

Capitolo 3

PROCESSO DI RIDUZIONE DELLE POLVERI CONTENENTI CROMO

Nello studio sperimentale portato avanti in questi mesi ed esposto in questo capitolo, si è studiata la riduzione di due polveri a base ferro contenenti cromo di nuova concezione. In particolare si è cercato di ottimizzare il processo, studiandone i vari parametri di influenza, in vista di una eventuale commercializzazione.

Dopo averne studiato e sperimentato il processo di fusione ed atomizzazione, lo scopo della ricerca eseguita è stato quello di cercare di definire completamente il processo di riduzione di due polveri contenenti cromo prodotte in via sperimentale dalla Pometon:

la prima è chimicamente affine all'Astaloy CrM, polvere che è in commercio da qualche anno;

la seconda è una polvere Cr-Ni-Mo di nuova concezione.

Il capitolo si può essenzialmente dividere in tre parti:

- ottimizzazione dei parametri del forno di laboratorio Fibex2: il controllo della atmosfera di riduzione, ed in particolare del punto di rugiada ossia della pressione parziale del vapor acqueo all'interno del forno;
- studio del contenuto di ossigeno totale in funzione dei parametri di processo: al variare della temperatura, del tempo di permanenza, del grado di raffreddamento, della quantità di polvere processata, del tipo di gas immessi e della quantità di carbonio aggiunta variano le caratteristiche delle polveri. In particolare si è voluta testare l'efficacia dei forni in uso per la riduzione di polveri contenenti Cromo;
- caratterizzazione di alcune polveri ridotte.

3.1 Elementi leganti: il Cromo

L'evoluzione nel campo delle polveri metalliche è sempre più spinta al miglioramento delle prestazioni e all'abbattimento dei costi. Ecco perché negli anni l'innovazione ha portato a in-

serire in lega elementi quali il cromo ed il molibdeno che rispetto al nichel portano un miglioramento delle caratteristiche meccaniche del pezzo e recepiscono in pieno le ultime normative sulla tossicità dei metalli. Inoltre il cromo, in confronto al nichel, presenta un prezzo della materia prima minore.

Poiché gli elementi di lega hanno un effetto di rafforzamento sul ferro, diventa inevitabile che questo effetto faccia aumentare anche la durezza e la resistenza allo snervamento. Ciò comporta che la comprimibilità delle polveri prelegate, a parità di altre caratteristiche, sarà sempre inferiore a quella di una polvere di ferro puro. L'effetto della prealligazione sulla comprimibilità varia fortemente a seconda del tipo di elemento di lega.

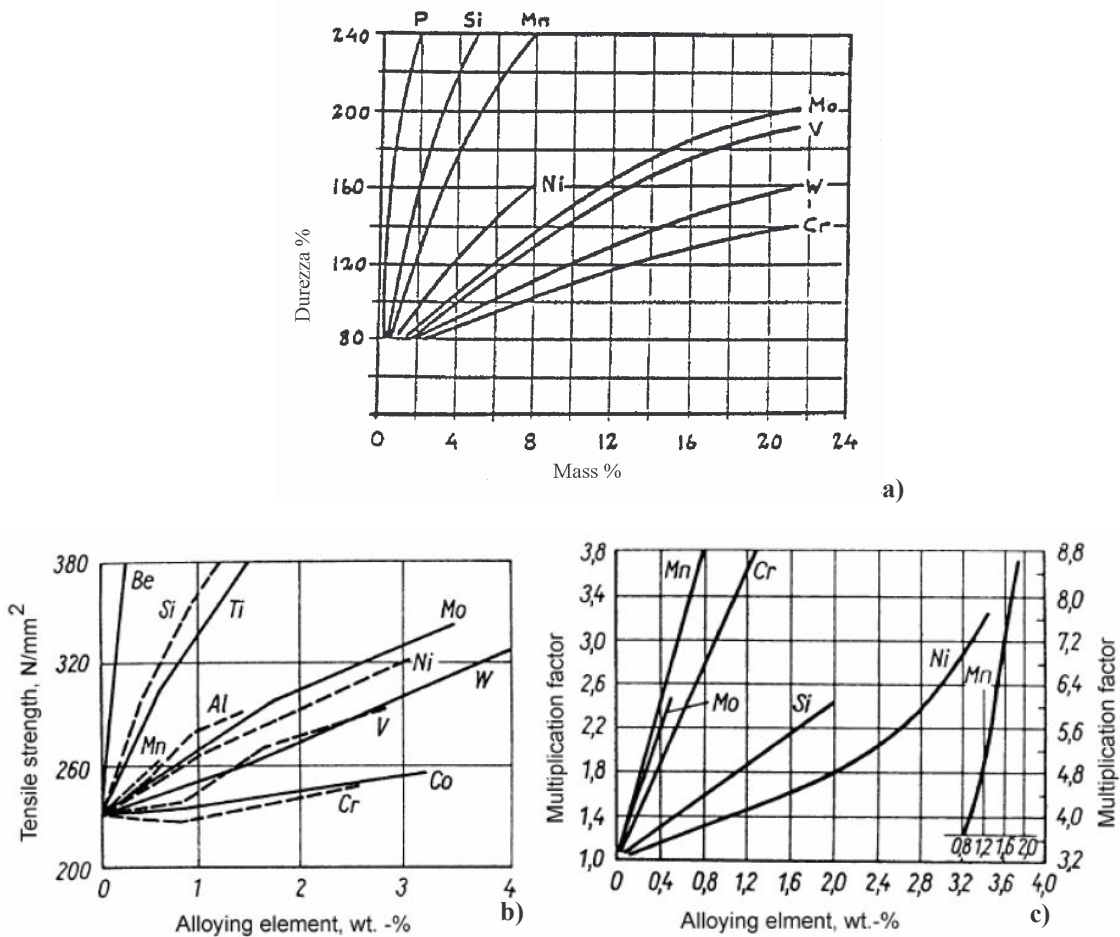


Figura 1-7 Influenza degli elementi di lega sulle caratteristiche della ferrite: a) durezza; b) resistenza; c) temprabilità.

Come si può osservare dalla figura 1-7, gli elementi di transizione hanno l'effetto meno

marcato, mentre gli elementi che formano soluzioni solide interstiziali, come ad esempio il carbonio, hanno l'effetto più marcato. Il cromo è un elemento legante molto attraente visto che è poco costoso e facilmente riciclabile e soprattutto promuove la temprabilità dei componenti sinterizzati.

D'altra parte comporta una riduzione della comprimibilità dovuta all'indurimento della soluzione solida della matrice ferrosa con il cromo. Quando vengono usati elementi come il cromo ed il manganese bisogna tenere delle precauzioni per evitare la formazione di ossidi durante la fabbricazione della polvere e tutti i seguenti passi del processo ^{1 2}. Uno strato di ossido si forma inevitabilmente durante l'atomizzazione con acqua a causa dell'interazione tra gocce di fuso e l'acqua o il vapore.

L'acqua di tipo commerciale viene utilizzata per atomizzare acciai che comunque vengono sottoposti a trattamento di ricottura in atmosfera riducente per rimuovere la maggior parte degli ossidi legati. Alla fine del trattamento termico la polvere avrà ancora un certo grado di ossidazione e un sottile strato di ossidi si viene sempre a formare, durante la manipolazione in aria, su tutte le aree non precedentemente interessate da ossidazione.

