazione è il fenomeno opposto della carburazione almeno per quanto concerne la velocità relativa si può ammettere però un comportamento simile. Perciò, la profondità dello strato decarburato, in un acciaio sinterizzato a densità di 7,0 g/cm³, è quasi tre volte maggiore di quella dell'acciaio compatto, trattato nelle stesse condizioni.

EFFETTI FISICI DEI GAS DELL'ATMOSFERA CONTROLLATA

Durante la sinterizzazione i singoli costituenti delle atmosfere controllate esercitano effetti anche fisici: trasferimento di calore e flusso dentro la porosità, in controcorrente con il flusso dello specie gassose originate da reazioni chimiche con sostanze prima adsorbite e poi rilasciate per desorbimento al riscaldamento. A parità di altre condizioni, le capacità di riscaldamento o di raffreddamento si possono considerare proporzionali ai calori specifici. La tabella X mostra che N₂, H₂ e CO sono abbastanza simili, mentre CO₂, CH₄ (e CH₃OH e NH₃) generano gli scambi termici più elevati. Questo effetto deve essere preso in considerazione quando si aggiunge CH₄ o si impiega CH₃OH per creare un'atmosfera controllata direttamente nel forno. Gli scambi termici possono essere considerati proporzionali anche alle conducibilità termiche; la tabella XI mostra che l'H₂ è più efficace di qualsiasi altro costituente dell'atmosfera. La penetrazione delle specie gassose entro la porosità aperta è collegata alla temperatura ed al tipo di flusso. Quest'ultimo dipende dalla scabrezza delle superfici dei canali costituiti dai pori aperti e dal numero di Reynolds, cioè dal rapporto adimensionale

$$Re = \frac{Lv\rho}{\mu} \quad (16)$$

nella quale:

Re è il numero di Reynolds,

l è una lunghezza che definisce la geometria del sistema di flusso,

v è la velocità del fluido,

ρ è la densità del fluido,

μ è la viscosità assoluta del fluido.

Secondo la (16), il rapporto tra densità e viscosità si può as-

sumere come una misura della resistenza che il gas incontra quando penetra nei pori, per ogni gas e ad ogni temperatura. I dati raccolti nelle tabelle IX e XII evidenziano che l'H₂ è almeno cinque volte diverso dagli altri gas. La disponibilità di specifici risultati sperimentali sarà utile per migliorare la possibilità di un controllo preciso dei processi di sinterizzazione.

IMPIANTI DI SINTERIZZAZIONE E CONDIZIONI OPERATIVE

A questo punto sono opportuni alcuni commenti sugli impianti. Quando si sceglie un forno per la sinterizzazione di acciai si deve tener conto dei cambiamenti di composizione dell'atmosfera indotti dai profili termici dell'impianto e delle interazioni gas-solido. Qualsiasi endogas, se usato negli impianti più semplici, è tipicamente decarburante ad alta temperatura e carburante o neutro a 800 ÷ 900 °C. Non di rado, come implicitamente osservato da Kaufmann 30 anni fa, questo effetto fa diminuire sensibilmente resistenza e durezza degli acciai sinterizzati. Per compensare la decarburazione ad alta temperatura, tipica quando si impiega un endogas, è indispensabile una zona appropriata di ripristino del carbonio, la cui lunghezza potrebbe essere calcolata considerando la cinetica della diffusione e le proprietà fisiche delle sostanze gassose coinvolte nel processo. Delle esperienze positive sono state fatte con una lunghezza della zona di ripristino del carbonio uguale ad almeno metà della lunghezza della zona di sinterizzazione. Un altro aspetto rilevante è la differenza tra la temperatura di generazione dell'endogas e quella di sinterizzazione. Le soluzioni impiantistiche più comuni includono un generatore esterno dell'atmosfera, che lavora a circa 1100 °C. L'atmosfera uscente dal reattore catalitico viene raffreddata rapidamente, per evitare ogni possibile variazione incontrollabile della sua composizione chimica. L'endogas "freddo" viene poi introdotto nel forno, dove si riscalda di nuovo, fino alla temperatura di sinterizzazione. La velocità di riscaldamento dipende da molti fattori, con il risultato che non è ancora disponibile una conoscenza completa della composizione locale dell'atmosfera entro un forno di sinterizzazione tipico, variamente caricato. Da diversi anni alcuni costruttori di forni propongono impianti di nuova concezione, nei quali la storta di generazione dell'endogas è posta proprio sopra la camera di sinterizzazione ed opera alla stessa temperatura. In questo modo si evita ogni possibile cambiamento della composizione chimica dell'atmosfera dovuto a differenze fra la temperatura di generazione e quella di sinterizzazione.

Una fabbricante di questo tipo di forni sostiene che non è necessaria la zona di ripristino del carbonio e che il potenziale può essere controllato con precisione entro la camera di sinterizzazione. Data l'alta temperatura, poi, non può formarsi la fuliggine. L'ultimo punto è indiscutibile, ma, nel raffreddamento, può sempre aver luogo un certo trasferimento di carbonio, dall'atmosfera al materiale sinterizzato. Per evitare questo fenomeno è indispensabile un raffreddamento molto rapido, dalla temperatura di sinterizzazione fino a circa 850 °C.

Il raffreddamento molto rapido previene l'ipercarburazione del materiale, ma è praticabile solo se la quantità di calore da asportare dai pezzi è limitata. In altri termini, sia il peso totale che il rapporto fra superficie e volume dei pezzi debbono avere valori favorevoli. Su pezzi pesanti e massicci il raffreddamento non potrà essere sufficientemente rapido da evitare un certo arricchimento in carbonio. Non si debbono poi sottovalutare i rischi di distorsioni e di tensionamento dei pezzi raffreddati molto velocemente nel campo indicato. Per i motivi elencati, il nuovo tipo di forno appare idoneo alla corretta sinterizzazione di acciai al carbonio solo se il peso unitario dei pezzi ed il carico sul nastro si mantengono al

di sotto di certi valori limite. Inoltre, se il potenziale di carbonio è alto ad alta temperatura, l'atmosfera tende inevitabilmente a formare e rilasciare fuliggine nel raffreddamento. Questa fuliggine compare nelle regioni del forno in cui le condizioni locali corrispondono all'equilibrio con un rapporto CO_2/CO relativamente alto. Per maggior chiarezza, e presumendo che il potenziale di carbonio sia controllato mediante una sonda ad ossigeno, facciamo riferimento alla figura 11.