Il cromo, essendo molto affine all'ossigeno, tende facilmente a formare degli ossidi superficiali. La ragione di ciò risiede nel fatto che questo elemento è selettivamente ossidato sulla superficie della polvere in dipendenza della disponibilità e delle condizioni di processo. Come conseguenza essi possono per esempio bloccare la formazione di legami metallici tra particelle durante la sinterizzazione ed anche lasciare ossidi residui nel componente finale ³. Chiaramente questi hanno un impatto sulle proprietà meccaniche e chimiche del prodotto sinterizzato finale. Un controllo ottimale dell'atmosfera di sinterizzazione è un pre-requisito importante per evitare la formazione di ossidi di cromo.

3.2 Agenti riducenti

3.2.1 Influenza degli ossidi sulle proprietà delle polveri

In uno studio fatto da Karlsson, Nyborg e Berg ⁴, si è riscontrato che l'ossido formatosi sulla superficie di tutte le polveri contiene ossidi molto forti di elementi quali il Cr, Mn e Si,

anche se l'ossido predominante è quello di Fe (circa l'80%). Inoltre nell'ossido superficiale si è riscontrato un arricchimento dell'elemento alligato di un fattore 40-50 con una piccola diminuzione di concentrazione dello stesso nella matrice dell'acciaio.

Da uno studio ⁵ eseguito sulla micrografia e sull'aspetto di pezzi sinterizzati dopo frattura, sono stati evidenziati i seguenti aspetti:

- la formazione di Cr_2O_3 impoverisce di cromo la matrice ferrosa, riducendo così l'effettivo contenuto di cromo utilizzabile ai fini della tempra;
- l'ossido di cromo Cr_2O_3 , originatosi dalla superficie delle particelle di polvere Fe-(Cr,Mo), si accumula durante la pressatura sull'interfaccia tra le singole particelle e forma delle file di precipitati;
- le particelle di ossido di cromo Cr_2O_3 sono nuclei per la formazione di vuoti che si sviluppano durante la deformazione plastica. Il numero di vuoti cresce con la densità delle particelle di Cr_2O_3 ed è quindi direttamente proporzionale al contenuto di ossigeno totale;
- il contenuto di ossigeno totale relazionata alla densità di precipitati di Cr_2O_3 , controlla lo sforzo di frattura locale nei colli di sinterizzazione durante l'esercitazione sia di carichi monoassiali che ciclici;

a causa di questi meccanismi, la duttilità delle polveri al cromo è seriamente degradata dall'alto contenuto di ossigeno. Quindi lo scopo di ridurre il contenuto di ossigeno totale è quello di:

- Rendere utilizzabile una maggiore quantità di Cr ai fini della tempra in modo da incrementare la resistenza e la durezza;
- Diminuire la percentuale di precipitati di cromo in modo da migliorare le proprietà meccaniche statiche e dinamiche, ovvero incrementare la deformazione a frattura, lo sforzo a fatica e resilienza.

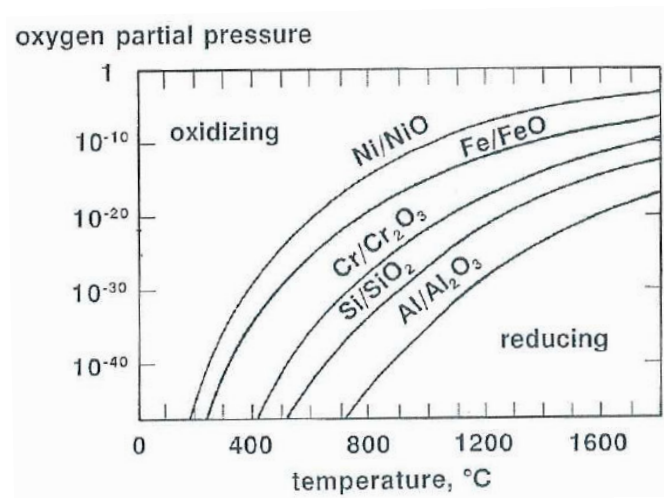


Figura 2-1 Effetto della pressione parziale di ossigeno sulla stabilità di alcuni ossidi metallici

3.2.2 Influenza del carbonio sulle proprietà delle polveri

Da prove eseguite in laboratorio, a parità di altre condizioni, si è constatato che il carbonio incide su:

- morfologia: un più alto contenuto di *C* implica particelle di forma più irregolare, mentre per basse percentuali di *C* la loro forma diventa quasi sferica con irregolarità poco accentuate;
- dimensioni: si è notato che l'effetto del carbonio sulla granulometria non è costante: nella polvere presa in esame si è riscontrata una diminuzione della granulometria nel range 0-0,20% di *C* mentre si ha un aumento per valori compresi nell'arco 0,20-0,40% di *C*;
- densità apparente e scorrevolezza: non si sono notate differenze di rilievo;
- comprimibilità e resistenza al verde: aumentando la percentuale di carbonio, la comprimibilità diminuisce mentre la resistenza aumenta.

3.2.3 Considerazioni termodinamiche sulla riducibilità di ossidi metallici in contatto con atmosfere H₂/N₂⁶

Dal punto di vista puramente termodinamico la condizione di equilibrio tra un metallo ed il suo ossido, in contatto con ossigeno in forma di gas ad una certa temperatura, indica che la ri-

duzione dell'ossido metallico avviene quando

$$pO_2^{atm} < pO_2^{ox} \quad (2.1)$$

Dove pO_2^{ox} è la pressione di dissociazione dell'ossigeno nell'ossido mentre pO_2^{atm} è la pressione parziale dell'ossigeno nell'atmosfera.

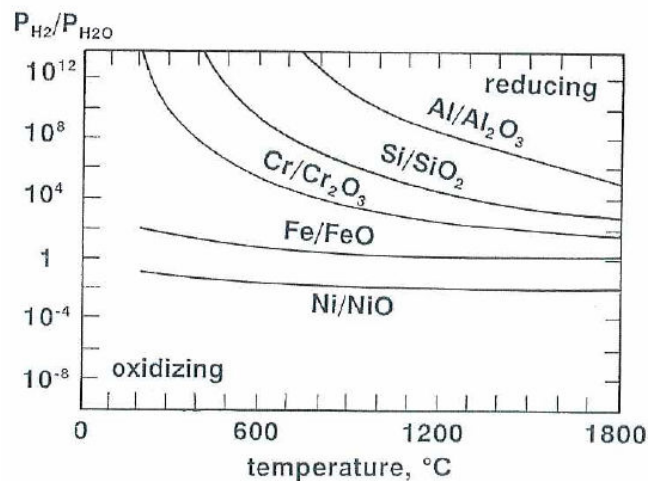


Figura 2-2 Effetto del rapporto idrogeno/acqua sulla stabilità di alcuni ossidi metallici

Ovvero in assenza di carbonio nel sistema, sia in forma di gas che di grafite solida aggiunta, la sopra citata condizione di equilibrio equivale ad avere un ben preciso rapporto pH_2/pH_2O nell'atmosfera riducente.