Se il carbonio combinato, dopo sinterizzazione a 1120 °C e raffreddamento, deve essere 0,7% il potenziale della sonda a ossigeno deve essere 1184 mV. Una linea verticale passante per questo punto mostra che il potenziale di C aumenta nel raffreddamento, superando 1,25% prima di attraversare il bordo della regione austenitica.

Di conseguenza, dopo aver superato questo bordo, si formerà una quantità non trascurabile di carburi, e resterà anche dell'austenite instabile. Il materiale risultante sarà fragile, duro in modo incontrollato, difficile da lavorare per asportazione di truciolo, inadatto per molte applicazioni. La situazione è meno sfavorevole se i particolari da sinterizzare a 1120 °C debbono avere 0,20% di carbonio combinato. In questo caso il potenziale della sonda ad ossigeno deve essere 1100 mV. Una linea verticale passante per questo punto, sempre tracciata sulla figura 11, mostra ancora che il potenziale di C aumenta di molto nel raffreddamento, per raggiungere circa 0,8% prima di attraversare il contorno della regione austenitica. Quando poi si attraversa questo confine non di forma nessun carburo, ed il materiale risultante sarà valido, (ma comunque troppo variabile anche per la larga tolleranza sul tenore di C richiesta dalla normativa esistente), non difficile da lavorare all'utensile, leggermente indurito in superficie, idoneo a molte applicazioni. Da un punto di vista funzionale, il gradiente di carbonio che si crea può anche migliorare le proprietà di superficie, specialmente se sono previsti trattamenti termici successivi.

Risultano però inevitabili delle forti escursioni di composizione, ed il campo dei tenori di C sarà funzione delle dimensioni dei pezzi e del rapporto superficie/volume, perché la velocità di raffreddamento da 1120 o 1150 °C a 800 °C dipende dall'ambiente, dalla composizione e dalla portata di atmosfera, dalla massa del pezzo, dalla densità del materiale, dalla superficie di scambio termico. In conclusione, se si tiene conto adeguatamente e correttamente di tutti i punti precedenti, anche i forni di sinterizzazione con generatore di endogas interno debbono includere una zona di ripristino del carbonio. Una possibile alternativa, da convalidare però mediante sperimentazione sistematica, ed applicabile solo a forni nei quali il generatore di atmosfera sia situato dentro la camera di sinterizzazione, è l'introduzione di una sezione di raffreddamento rapido, immediatamente dopo la camera di sinterizzazione, nella quale la temperatura scenda molto rapidamente, fino a circa 800 °C. In questo modo non dovrebbero verificarsi cambiamenti chimici o trasformazioni microstrutturali, e l'equilibrio di carbonio raggiunto alla temperatura di sinterizzazione dovrebbe essere "quasi" mantenuto. Il rischio di distorsioni e tensioni residue elevate, tuttavia, permane. Qualche produttore di impianti potrà criticare questa soluzione, ma tutte le indicazioni basate sulla termodinamica dovrebbero essere incontestabili. Non risultano disponibili in letteratura dei risultati sperimentali sull'argomento, con indicazioni sulle variazioni di composizione chimica (tenore di carbonio) derivanti da gradienti termici diversi. Indipendentemente dall'atmosfera, un forno appropriato alla corretta sinterizzazione degli acciai al carbonio deve essere equipaggiato con una sezione di raffreddamento controllata, fra 850 °C e circa 400 °C. Quando è disponibile questa soluzione si può ottenere la microstruttura ottimale richiesta per ogni data applicazione. Tuttavia, la massa del particolare può impedire la formazione di strutture molto fi-

ni e/o dure. Pertanto, in caso di pezzi grandi e pesanti, per ottenere delle strutture molto fini e le proprietà di resistenza che sono tipiche di materiali meno legati su pezzi piccoli, è necessario un elevato tenore di lega. Infine, con qualunque tipo di impianto e di atmosfera, si possono ottenere risultati costanti e riproducibili solo se la composizione chimica della materia prima, con particolare attenzione alla perdita in idrogeno, presenta delle escursioni trascurabili, da lotto a lotto ed all'interno dello stesso lotto.

Per molti anni, l'evoluzione della tecnologia della metallurgia delle polveri è stata stupefacente.

Un semplice elenco dei progressi comprende:

- nuove polveri, atte a migliorare l'insieme delle proprietà dei materiali sinterizzati;
- nuovi materiali per stampi, idonei alla pressatura a pressioni elevate e compatibili con alte densità;
- nuovi metodi di pressatura, dalla lubrificazione di parete delle matrici alla pressatura caldo;
- presse di nuova concezione, a controllo numerico. Le macchine più recenti sono decisamente più sofisticate ed efficienti di quelle disponibili una ventina di anni fa.

Anche se un qualsiasi confronto fra impianti destinati ad operazioni diverse può essere opinabile, si deve ammettere che l'evoluzione dei forni di sinterizzazione, se confrontata con quella delle presse, è stata più lenta. Si deve però riconoscere la comparsa di innovazioni significative nelle apparecchiature per il controllo delle atmosfere. I sistemi più avanzati per il controllo delle miscele gassose, oggi, utilizzano rivelatori a infrarossi ad alta stabilità, per la misurazione simultanea di ossido di carbonio, anidride carbonica e metano. Le analisi, inoltre possono essere date anche da celle per idrogeno, a conducibilità termica, compensate per il metano. Ove necessario, sono disponibili rivelatori di ossigeno, separati, per misurare nel campione quantità diverse di questo gas, da ppm a per cento. Tuttavia, in quanto a innovazioni di progetto "rivoluzionarie", paragonabili all'introduzione delle presse multipiastra a controllo numerico, oggi offerte da tutti i costruttori, l'offerta di forni altrettanto innovativi è praticamente inesistente. Una sola novità sembra sostanziale: un forno giapponese, equipaggiato con nastro di carbonio, ed adatto per operare fino a 1400 °C.

Le diverse esigenze chimiche che caratterizzano le varie zone di un impianto di sinterizzazione, analizzate chiaramente, per esempio, da Kaufmann, [39], e Nayar, [40, 41], non sembrano aver spinto i fabbricanti di forni a studi teorici ed indagini sperimentali per sviluppare soluzioni tecniche nuove ed affidabili, tali da trasformare l'impianto da un reattore chimico multifunzione, ma unico, in una successione "dedicata" di reattori chimici diversi. Presumibilmente, la domanda crescente di acciai sinterizzati di qualità, realizzati mediante sinterotempra, obbligherà ad un controllo più accurato del contenuto di carbonio e contribuirà all'introduzione di questa possibile forma evoluta di impianti. Alcuni costruttori di forni potranno giudicare provocatorie, e magari sgradevoli e ingiustificate, queste considerazioni. Di certo, non è stata né è intenzione dell'autore quella di fare solo valutazioni negative, ma, piuttosto, quella di richiamare l'attenzione dei produttori più lungimiranti su delle opportunità e delle sfide sicuramente difficili, ma tecnicamente stimolanti.

OSSERVAZIONI CONCLUSIVE

Dalle considerazioni, valutazioni ed analisi precedenti si possono ricavare alcune conclusioni importanti:

- Le interazioni tra atmosfere controllate e materiali ferrosi durante la sinterizzazione si possono valutare e prevedere, con buona approssimazione, mediante opportuni calcoli.
- Il concetto classico dell'equilibrio chimico vale solo per volumi piccoli, principalmente nelle zone di superficie dei pezzi.

- Le diverse proprietà fisiche dei gas che costituiscono le varie atmosfere giocano un ruolo significativo sui risultati della sinterizzazione, all'interno dei componenti, vale a dire al cuore dei particolari.
- Ogni cambiamento di composizione della miscela di gas, corrispondente all'equilibrio a temperature diverse, avviene alla velocità che caratterizza la cinetica di reazione. Perciò, sebbene qualche equilibrio indichi dei rischi o dei vantaggi, le situazioni vere e le condizioni finali possono discostarsi anche di molto dagli equilibri stimati.
- Le zone centrali di pezzi ad alta densità, grandi, pesanti, e massicci, possono risultare mal sinterizzate, data la mancanza di possibile accesso per gli agenti riducenti dell'atmosfera. Sfortunatamente, nella letteratura non risultano disponibili dei dati concernenti le interazioni tra geometria dei pezzi, densità ed efficacia dei meccanismi di riduzione in situazioni di sinterizzazione diverse. Almeno in linea di principio, dovrebbe essere possibile definire e misurare una "profondità di riduzione", analoga alla profondità di carbocementazione nei trattamenti termici. A parità di altre condizioni, questa profondità di riduzione dovrebbe decrescere quando la densità dei pezzi aumenta.
- Alcuni esperti di metallurgia delle polveri credono che l' H_2 , leggerissimo, tenda a segregare nelle zone più alte delle muffole o dei forni. La tendenza alla stratificazione dei gas all'interno di una muffola, partendo da una miscela omogenea, sembra in contrasto con il secondo principio della termodinamica ed il corrispondente aumento dell'entropia. Non si deve però dimenticare che l'atmosfera controllata che fluisce lentamente entro un forno di sinterizzazione è ben lontana da un sistema chiuso e che inoltre avvengono molti scambi di energia, che coinvolgono i gas circolanti. Poiché ogni possibile stratificazione è causa di un peggioramento delle proprietà dell'atmosfera, l'opinione di quei tecnici di sinterizzazione dovrebbe essere verificata mediante un'accurata mappatura chimica effettuata su impianti tipici.
- La corretta sinterizzazione degli acciai richiede degli impianti appropriati. Nel caso di atmosfere di endogas (o metanolo diluito con azoto), è indispensabile una zona di ripristino del carbonio.
- Se la perdita in idrogeno della polvere base è costante e sufficientemente bassa, le aggiunte di grafite possono essere stabilite adeguatamente, per compensare la perdita di carbonio dovuta alla rimozione di ossigeno dalle superfici dei granuli di polvere, specialmente al cuore dei pezzi.
- I fabbricanti di forni dovrebbero fornire i profili termici tipici dei loro impianti, ricavati a diversi livelli di carico e con diverse portate di atmosfera.
- Per un controllo più accurato dei processi di sinterizzazione, i fabbricanti di particolari sinterizzati dovrebbero cercare di ricavare i "profili chimici" all'interno dei forni destinati ad essere utilizzati per produzioni ad alte caratteristiche. Anche se i dati misurati possono differire dalle composizioni effettive all'interno dei forni, la costanza di risultati dovrebbe contribuire ad assicurare la costanza delle condizioni di processo e delle proprietà dei materiali, vale a dire la qualità del materiale.
- Il modello di flusso dell'atmosfera in un forno di sinterizzazione è ancora parzialmente sconosciuto. I costruttori dovrebbero fornire delle informazioni sui tipici regimi di flusso, a diverse portate dell'atmosfera e per vari profili termici.
- Se si impiegano dei forni tecnicamente adeguati, dotati di valida camera di ripristino del carbonio, e di sezione controllata di raffreddamento rapido, la tolleranza sul tenore di carbonio può essere ridotta e si possono ottenere le microstrutture ottimali per gli acciai sinterizzati di qualsiasi composizione chimica compatibile con l'atmosfera.
- Le nuove polveri a base ferro, che giustificano il termine

"sinterotempra", possono essere correttamente e vantaggiosamente sinterizzate in forni equipaggiati con le varie camere previste per le funzioni specifiche e che garantiscono i profili termici richiesti. Esse obbligheranno a ridurre le gamme e le tolleranze sul carbonio degli acciai della metallurgia delle polveri.