Considerando la reazione chimica



$$K_{(t)} = \frac{pH_2O^2}{pH_2^2 pO_2} \quad (2.3)$$

E assumendo poi che la riduzione avvenga alla pressione totale di $P_T=1\text{atm}$

$$P_T = 1 = pN_2 + pH_2O + pH_2 + pO_2 \quad (2.4)$$

Allora si ha

$$pH_2O^2 = K_{(t)} [pH_2O^2 - 2(1 - pN_2)pH_2O + (1 - pN_2)^2] \quad (2.5)$$

Il termine $(1 - pN_2)$ è fissato data la composizione dell'atmosfera e, per piccoli valori di pO_2 , si può fare un'approssimazione semplificando i termini pO_2^2 e pO_2^3 .

In questo caso la pressione equivalente dell'ossigeno pO_2 dell'atmosfera presa in considerazione può essere ottenuta per diverse temperature e livelli di vapore presente

$$pO_2 = \frac{pH_2O^2}{K_{(l)}[pH_2O^2 - 2(1 - pN_2)pH_2O + (1 - pN_2)^2]} \quad (2.6)$$

Si possono così ricavare dei grafici che mostrano la corrispondenza tra pO_2^{atm} (ovvero H_2/H_2O) e pH_2O^{atm} (ovvero il punto di rugiada, ossia il *dew point*) per diverse atmosfere ad una temperatura prefissata. Questi possono poi essere confrontati con le linee di equilibrio metallo-ossido ricavate tramite la legge di Henry¹ e ricavare così il tipo di atmosfera più adatto per la riduzione di un particolare ossido.

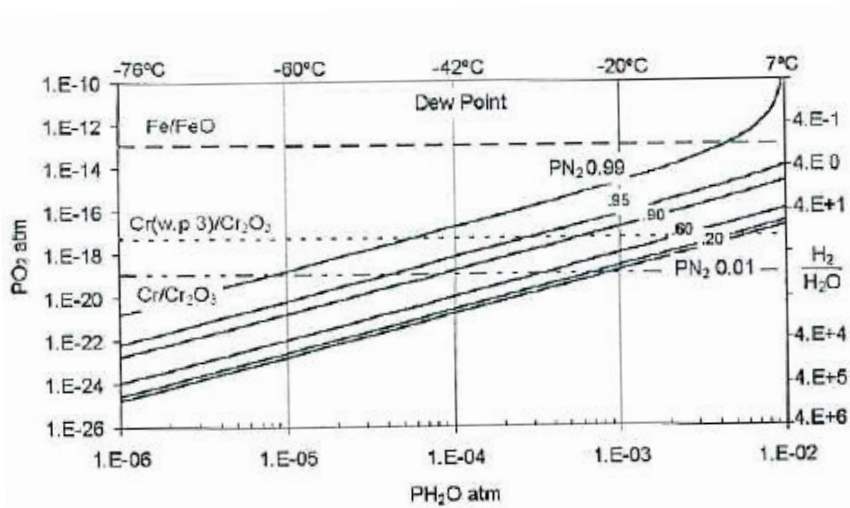


Figura 2-3 Diagramma (pO_2, pH_2O) per atmosfere diverse a $T=1120^\circ C$

Come è stato detto nel paragrafo 2.1, nel nostro caso non si è in presenza di un singolo tipo di ossido superficiale e quindi la linea di equilibrio effettiva si troverà tra quella del Fe/FeO e quello del Cr/Cr_2O_3 .

¹ Legge di Henry: $p = k_H^\theta C$, dove: p è la pressione parziale del gas, C è la sua concentrazione e k_H^θ è una costante tipica di ciascun gas nelle condizioni standard $T=298,15$ K e dipendente dalla natura del solvente; oppure, evidenziando la dipendenza dalla temperatura:

$$k_H = k_H^\theta \exp\left(\frac{-\Delta H_{sol}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\theta}\right)\right), \text{ dove: } \Delta H_{sol} \text{ è l'entalpia della soluzione.}$$

Bisogna poi ricordarsi che per il verificarsi della riduzione bisogna considerare la cinetica del processo, ovvero bisogna che la durata del ciclo sia sufficiente. Si possono comunque trarre dal diagramma delle indicazioni utili:

- dall'intersezione tra la curva pO_2 e quella dell'equilibrio Me/MeO si ricava il *dew point* associato alla particolare atmosfera perché si abbia la riduzione;
- l'ossigeno potenziale di ogni atmosfera N_2/H_2 è direttamente correlato al rapporto pH_2/pH_2O ;
- la relazione tra pO_2 e pH_2O indica un incremento lineare di pO_2 con l'aumento dell'umidità (pH_2O) dell'atmosfera, ma se il livello di umidità supera un certo valore di soglia, allora si ha un rapido aumento dell'ossigeno potenziale con piccoli aumenti di H_2O . Ciò è il risultato della dissociazione di H_2O in accordo con la reazione $2H_2 + O_2 = H_2O$ in un'atmosfera contenente un livello di H_2 troppo basso;
- per un dato livello di vapore in un'atmosfera N_2/H_2 e considerando la pressione di dissociazione degli ossidi metallici ad una data temperatura, si può notare che l'ossidazione/riduzione di un determinato metallo non dipende solo dal *dew point* dell'atmosfera ma anche dal rapporto pH_2/pH_2O .

3.2.4 Ruolo delle atmosfere controllate

Durante la riduzione della polvere e nel ciclo di produzione dei componenti sinterizzati le atmosfere controllate hanno un ruolo a dir poco decisivo per quanto riguarda le proprietà fisico meccaniche ed il successivo comportamento in esercizio: bisogna considerare che in quanto polvere la superficie esposta all'azione dell'atmosfera è di gran lunga maggiore e che anche negli stessi oggetti sinterizzati, grazie all'interconnessione dei pori, la superficie è da 1000 a 10000 volte superiore a quella di un oggetto compatto delle stesse dimensioni⁷.

D'ora in poi si farà riferimento solo al processo di riduzione di una polvere, tenendo però a mente che le stesse considerazioni sono valide anche per i trattamenti termici dei sinterizzati.

Quando la temperatura raggiunge i livelli tipici del ciclo di riduzione bisogna considerare che i gas penetrano negli interstizi presenti tra le varie particelle di polvere reagendo con la superficie delle stesse e poi i prodotti di reazione diffondono verso l'esterno e gli spazi vuoti tra le particelle riducono in maniera notevole il cammino degli elementi.

Per quanto riguarda il nostro caso specifico la miscela di gas che forma l'atmosfera dovrebbe ridurre il contenuto di ossigeno totale residuo ed il contenuto residuo di carbonio evitando l'eccessiva sinterizzazione delle particelle.

3.2.5 Termodinamica delle atmosfere controllate

Le atmosfere controllate si definiscono tali perché dovremmo essere in grado di prevederle e controllarne la composizione in modo da pilotare le reazioni che avvengono nel sistema durante il ciclo di riduzione.

L'evoluzione di una reazione chimica è caratterizzabile attraverso la sua condizione di equilibrio



E l'equilibrio viene raggiunto quando non c'è più alcun scambio di energia (energia libera di Gibbs, G) tra il sistema e l'ambiente, ovvero quando

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.8)$$

La condizione di equilibrio è espressa da

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = K \quad (2.9)$$

Dove $K=f(T)$ è la costante di equilibrio che dipende dalla temperatura mentre $[A][B]...$ rappresentano le concentrazioni (attività) o le pressioni parziali (fugacità) dei reagenti.