- La cooperazione tra produttori di particolari sinterizzati e di forni ed esperti di sinterizzazione può migliorare le possibilità di impiego di acciai P/M ad alte prestazioni, per applicazioni innovative affidabili.
- I pezzi sinterizzati che richiedono delle lavorazioni meccaniche, per le loro peculiarità di forma, e la tempra a induzione, per aumentare la resistenza all'usura, si possono considerare una specie di "cartina al tornasole" per valutare la capacità dei produttori di particolari sinterizzati di ottenere risultati costanti nella produzione di acciai. La necessità della lavorazione meccanica, infatti, comporta il rispetto di un limite superiore del contenuto di carbonio, mentre l'esigenza della temprabilità comporta il rispetto di un limite inferiore del contenuto di carbonio. In genere la differenza fra limite superiore ed inferiore è modesta, limitata a meno di 0,2%. Solo i produttori di particolari sinterizzati che sono effettivamente in grado di controllare il processo di sinterizzazione di acciai e possono utilizzare degli impianti avanzati, affidabili, e correttamente controllati possono rispettare queste esigenze severe.
- La crescita delle applicazioni della metallurgia delle polveri dipende anche da una diminuzione continua delle differenze nei confronti di acciai completamente densi. Per avanzare in questa direzione, i campi di tolleranza sul contenuto di carbonio debbono essere ristretti. Oggi, ogni paragone tra acciai convenzionali ed acciai P/M è sfavorevole per la metallurgia delle polveri. Poiché appare possibile una notevole riduzione delle tolleranze sui tenori di carbonio, questa prospettiva è una spinta forte per il miglioramento, almeno per i produttori di forni e per i fabbricanti di particolari orientati di progresso.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. G. Devoto – G.C. Oli "Il dizionario della lingua italiana", Edizione 2000-2001, Le Monnier, Firenze, maggio 2000
2. Autori vari "Il grande dizionario Garzanti della lingua italiana", Garzanti, Milano, settembre 1987
3. M. Dolgiotti e L. Rosiello (curatori) "Lo Zingarelli 1995 – Vocabolario della lingua italiana di Nicola Zingarelli", XII edizione, Zanichelli, Bologna 1994
4. A. Gabrielli "Grande dizionario illustrato della lingua italiana, Mondadori, Milano 1989
5. Autori vari: "Vocabolario della lingua italiana", Istituto della Enciclopedia italiana fondata da Giovanni Treccani, Roma 1986
6. H. E. Boyer, T.L. Gall (Editors): "ASM, Metals Handbook", Desk Edition, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1985 (4-20/4-23)
7. UNI EN 10083, Part 2. "Quenched and tempered steels – Technical delivery conditions for unalloyed quality steels", (Italy standard, corresponding to EU standard), UNI, Ente Italiano di Unificazione, Milano, September 1993
8. EN 1083. Part 1, "Simple steels - Technical delivery conditions" European Committee for standardisation, Bruxelles, February 1991
9. NF ISO 5755-2, "Matériaux métalliques Frittés, Spécifications, Part 2:" Fers frittés et aciers frittés contenant un ou deux des éléments carbone et cuivre, destinés à la fabrication de pièces mécaniques", AFNOR, Paris, 1990.

10. DIN-Taschenbuch 247 – “Pulvermetallurgie, Metallpulver, Sintermetalle, Hartmetalle” DIN, Detsche Inst. Für Normung, beuth Verlag GmbH, Berlin, Juli 1991
11. JIS, Japanese Industrial Standard. “JIS Z 2550. 2000, Sintered metal materials – Specifications”, Japanese Standard Association, Tokio, 2000
12. MPIF, Metal Powder Industries Federation:”MPIF Standard 35, Material Standards for P/M Structural Parts”, 2000 Edition. MPIF, Princeton (USA) 2000.
13. MPIF, Metal Powder Industries Federation:”MPIF Standard 35, Material Standards for P/M Steel Parts”, 2000 Edition. MPIF, Princeton (USA) 2000.
14. H. E. Exner, D. Pohl: “Fracture behavior of sintered iron”, Pwvder Metallurgy International, 10, 4, 193 (1978)
15. G. Ondracek, F. Thummler: “The porosity effect on properties of sintered materials, as their conductivity and Young modulus of elasticity” 5th European Symposium on Powder metallurgy, Stockholm (1978)
16. R. Haynes: “The Mechanical Behavior of Sintered Materials”, Freund Publishing House, London, 1981
17. G. F. Bocchini: “Influences of Porosity on Characteristics of Sintered Materials”, Reviews on Powder Metallurgy and Physical Ceramics, Vol. 2, No. 4, Freund Publishing House, London, 1985 (313-359)
18. G. F. Bocchini: “Influences of Porosity on Characteristics of Sintered Materials”, The Int. Journal of Powder Metallurgy, Vol. 22, No. 3, MPIF, 1986. SAE Technical Paper 860148
19. G. F. Bocchini: “The New Iron Base Powders for Advanced Automotive Applications”, PM Auto '96, Int. Conference on Powder metallurgy for Automotive Parts, Isfahan (Iran), April, 15-19, 1996
20. N. K. Koebel: “Sintering Atmospheres Used in Powder Metallurgy”, Proc. 4TH Annual Meeting of Metal Powder Association, USA, 1948, 6
21. N. K. Koebel: “The Application of the Endothermic Atmosphere Generator to the Sintering of Powder Metallurgy Parts”, Proc. 14TH Annual Meeting of Metal Powder Association, USA, 1958, 42
22. R. W. Gurry: “Composition of Atmospheres Inert to Heated Carbon Steel”, Transactions AIME, Vol. 188, Journal of Metals, April 1950, 671-687
23. C. Durdaller: “Furnace Atmospheres”, Hoeganaes technical Bulletin, Riverton, N. J., 1972
24. G. F. Bocchini: “ Sintering Controlled Atmospheres: Technical, Economical and Energetic Aspects”, P/M Annual Group Meeting, Inst. Of Metals, Eastbourne, 1979
25. E. Mosca, E. Porchia: “Termodinamica delle atmosfere controllate”, La metallurgia italiana, AIM, n. 5, 1974
26. E. Mosca: “Controlled Atmospheress in Powder Metallurgy”, Sintering, Theory and Practice, intensive short course, EPMA, Torino, Italy, October 1996 (97-125)
27. P. Beiss: “Thermodynamics of Protective Atmosphere Control”, PM2 TEC' 96 World Congress, Washington, June, 1996
28. R.M. German: “Sintering Theory and Practice”, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1996
29. D. R. Lide (Editor-in-Chief: “Handbook of Chemistry and Physics”, 73rd Edition, 1992-1993, CRC Press, Boca raton (FL), 1992
30. J. H. Perry (Editor): “Chemical Engineering Handbook”, Mc. Graw Hill Book Company, inc., new york, 1950
31. S. M. Kauffman: “Carbon control during the sintering of iron”, Powder metallurgy int., Vol. 5, No. 1, 1973 (11-18)
32. G. Krauss: “Steels, Heat Treatment and Processing Principles”, ASM International, Materials Park, Ohio, 1989
33. F. J. Harvey: “Thermodynamics Aspects of Gas-Metal Heat Treating Reactions”; Metallurgical Transactions A, vol. 9^o; 1978, p. 1507-151
34. O. Kubaschewski, C. B. Alcock, P. J. Spencer: “Materials Thermochemistry”, 6th Edition, Pergamon Press, Oxfor, 1993
35. F.E. Harris: “Cae Depth – An Attempt at a Practical Definition”, Metal Progress, Vol. 44, No. 2, Aug. 1943, p. 265-272
36. A. Gallo, A. Elia, S. Ciambellini: “The Apparent Diffusion Coefficient of carbon in Sintered Iron During the Gas Carburizing process”, Powder metallurgy international, vol. 16, No. 4, 1984, p. 177-179
37. G.G. Bocchini, A. Baggioli, B. Rivolta, G. Silva, P. Piccardo, E. Stagno: “Influence of Density And Surface/Volume Ratio On The Cooling Speed Of Sinter-Hardening Materials, Part One: numerical Analysis of Parallelepiped”; P/M World Conference, APMI/MPIF, Orlando Florida, June 2002
38. G.G. Bocchini, A. Baggioli, B. Rivolta, G. Silva, M. G. Ienco, E. Stagno: “Influence of Density And Surface/Volume Ratio On The Cooling Speed Of Sinter-Hardening Materials, Part Two: Microstructure and Microhardness Distribution inside Parallelepiped”; P/M World Conference, APMI/MPIF, Orlando Florida, June 2002
39. S. M. Kauffman: “The Three-Zone Sintering Furnaces”, Progress in Powder Metallurgy, Vol. 37, 1977
40. H. S. Nayar, D. Schaeffer: “How Furnace Zoning can Optimize Atmosphere Efficiency”, Heat Treating, March 1981
41. H. S. Nayar: “The Concept of Furnace Zoning: Its Use in Developing Highly Effective Sintering Atmospheres”, Int. Powder Metallurgy Conference. AIM, Associazione Italiana di Metallurgia, Florence, Italy, July 1982