I diagrammi di stato rappresentano graficamente le condizioni di equilibrio. Al fine di stabilire l'evoluzione termodinamica del sistema occorre conoscere le attività degli elementi della lega e le pressioni parziali dei componenti dell'atmosfera che prendono parte nella reazione. Le reazioni cominciano quando i costituenti dell'atmosfera raggiungono l'ambiente di lavoro e interagiscono con la polvere ma anche con il nastro trasportatore (e nel nostro caso la vaschetta in cui è stata messa la polvere) e le pareti del forno, ovvero con tutti quegli elementi che sono ad

alta temperatura.

Nelle condizioni di lavoro, siano esse in laboratorio o in linea di produzione, le interazioni atmosfera/polvere sono assai complesse e perciò i dati termodinamici e cinetici devono essere usati per comprendere le tendenze mentre il risultato finale dipende dal tipo e dalle caratteristiche progettuali del forno, dai cicli di lavoro adottati e dai loro fattori di governo. Le prestazioni di ogni impianto operante ad alta temperatura in pratica devono essere stabilite trovando le relazioni tra i parametri guida del processo e i risultati, in modo da capire come lavora e correggere le disfunzioni.

3.2.6 Cinetica delle atmosfere controllate

La velocità di una reazione chimica dipende da due fattori:

- La temperatura, che fornisce l'energia di attivazione
- La concentrazione di reagenti, ovvero la distanza della reazione dalla sua condizione di equilibrio.

Nel caso in cui il processo avviene ad una pressione diversa da quella atmosferica (come nella riduzione sotto vuoto) occorre includere tra i fattori di controllo anche la pressione poiché agisce sulle pressioni parziali dei componenti gassosi.

Se la temperatura si innalza c'è un netto aumento della velocità mentre si verifica il contrario quando i reagenti sono diluiti. La velocità si mantiene finché c'è un continuo apporto di reagenti o i prodotti di reazione sono asportati dal sistema (condizioni che nel nostro caso si verificano visto che c'è un flusso continuo dell'atmosfera).

Di solito i dati sono ricavati da esperienza sul campo: le informazioni generali offerte dalla letteratura esistente possono fornire una guida, ma bisogna prestare attenzione quando si tratta di applicarli in termini quantitativi ad uno specifico processo. Nel caso del cromo in presenza di ossigeno la velocità di crescita del film di ossido a 500°C è dell'ordine di qualche minuto, mentre la riduzione dell'ossido in atmosfera di idrogeno è dell'ordine di qualche decina di minuti a 1000°C.

Tra questi fattori i più importanti ai fini dell'evoluzione delle interazioni polvere/atmosfera sono le variazioni di temperatura, il flusso del gas e il tempo di permanenza nella

Hot Zone:

- Le variazioni di temperatura e i rispettivi gradienti (profilo tempo/temperatura nella camera di lavoro) possono impedire che le reazioni in corso nel sistema raggiungano l'equilibrio;
- Il flusso continuo dell'atmosfera determina una situazione dove si stabiliscono delle condizioni di equilibrio dinamico, dato che reagenti freschi sono introdotti nella camera di lavoro mentre sono asportati i prodotti di reazione gassosi e l'atmosfera che non ha reagito.

3.2.7 Tipi di gas utilizzati

3.2.7.1 Idrogeno

L'idrogeno, da solo o diluito con azoto, è un agente riducente assai comune che reagisce con gli ossidi metallici seguendo la



Questa reazione è reversibile e può essere controllata tramite il rapporto H_2/H_2O . Le condizioni termodinamiche per avere una riduzione si possono ricavare dal diagramma di Ellingham-Richardson (fig. 2-4) (energia libera degli ossidi in funzione della temperatura) da cui si ricava (cinetica a parte) che è possibile ridurre ossidi con maggiore affinità verso l'ossigeno che non l'idrogeno purchè si possa mantenere nel forno un opportuno rapporto H_2/H_2O .

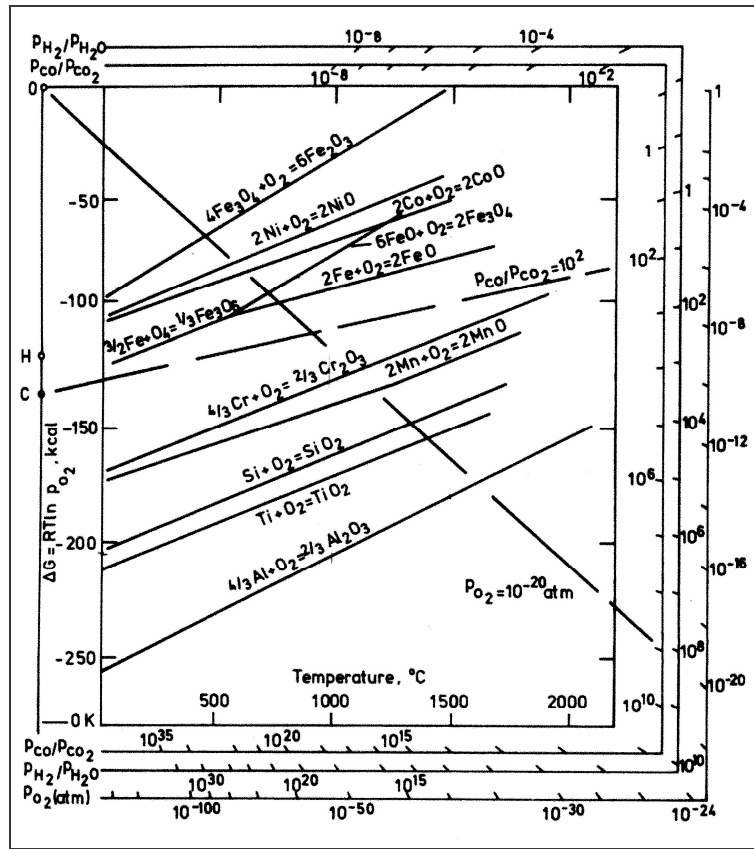


Figura 2-4 Diagramma Ellingham-Richardson

L'idrogeno può inoltre reagire con il carbonio seguendo la



Questa reazione è considerata tra quelle responsabili della decarburazione degli acciai ma la sua cinetica è molto lenta, anche sopra i 1000°C, ed i suoi effetti pratici sono superati dall'azione d'altri composti più attivi, come vapor d'acqua o anidride carbonica.

Nel caso dell'acqua la reazione è



Perciò le atmosfere d'idrogeno umido (nel senso che hanno un contenuto di vapor acqueo maggiore) sono utilmente impiegabili quando sia richiesta la purificazione. L'entità di questo effetto diventa apprezzabile quando la temperatura sale al di sopra di 600-700°C poiché si può lavorare in condizioni meno restrittive, ovvero con un dew point più alto.

3.2.7.2 Azoto

In molte applicazioni l'azoto può essere considerato inerte grazie al fatto che la reazione di dissociazione



che origina azoto atomico procede, molto lentamente anche a temperatura elevata. In presenza però di elementi quali cromo e molibdeno che promuovono maggiormente questa dissociazione, avendo una maggiore affinità verso l'azoto, si formano nitruri che precipitano inducendo la matrice metallica.

L'azoto, pur non potendosi ritenere perfettamente inerte, viene da noi usato come diluente di gas ad alta infiammabilità contro i rischi di esplosione.