————— A B S T R A C T —————

**ENDOGAS FROM METHANE
AND CORRECT SINTERING OF STEELS**

Key words: powder metallurgy, heat treatment, property evaluation, sinter hardening, sintering, steel

At the beginning, a short exposition describes the influences of carbon on microstructures and properties of fully dense steels. Then, for a better clarity, the meaning of the term correct, in the context of this paper, is explained. The basic metallurgical knowledge indicates that optimum properties

depending on influence of alloy additions can be achieved only by a precise control of carbon content. A comparison among tolerances on the C-content allowed on fully dense steel and those admitted in sintered steels is clearly unfavourable to powder metallurgy. Independently from this comparison, the plot of tensile properties versus carbon content shows its decisive influence, at any structural state. In other words, carbon level is always a critical factor to guarantee systematically the observance of strength requirements. The thermodynamic bonds concerning carbon equilibria during sintering are discussed and the possible interac-

tions between steel and various controlled atmospheres are examined. The evaluation of physical properties of single gases present in controlled atmospheres, at various temperatures, shows that their behaviours and their effects may differ, even dramatically. From a chemical standpoint, some atmosphere constituents can cause carbon depletion or enrichment, whereas others do not modify the equilibria. In the case of chemical changes during sintering, which involve carbon, the temperature profile in some furnace zones may be a critical item. The microstructures after cooling obviously depend on thermal gradients within certain temperature ranges. The requirements to be fulfilled on furnaces fed with different atmospheres, for a narrow control of carbon content, and corresponding narrow tolerances of properties after sintering, are discussed. Some common schemes of equipment are analysed and their suitability to a correct carbon and microstructure control during sintering is surveyed. Surprisingly, any survey of the main topics investigated by scientist and P/M engineers, both in academia and in industry laboratories, does not reveal any special attention or research activity aimed at narrowing of tolerances on carbon content. This gap depends on many reasons. Any attempt to reduce the tolerance ranges of carbon of P/M steels requires a refusal of deep-rooted opinions and a nearly revolutionary approach to well-established sintering processes and equipment.

The purpose of this report is to make P/M community really interested in technological progress aware of the problems that could come, in the long run, from an unjustified difference on carbon specification. This difference between specifications may explain the perplexity that several end-users still demonstrate towards high property P/M steels. To be honest, such a perplexity may derive from several and rather common sintering processes, which can appear improper to user engineers, more used to select and apply fully dense steels. The misgivings will gradually disappear, as far as sintering processes and equipment will improve, becoming more "proper", leading to narrowed tolerances on carbon content of P/M steels.

A simple comparison between fully dense – or "conventional" – steels and the P/M ones shows that the tolerances on carbon content strongly differ. To assess, in a first approximation, the influence of variations of carbon content on tensile properties of P/M steel it is first necessary to account for the influence of density. To this purpose, the formula $R_s = R_0 \rho^{3,4}$, proposed by Exner and Pohl may be applied. R_s is the ultimate tensile strength of sintered steel having ρ relative density and R_0 is the ultimate tensile strength of the corresponding (as to composition and microstructure) fully dense steel.

Then, after quenching and tempering at 425 °C, we should have:

at 6,8 g/cm³ density ($\rho \cong 0,866$): $R_s = 788,4 \times C\% + 173,8$ MPa,

at 7,2 g/cm³ density ($\rho \cong 0,917$): $R_s = 967,5 \times C\% + 211,0$ MPa.

If the excursions of density and carbon content combine in the most unfavourable manner, the possible extreme values are

410,3 MPa at 6,8 g/cm³ density and 0,3% C,

791,5 MPa at 7,2 g/cm³ density and 0,6% C,

or, in other terms, the ultimate tensile strength would be 601 ± 32% MPa.