3.2.7.3 Atmosfere generate per combustione di miscele idrocarburi aria

Varie atmosfere possono essere generate operando sul rapporto aria-gas. La reazione teorica per la miscela metano-aria è qui sotto riportata



Dove si è messo l'azoto tra parentesi perché funge solo da diluente.

Questa reazione è seguita da:



e



La composizione finale dell'atmosfera è controllata da due ulteriori reazioni reversibili che tendono a stabilire una condizione generale di equilibrio tra tutti i reagenti

Reazione del gas d'aria:



$$K_p = \frac{pCO_2}{p^2CO} \quad (2.18)$$

Reazione del gas d'acqua:



$$K'' = \frac{pCO_2 \cdot pH_2}{pCO \cdot pH_2O} \quad (2.20)$$

A 830 °C la costante d'equilibrio K'' assume valore 1, ciò vuol dire che i potenziali ossidanti di CO_2 e H_2O sono uguali e che i potenziali riducenti di CO e H_2 sono anch'essi uguali. Al di sopra di 830°C CO_2 è più ossidante di H_2O e H_2 è più riducente di CO .

Altre due reazioni reversibili concorrono a ridurre il contenuto dei costituenti ossidanti CO_2 e H_2O e devono essere prese in considerazione:



$$K'_p = \frac{p^2CO \cdot p^2H_2}{pCH_4 \cdot pCO_2} \quad (2.22)$$

e



$$K''_p = \frac{pCO \cdot p^3H_2}{pCH_4 \cdot pH_2O} \quad (2.24)$$

I valori delle costanti d'equilibrio dipendono dalla temperatura: tutti gli equilibri sopra descritti, ad eccezione dell' (2.17), tendono a spostarsi verso destra quando la temperatura aumenta.

La reazione (2.17) può essere responsabile della deposizione di nerofumo specialmente nel campo 600-700°C, mentre a temperature più elevate prevale $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ (2.11), ovvero la maggior parte della deposizione di nerofumo proviene dal cracking termico degli idrocarburi.

3.2.8 Influenza dell'utilizzo del carbonio come agente riducente

La reazione tra il carbonio e l'ossigeno, proveniente da qualsiasi tipo di sorgente (infiltra-

zioni d'aria nel forno, ossidi metallici, etc.), conduce alla formazione di CO e CO_2 ,

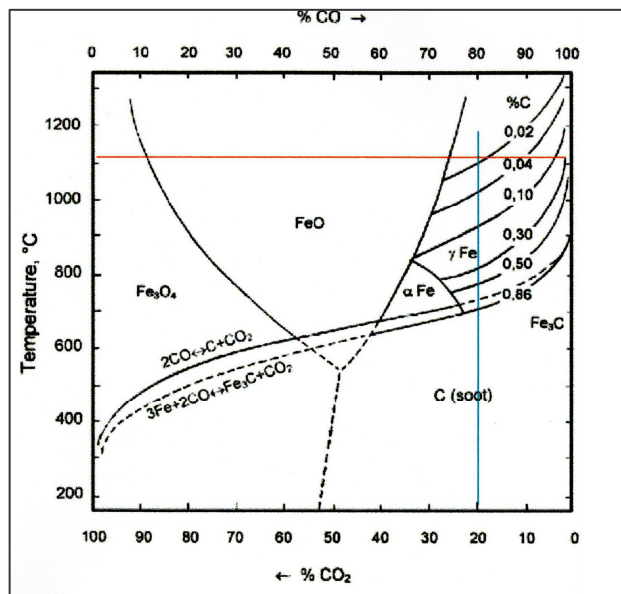


Figura 2-6 Diagramma di Budouard

dove il rapporto $CO:CO_2$ dipende fortemente dalla temperatura in accordo con la reazione di Boudouard



$$K_{(II)}[a_c] = \frac{pCO^2}{pCO_2} \tag{2.26}$$

In queste condizioni il valore del rapporto pCO^2/pCO_2 dipende dalla temperatura ma è indipendente dalle pressioni parziali degli altri gas presenti nell'atmosfera.

Inoltre, in accordo con la



la pressione parziale dell'ossigeno esercitata dalla miscela $CO:CO_2$, alla pressione atmosferica totale $p_T=1\text{atm}$, è data da

$$pO_2^{atm} = \frac{1}{K_{(III)}} \left[\frac{pCO_2}{pCO} \right]^2 \tag{2.28}$$

dove pCO e pCO_2 rappresentano rispettivamente le pressioni parziali di CO e di CO_2 .

Dalla precedente relazione si può notare che l'atmosfera è tanto più riducente quanto maggiore è la presenza di CO nell'atmosfera.

Quindi la descrizione del sistema tramite una singola reazione del tipo



Non solo risulterebbe incompleta visto che non viene preso in considerazione il termine CO_2 ma suggerirebbe erroneamente che atmosfere con pressioni parziali di CO alte stabilizzerebbero la fase ossido.

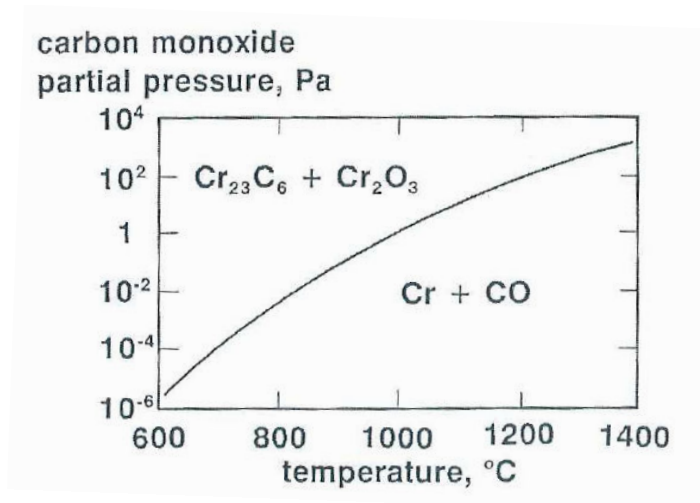


Figura 2-7 Effetti dell'ossido di carbonio sul cromo

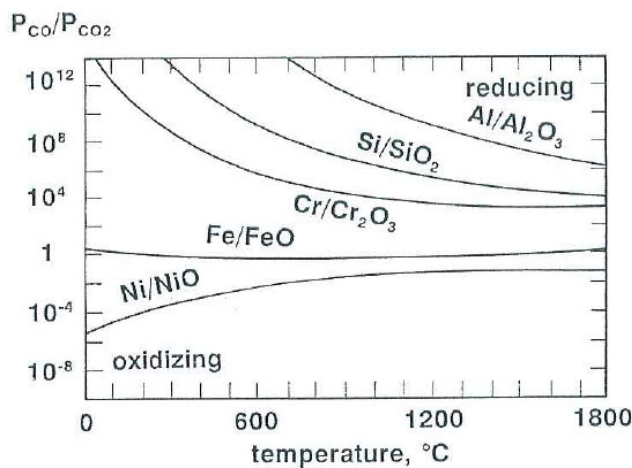


Figura 2-8 Effetto del rapporto CO/CO_2 sulla stabilità degli ossidi

Combinando quindi le reazioni (2.27) e (2.29) si ottiene una terza reazione che meglio descrive ciò che accade nel sistema



$$K_{(IV)} = \frac{a_{Me} pCO_2}{a_{MeO} pCO} \quad (2.31)$$

Quindi, considerando *Me* e *MeO* come sostanze pure mutuamente insolubili, la condizione per la riduzione di qualsiasi ossido metallico in contatto con una miscela *CO/CO₂* a $p_T=1\text{atm}$ in presenza di carbonio solido (con $a_C \leq 1$) ad una temperatura fissata è ricavabile combinando le

reazioni $pO_2^{atm} = \frac{1}{K_{(III)}} \left[\frac{pCO_2}{pCO} \right]^2$ e $K_{(IV)} = \frac{a_{Me} pCO_2}{a_{MeO} pCO}$.

Come messo in evidenza da studi recenti^{8 9} si ha produzione di *CO* e *CO₂* durante la riduzione carbotermica degli ossidi metallici.

Si possono quindi fare un paio di considerazioni, in perfetto accordo con il diagramma di Ellingham- Richardson: le miscele *CO/CO₂* sono tanto più riducenti quanto più alto è il livello di *CO* nella miscela, condizione questa che è tanto più rispettata quanto più si innalza la temperatura; gli ossidi più stabili richiedono temperature più elevate per essere ridotti^{10 11}.

3.3 Ottimizzazione dei parametri del forno prove Fibex2

3.3.1 Caratteristiche del forno FIBEX2

In questo forno possono essere effettuate riduzioni e sinterizzazioni in diverse condizioni operative in modo da simulare ciò che avverrà poi nel reparto di produzione vero e proprio.

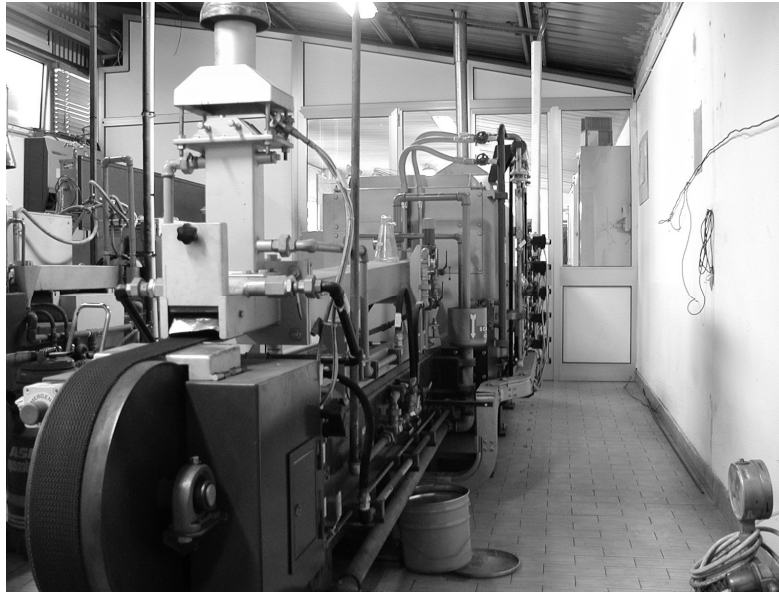


Figura 4-1 Fibex2

Le variabili su cui si può intervenire sono:

- temperatura: un controllore proporzionale attiva o disattiva, indipendentemente l'una dall'altra, i sei gruppi di resistenze elettriche mediante impulsi di durata variabile;
- velocità del nastro: permette di controllare il tempo di permanenza nelle varie zone e quindi, insieme alla variazione di temperatura, permette di ottenere profili operativi diversi;
- atmosfera: possono essere insufflati in varie percentuali diversi tipi di gas quali idrogeno 4.5 (titolo $\geq 99.995\%$; punto di rugiada $\leq -65^{\circ}\text{C}$), azoto 5.0 (titolo $\geq 99.999\%$; punto di rugiada $\leq -70^{\circ}\text{C}$): oltre all'azoto di processo sono presenti anche quello di sicurezza, che resta operativo anche in caso di brusco arresto del forno per allarme, e quello di cappa, che soffia verso l'uscita per evitare che entri aria nel forno), endogas e metano.

I gas vengono insufflati in corrispondenza della fine della sintering zone verso le due bocche del forno: in tal modo la carica di materiale viaggia in controcorrente rispetto ai gas nella zona calda ed in equicorrente nella zona di raffreddamento così da ridurre eventuali contaminazioni del campione; un'altra variabile di cui tener conto è l'angolo con cui l'azoto di cappa viene insufflato.

Un altro accorgimento adottato per evitare che l'atmosfera nel forno sia influenzata da quella esterna è l'inclinamento della zona di raffreddamento, in modo che l'uscita si trovi di po-

chi centimetri più in basso rispetto all'ingresso, sfruttando la minor densità dell'idrogeno e l'iniezione in cappa dell'azoto, per creare una barriera ai gas.

3.3.2 Osservazioni

Dalle misure effettuate si è notato:

- un brusco aumento del dew point (DP) a cavallo dell'inizio della zona calda (1100 mm dalla saracinesca) probabilmente dovuto all'ingresso di aria dalla bocca d'entrata con conseguente formazione di una sacca di atmosfera mista;
- un aumento del DP in prossimità della flangia (2400 mm dalla saracinesca) in cui vengono immessi i gas dell'atmosfera (si è pensato ad una mancanza di tenuta della flangia stessa o, più plausibilmente, ad un tiraggio di aria da uno dei tubi di immissione gas non utilizzati);
- un ottimo DP in tutta la zona fredda (che all'inizio si riteneva la più critica ai fini della riduzione) con qualsiasi angolo di cappa e tipo di atmosfera;

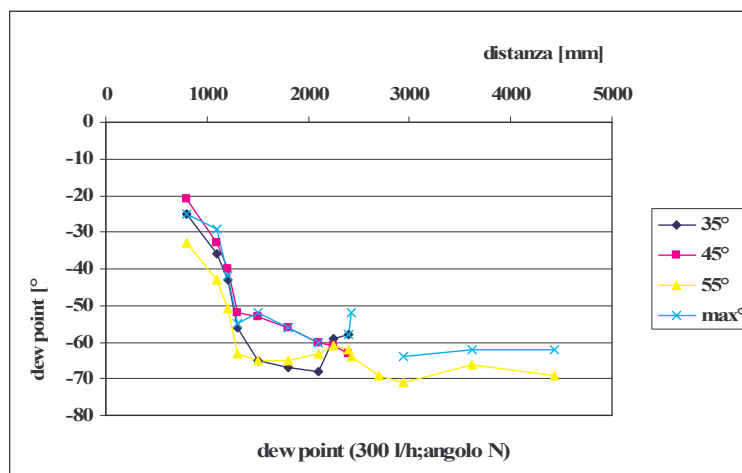


Figura 4-3 Andamento del punto di rugiada in funzione della distanza al variare dell'angolo di cappa ad una temperatura T_{HZ} di 1000 °C