Analogue calculations could be carried out to evaluate U.T.S. in the normalized state, so obtaining 421 ± 34% MPa. These approximate evaluations are clearly penalizing P/M steels in any comparison of "precision" with fully dense materials, because the scattering range is more than twice.

The contribution of allowed carbon range to scattering of

properties is comparable to the contribution of density. These approximate but simple evaluations constitute a threat – or at least a heavy limitation – to any application of new P/M parts for sophisticated and exacting applications: to guarantee the minimum property value, a lot of superabundant (and costly) parts will be the rule. This point may be seen as an unpleasant assessment, but it is only a harsh picture of the current situation. Simple evaluations show the substantial effects of carbon content on the highest number of properties of porous steels. Therefore, a narrow range of carbon content should be seen as a basic requisite to achieve specific and repeatable strength levels even for sintered steels, while reducing chemistry and density redundancies, which unavoidably increase the total production costs.

To analyse any possible interaction, the sintering process can be ideally subdivided into unit stages, according to the scheme of Table VII. Some single stages overlap each other. Presumably, Koebel and Gurry were among the first scientists to write fundamental papers on controlled atmosphere, either obtained by partial combustion of natural gas and to be used to sinter ferrous base materials, or generated in various ways and formulated to be in equilibrium with a defined carbon content of fully dense steels. To generate a carbon-containing controlled atmosphere, a light hydrocarbon gas is partially burnt inside a catalytic retort, heated up to 1000 ÷ 1100 °C.

It is shown that in the case of complete combustion to CO₂ and H₂O, the stoichiometrical ratio between air and gas should be equal to $(m + n/4)(1 + 3,774)$. Therefore, the ratio $(m/2)/(m + n/4)$ may be seen as a relative measure of the "distance" from the complete combustion. For an endogas from methane this ratio is equal to 1/4. According to Koebel, the reaction to generate endogas is exothermic at high temperature, but some energy is required to reach the required operating conditions. For this reason, since long time, the incorrect term "endogas" has been and is still used. At high temperature, other chemical reactions may occur among the various substances. These are tabulated, with their corresponding equilibrium constants. Chemical equilibrium means that there is no further tendency for the substances concerned to react, or, in terms of theory of reaction rates, that the rates of reaction in the forward and reverse directions are equal. Then, at equilibrium (at a given temperature) the ratio between concentration of products and concentration of reactants remains constant. For gaseous substances, assuming an ideal behaviour, concentrations are directly proportional to partial pressures. The equilibrium curves are plotted in various figures. For the calculations, the data of a valuable paper published by Beiss have been utilized. All plots show that in parallel with the simplified reaction other chemical exchanges occur. In addition, it is possible to observe that the chemical composition of any gaseous mix at the exit of the catalytic retort strongly depends on working temperature and uncontrolled temperature changes. For this reason, to avoid unpredictable changes, the generated atmosphere must be cooled quickly. In case of too slow cooling, soot will form. It can be observed that the lowest air/gas ratio should be fixed at 2,4. The amount of air can be increased, within certain limits, to modulate the carbon equilibrium during sintering, which is defined by the CO/CO₂ ratio. When the air/gas ratio changes, the chemical composition of the gas at retort exit changes as well.

When the air/gas ratio increases from 2,4 to 3,0 the chemical composition of the atmosphere changes:

- nitrogen increases from 38,9% to 44,15%,
- hydrogen decreases from 40,5% to 31,5%,
- carbon monoxide decreases from 20,1% to 16,9%,
- water increases up to 5,5%,
- carbon dioxide increases up to 1,6%.

All the changes follow nearly linear courses.

Suitable calculations enable to plot dew point versus the feeding ratio at the generator. To get consistent result a fine "tuning" of the air/gas ratio is required. A similar analysis can be carried out on other types of endogases, based on other light hydrocarbons. Feeding ratio and operating temperature define the chemical composition at the exit of the catalytic retort.

The curves of various equilibrium constants show that any temperature change brings about significant changes in chemical compositions of controlled atmospheres. Therefore, any endogas, when produced at a given selected temperature, should be cooled as fast as possible, to avoid any possible unwanted and uncontrolled change of composition. For the same reason, the atmosphere entering the furnace should be heated as fast as possible, still to avoid any possible unwanted and uncontrolled alteration.

According to Kaufmann:

"The appropriate atmosphere composition requirements are calculable from thermodynamic data for equilibria between the individual gases involved and carbon in solution in iron. This type of information is also readily available in the literature as well as from a number of equipment manufacturers in convenient tabulated form. In spite of this, the reduction to practice of accepted atmosphere control principles has been far from effective. Few, if any, production facilities are capable of maintaining uniform and constant carbon concentrations in iron during normal sintering cycles."

"The use of equilibrium data to calculate compositional requirements for protective atmospheres implicitly assumes that the system in question may be brought to an equilibrium or steady state condition. The steady state differs from a true equilibrium here in that only a partial, or local, equilibrium is established at the metal-vapor interface. In systems with continuously flowing atmosphere and charge the steady state condition is the most frequently achieved. This is done by supplying atmosphere at a rate sufficient to overpower any compositional changes that might occur by reaction of the atmosphere with metal surfaces. It is readily obvious that this situation is not possible with porous metal materials since the surface extends well into the interior volume and continuous rapid replenishment of atmosphere in contact with these inner surfaces is physically impossible under normal furnace conditions. It is not surprising, therefore, that most of the previous work on atmosphere control has been confined to the matching of atmosphere compositions, specifically carbon potential, to metal compositions in an attempt to achieve equilibrium conditions".

The statements made by Kaufmann go back to more than 30 years ago, but they are still completely valid, at least as far as the possibility to reach equilibrium conditions is concerned. As a matter of fact, it should be clear that the carbon potential of the atmosphere can be regulated at the best only in the furnace regions nearest to the outer surfaces of the solid material. In addition, any minor change of local temperatures can affect equilibrium ratios. The situation inside the parts is totally different. Indeed, in these regions equilibria can be established only between local carbon and local oxygen or residual water vapor. The effect of the atmosphere inside the parts can be important at relatively low densities. At least qualitatively, the interactions between atmosphere constituents and different chemical compounds inside the parts tend to decrease when porosity decreases.