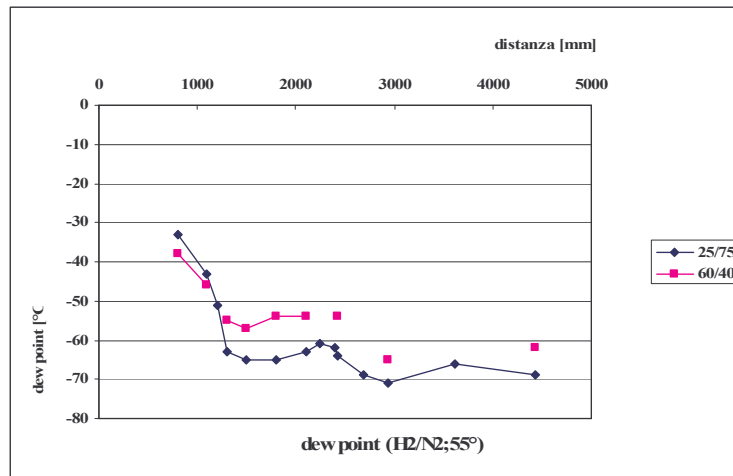


Figura 4-4 Andamento del punto di rugiada in funzione della distanza al variare della composizione dell'atmosfera H₂/N₂ ad una temperatura T_{HZ} di 1000 °C

- al variare dell'angolo di cappa si sono riscontrate variazioni del profilo di DP dovute ad un probabile effetto Venturi che fa entrare aria all'interno del forno senza però che questa sia mai stata in grado di far crollare in valore assoluto il DP in nessun punto del forno;
- all'aumentare della percentuale di idrogeno nell'atmosfera di processo si ha un aumento del DP dovuto alla minore purezza dell'idrogeno (4.5) rispetto a quella dell'azoto (5.0) usati nelle prove.

3.4 Riduzione lega CrM_{Pom}

L'obiettivo è quello di ottenere una polvere a base ferro contenente il 3% di cromo e lo 0,5% di molibdeno da mettere in commercio in concorrenza con la già esistente Astaloy CrM. In particolare si studierà il comportamento, al variare delle condizioni ambientali nel forno di riduzione, di una nuova polvere di tipo sperimentale (denominata CrM_{Pom}) ottenuta mediante atomizzazione in acqua per poi ricavare il migliore processo di compromesso.

3.4.1 Analisi sul campione di polvere CS

Finito il processo di atomizzazione la polvere passa per l'impianto di asciugatura prima e per quello di setacciatura. A questo punto viene prelevato un campione medio della polvere ottenuta per poterla analizzare in dettaglio (tab. 6-1).

Come si può notare dai dati ricavati, la polvere presenta una percentuale di ossigeno superiore alla media se confrontata con le normali polveri a base ferro. Bisogna però tenere in considerazione che questa è una polvere contenente cromo, sostanza altamente affine all'ossigeno.

Tabella 6-1 Caratteristiche polvere CS

D.A.	2,86	g/cm ³
scorrevolezza	23	s
C	0,10	%
S	0,008	%
O₂	1,08	%
granulometria	0,1%	>212 µm
	3,8%	212-150 µm
	11,1%	150-106 µm
	24,2%	106-75 µm
	29,4%	75-45 µm
	31,8%	<45 µm

Dopo aver eseguito le varie analisi di rito si è proceduto con la verifica dell'analisi chimica. Questa ha dato i seguenti risultati:

Tabella 6-2 Analisi chimica sulla polvere

	Cr	Mo	Fe
% dell'elemento in lega	2,5%	0,5%	Bal.

3.4.2 Riduzione in Forno H₂ loss

Per vedere qual'è il limite inferiore di ossigeno totale ottenibile nella polvere, si è fatta una

riduzione in condizioni prossime a quelle ideali nel cosiddetto forno H₂ loss (ossia un forno tubolare) seguendo il ciclo riportato in figura 6-1.

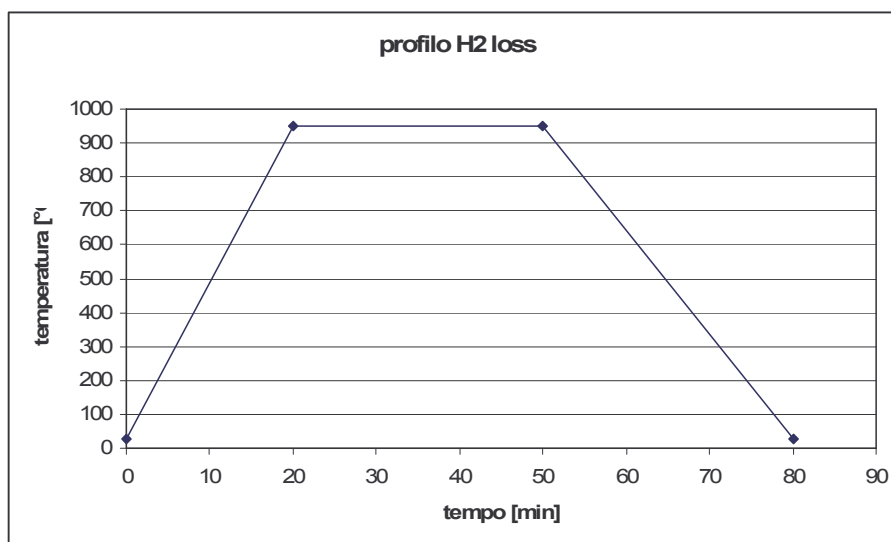


Figura 6-1 Andamento della temperatura in funzione del tempo nel forno H₂ loss

Per la prova sono stati caricati circa 15 grammi di polvere nella navicella che poi è stata inserita nella muffola in acciaio. Quest'ultima è collegata ad una bombola di idrogeno 4.5 che fornisce il gas operativo e si lavora ad una portata tale da avere in uscita una fiamma di sicurezza di circa 15 centimetri di lunghezza. La polvere viene poi portata ad una temperatura di 950°C e qui mantenuta per 30 minuti, dopo di che la si raffredda in aria.

I risultati ottenuti sono riportati nella tab. 6-3.

Tabella 6-3 Ossigeno e carbonio residui dopo riduzione in H₂ loss

O ₂	C
0,12%	40p.p.m.

Per ottenere una più completa caratterizzazione si sono ridotti 100 g di polvere (in diversi lotti visto che i 15 g è il massimo carico per riduzione), da cui si è ricavato (tab. 6-4)

Tabella 6-4 caratteristiche polvere ridotta nel forno H₂ loss

Caratteristica	Valore
----------------	--------

D.A.	3,01 g/cm ³
Scorrevolezza	20,1 s
C	19 p.p.m
S	0,008%
O₂	0,12%
Comprimibilità	6,95 g/cm ³
TRS	14,7 N/mm ²

Da notare come con questa metodologia si sono ricavati dei valori eccezionali, che si ricorda ancora una volta come siano da considerarsi come un limite inferiore che difficilmente potrà essere raggiunto nei forni industriali: si è ottenuta una riduzione e una decarburazione quasi complete abbinate ad un ottimo valore della comprimibilità che fa ritenere di essere in presenza di particelle dalla forma irregolare e dalla porosità modesta.

Questi risultati sono da considerarsi il meglio in virtù:

- dell'esiguità di polvere processata: i gas riescono a raggiungere anche gli strati inferiori della polvere ed inoltre si forma una scarsa quantità di prodotti di reazione;
- dell'atmosfera di 100% di idrogeno: lavorando in idrogeno puro, con titolo di vapore acqueo praticamente nullo, si ha un dew point bassissimo ed inoltre i pochi prodotti di reazione vengono espulsi in continuazione (la muffola è costantemente lavata).