Among others, Krauss described the reactions between carbon-containing gases and iron (austenite), stating that carbon is introduced into the surface of steel by gas-metal reactions between the various components of an atmosphere gas mixture and the solid solution austenite.

The partial pressures of CO and CO₂ required to maintain a given surface austenite carbon can be evaluated by means of corresponding reactions. As usually, for the pure element

in its standard state the activity is 1. Of course, in case of carbon, graphite can be assumed as standard state. As a rule, when an element is dissolved into a solution its activity differs from the unity. Under this respect, it has already been observed that a given quantity of carbon monoxide can be carburising or decarburising, depending on temperature and required final carbon content or graphite addition.

Of course, CO₂ and H₂O are decarburising, while CH₄ is carburising.

We can observe that some alloy elements, like for instance Si and Ni, increase the a_c value, whereas other alloy additions, like Cu, Mn and Cr, decrease the carbon activity. An increase of a_c means that C% at equilibrium is reduced if compared with pure carbon concentration. This means that the presence of Ni or Si originates a decrease of the carbon content of saturated austenite and in the pearlite as well. In other words, the presence of such an element as Si or Ni in solid solution increases a_c at identical carbon content and hence in the terminal solid solubility of C in equilibrium with graphite decreases. For this ground, the addition of more than 0.7% carbon to nickel containing PM steels should be avoided, to prevent any possible formation of brittle carbides at the grain borders

The gas solid equilibria show that for carbon steels and endogas atmosphere, in the last period of heating, before sintering, and during soaking at maximum temperature as well, a continuous carbon decrement usually occurs. In other words, at high temperature, and under endogas atmosphere, a continuous loss of carbon occurs: it is a "normal change", based on thermodynamics. The carbon loss occurs on the surface zones, including some open and interconnected porosity. The idea of increasing the carbon potential at the sintering temperature by changing gas composition is unpractical and, further, will bring about a too high carbon potential at lower temperatures, with negative effects, such as soothing and uncontrolled cementite net, which propagates from the outer surfaces of the parts. The only viable solution, when using endogas to sinter carbon steels, is to accept a carbon drop, at high temperature, and to compensate this drop by a soaking time inside a favorable environment at a suitably lower temperature. In the Mid - Sixties this modified sintering process, which included a carbon restoration stage, had been introduced in some advanced PM companies, both in North America and in Europe. The carbon restoration zone can be even slightly shorter than the sintering one, due to changes in the physical properties of atmosphere gases during cooling. By using correct equipment and any suitable system for controlling the carbon potential it is possible to maintain well-defined ranges of combined carbon after sintering. Unfortunately, some manufacturers of furnaces still seem either to neglect or at least underrate this fundamental point when designing PM equipment, even to be used for highly-demanding new processes, such as sinter hardening. Since somebody could object to previous evaluation, observing that any industrial sintering process is typically a not-equilibrium one (due to the short times usually implied), it may be interesting to try some kinetics consideration. To this purpose, it is necessary the application of a physical law, known for more than 60 years, which describes the "speed" of carburising processes, discovered by F. E. Harris, [34].

Suitable calculations show that the case depth of sintered steel at 7,0 g/cm³ density could be nearly 3 times larger than that observed - under equal process conditions - on fully dense steel.

Decarburising, even if is the opposite of carburising - at least from a physical standpoint - cannot be described, in an oversimplified approach, by Harris law preceded by a minus sign. However, at least as to the relative speed, we can admit a similar behavior. Therefore, the de-carburised

depth of a P/M steel, at 7,0 g/cm³ density, should be nearly three times thicker than that of fully dense steel, treated in the same conditions.

During sintering the single constituents of controlled atmospheres exert also physical effects: heat transfers and flow inside the porosity, against the counter-flow of the gaseous species originated by chemical reactions or previously absorbed and then released by desorption on heating. Other conditions being equal, the heating or cooling capacities can be considered proportional to the heat capacities. H₂ is more effective than any other atmosphere constituent. The penetration of gaseous species inside the open porosity should be linked to temperature and flow pattern. Such flow patterns depend on surface roughness of pore channels and on the Reynolds number;

Some comments on equipment are added. When selecting a furnace to be used for sintering carbon steel, changes of atmosphere composition due to thermal profiles of equipment and gas-solid interactions should be adequately considered. Endogas, when used in the simplest equipment, is typically decarburising at high temperature, while carburising or neutral at 800 ÷ 900 °C. Not seldom, this effect dramatically lowers strength and hardness of PM steels. To compensate the typical high temperature decarburisation, when using endogas, a suitable carbon restoration zone is compulsory. The length of this chamber could be evaluated by calculations, considering diffusion kinetics and physical properties of different gaseous substances. Positive experiences have been made with length of this carbon restoration zone at least equal to half the length of sintering zone.

Another basic point is the temperature difference between endogas generation and sintering conditions. The most common solutions include an external generator of atmosphere. It operates at about 1100 °C and the atmosphere at the exit is rapidly cooled, to avoid any possible uncontrollable change of its chemical composition. The "cold" endogas is then introduced into the furnace, where it is heated up to the sintering temperature. The heating rate depends on many factors, so that any complete knowledge of the local atmosphere composition inside a typical sintering furnace, variously loaded, is still lacking. For some years, some furnace manufacturers propose new concepts of equipment, where the retort to generate endogas is placed just above the sintering chamber and operates at the same temperature. Then, any possible change of chemical composition of the atmosphere due to temperature changes is definitely prevented, at least at sintering temperature. It seems that one company manufacturing this new type of furnaces claims that no carbon restoration zone is required, while carbon potential can be controlled with precision inside the sintering chamber. Due to the high temperature, no soot formation can occur. The latter point is unexceptionable, but some release of carbon on cooling, from the atmosphere to the sintered material, can always occur. A very fast cooling is needed, from the sintering temperature to about 850 °C, to avoid this alteration. The rapid cooling prevents over-carburising of the material, but it is viable only if the amount of heat to be taken away from the parts is limited: unit mass and extension of external surface of the parts should be in a favorable ratio. Heavy and massy components cool not so quickly to avoid some carbon enrichment. On this ground the new furnace type appears suitable to the correct sintering of carbon steels if unit weight of the compacts and loading rate are kept below certain limit values. Furthermore, if the carbon potential is high at high temperature, the atmosphere tends to release soot on cooling. This soot will be formed at the furnace regions where local conditions correspond to a relatively high ratio CO₂/CO.

For any equipment, it is always necessary to remember that

the lubricant removal should be slow below 300 °C and as fast as possible between 400 and 600 °C, or even more. This need for different heating speeds before reaching 600 °C. The problems due to incorrect lubricant removal are higher in the case of endogas, due to the negative effect of CO/CO₂ equilibrium versus temperature. Independently from the atmosphere, a furnace suitable to the correct sintering of carbon steels should be equipped with a controlled cooling section. When this facility is available, the optimum microstructure required by any given application can be obtained. However, the mass of the part may hinder the formation of very fine structures. Then, in case of large and massy parts, a high alloying content is required to get the fine structures and the strength properties that are typical of less alloyed materials on small parts. Finally, whatever atmosphere and equipment is available, constant and reproducible results can be achieved only if the raw material chemistry, with special attention to H₂-loss of ferrous powders, exhibits minor scattering, lot by lot and inside the same lot.

For many years, the evolution of P/M technology has been astonishing. New powders have been introduced, suitable to enhance strength and other properties of sintered materials. New tool materials are available, so that higher compaction pressures can be used and higher green densities can be attained. New compaction methods, from die-wall lubrication to the so-called warm compaction are now industrial realities. As to production equipment, P/M part makers, progressively, require and introduce new presses and new furnaces. Even if a comparison between different equipment may be controversial, it seems hard to deny that press manufacturers proceeded at a higher speed, in comparison to furnace makers. By and large, the most modern presses are definitely more sophisticated and effective than the equipment available 20 years ago. The evolution of sintering equipment proceeded at a slower pace, even if the progress achieved in devices to be used for controlling protective atmospheres is unquestionable.

Considering the previous analyses and evaluations, some basic remarks are drawn:

- Interactions between controlled atmospheres and ferrous materials during sintering can be evaluated and predicted, with a good approximation, by suitable calculations.
- The classical concept of chemical equilibrium holds only for small volumes, mostly on surface zones of the parts.
- The different physical properties of gases that constitute the different atmospheres play a significant role on the results of sintering inside the components, namely "at the part core".
- Any change of gas composition, corresponding to equilibria at different temperatures, occurs at the speed, which characterizes the kinetics of reaction. Therefore, even if some equilibrium indicates risks or advantages, the real situations and final conditions may be quite far away from the expected equilibria.
- The core of high-density and big and massy parts can result badly sintered, due to the lack of access for the reducing agents of the atmosphere. Unfortunately, no data concerning the interactions between part geometry, density and effectiveness of the reduction mechanisms in different sintering situations are available in the literature. At least in principle, it should be possible to define and detect a "reduction depth", analogous to the carburising depth for heat treatments. Other conditions being equal, this reduction depth should decrease as far as the part density increases.
- The diffusivity of carbon into iron depends on the allotropic form of iron: carbon diffuses in austenite much faster than in ferrite.
- The correct sintering of P/M steels requires suitable equipment. A carbon restoration zone is compulsory in the

case of endogas (or methanol) atmosphere.

- If the hydrogen loss of the base powder is constant and low enough, the graphite additions may be suitably adjusted, to compensate for the carbon loss due to the oxygen removal.
- The furnace manufacturers should supply the typical thermal profiles of their equipment, made at different furnace loading and with different atmosphere flow-rates.
- For a more accurate mastering of sintering processes, part manufacturers should investigate on the chemical profiles inside furnaces to be used for demanding productions. Even if measured data may be different from the actual compositions inside furnaces, the consistency of results should enable to assure the consistency of process conditions and material properties, namely, material' quality.
- The flow pattern of atmosphere motion inside a sintering furnace is still partially unknown. The furnace makers should supply information on typical flow patterns, at different atmosphere flow-rates and for various thermal profiles. For cost-effectiveness, the gas flow-rate should be as low as possible. As a thumb rule, we can assume that for a customary belt furnace with horizontal axis each cm of belt width requires 1 nm³/hour of atmosphere. This flow-rate should prevent any uncontrolled air inlet from both the furnace extremities. The corresponding Reynolds number, however, shows that flow pattern, at least at a certain distance from the intake point, should be viscous. Then, the lack of whirls could at least partially agree with the idea of layering between constituents inside the gaseous mixture.
- With properly engineered sintering furnaces, equipped with a controlled fast-cooling section, the tolerance on carbon can be reduced and optimum microstructure for

P/M steels of any given composition can be achieved.

- The new iron-base powders, which justify the terms "sinter hardening" or "sinter-quenching", can be correctly and advantageously sintered in furnaces equipped with the various chambers provided for specific functions and exhibiting the required thermal profiles. They will oblige to narrow the ranges of carbon content on P/M steels.
- A stricter co-operation between part manufacturers, furnace makers and sintering experts can enhance the possibilities of using improved PM steels for reliable and advanced applications.
- P/M parts which require machining – for shape peculiarities – and induction hardening – for improving wear resistance, may be seen as a "litmus paper" to rate the capability of P/M part makers to get consistent results when producing sintered steels. As a matter of fact, the needs of machining figure out an upper limit to carbon content, whereas the need of hardenability establish a lower limit to carbon content. In general, the gap between upper and lower limits on carbon content is modest, limited to less than 0,2%. Only P/M part makers that really master sintering of steels and can utilize advanced, reliable, and properly controlled equipment can fulfil these demanding requirements.
- The growth of P/M applications depends also on a continuous decrease of differences, with respect to fully dense steel. To progress in this direction, tolerance ranges on carbon content must be narrowed. Today, any comparison between conventional steels and P/M steel is unfavourable to powder metallurgy. Since a remarkable narrowing of carbon ranges is possible, this direction is a strong push for improvement, at least for progress-oriented furnace makers and P/M part manufacturers.