3.4.3 Riduzione nel forno di laboratorio Fibex2

Le variabili che maggiormente influenzano la riduzione sono:

- temperatura in Hot Zone;
- tempo di permanenza in Hot Zone;
- cooling rate (e heating rate);
- atmosfera riducente;

- quantità di carbonio aggiunto;
- quantità di polvere (strato),
- caratteristiche che sono state studiate eseguendo una serie di esperimenti di cui ne è riportato un sunto nei paragrafi seguenti.

3.4.4 Riduzioni in condizioni altamente riducenti

Scopo di tale esperimento è quello di trovare il livello minimo di ossigeno residuo che si riesce ad ottenere in un forno che lavora in condizioni simili a quelle dei forni del reparto di produzione. Vista l'elevata affinità del cromo nei confronti dell'ossigeno, risulta di fondamentale importanza l'ambiente in cui si opera la riduzione. Nella camera di riduzione del forno deve quindi esserci la minima quantità di ossigeno, ovvero la più bassa pressione parziale di ossigeno (pO_2) ossia il minore *dew point* possibile. Tenuto conto delle suddette considerazioni, si è proceduto a delle prime riduzioni eseguendo le seguenti operazioni preliminari:

- pulizia della camera del forno e del nastro in atmosfera $60 H_2/ 40 N_2$ ad una temperatura non inferiore ai $1000^\circ C$;
- calcolo del dew point;
- inserimento della polvere nel forno stendendone solo un sottile strato (inferiore al millimetro) sopra ad una bacinella fatta con una lamina (spessore 0,2 mm) di acciaio inox.

Tenendo conto della procedura appena descritta, si è rilevato in corrispondenza della zona calda (Hot Zone) del forno un dew point di $\approx -55^\circ C$, valore ritenuto buono per la riduzione.

Si è quindi proceduto ad eseguire la riduzione vera e propria della polvere CrM_{Pom} per diverse temperature della zona calda nelle condizioni operative riportate in tab. 6-5.

Tabella 6-5 Condizioni operative di riduzione

Atmosfera H_2/N_2	N_{2cappa} [l/h]	α cappa [°]	$T_{precamera}$ [°C]	T_{HZ} [°C]	t_{HZ} [min]	Cooling rate [°C/s]
60/40	1000	55	700	X	30	0,7

Delle prime riduzioni di prova effettuate si è fatta solo una misura del contenuto di ossigeno totale residuo all'interno della polvere, essendo questo l'obiettivo principale dello studio. Con questa prima serie di esperimenti si è voluto mettere in risalto l'influenza della temperatura in Hot Zone sull'efficacia della riduzione (fig. 6-3).

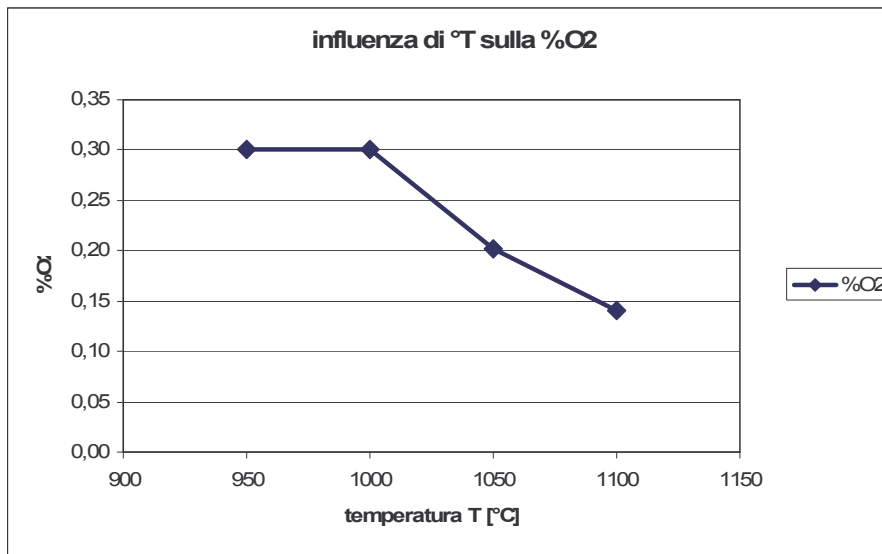


Figura 6-3 Influenza della temperatura T_{HZ} sulla riduzione

Si possono allora trarre le seguenti considerazioni osservando il grafico di fig. 6-3:

- riduzione efficace già a 950°C (si passa infatti dallo 1,05% di ossigeno residuo iniziale allo 0,30%);
- comparando con i risultati ottenuti nella riduzione in H₂ loss si vede come, nonostante le precauzioni prese, si sia ottenuta una polvere molto meno ridotta;
- all'aumentare della temperatura si ha una diminuzione della percentuale di ossigeno totale, con un valore alla temperatura di 1050°C (valore limite a cui possono arrivare i forni di riduzione in linea di produzione) di gran lunga inferiore a quello della Astaloy CrM.

Bisogna fare però attenzione in quale maniera si sono eseguite le ossido-riduzioni: si è lavorato con uno strato di polvere sottilissimo, condizioni assolutamente irripetibili a causa della inesistente produttività che comporterebbe dei costi proibitivi.

3.4.5 Influenza della quantità di polvere

Dopo aver eseguito le riduzioni nelle migliori condizioni possibili, si sono volute simulare le condizioni che si hanno nei forni di riduzione in produzione. Per fare ciò si è immessa la polvere con un suo flusso continuo nelle condizioni riportate in tabella 6-6.

Tabella 6-6 Condizioni operative di riduzione

Atmosfera H₂/N₂	N₂cappa [l/h]	α cappa [°]	T_{precamera} [°C]	T_{HZ} [°C]	t_{HZ} [min]	Cooling rate [°C/s]
60/40	1000	55	700	1100	30	0,7

Per avere un raffronto sull'influenza della quantità di polvere sulla riduzione, si sono eseguite due prove:

- nella prima si è usata una bacinella di dimensioni ridotte (180x70x20) in cui è stato steso uno strato di polvere di circa 1cm;
- nella seconda si è fatto ricorso a 3 bacinelle di dimensione maggiore rispetto alla precedente (1000x60x20) nelle quali è stato comunque steso uno strato di polvere di circa 1cm.

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella 6-7 qui sotto, dove si è riportato per maggior chiarezza anche il valore di riferimento ottenuto nell'esperimento di cui al paragrafo 6.3.1.

Tabella 6-7 Risultati prove a 1100°C

Strato x quantità	1mm x 100g	10mm x 360g	10mm x 5200g
O₂ superficiale	-	0,19	0,19
O₂ omogeneo	0,14	0,25	0,28
O₂ inferiore	-	0,33	0,35

Al contrario di quanto ci si aspettava, si è trovato che non si hanno variazioni negative apprezzabili della quantità di ossigeno totale a fine del processo. Si pensava infatti che una maggiore quantità di polvere producesse per riduzione una maggiore quantità di vapor acqueo, innalzando il punto di rugiada e facendo così decadere le condizioni di riduzione.

Il valore rilevato, al di là del fatto che a parità di strato il risultato non dipende dalla quan-

tità di polvere immessa, non è comunque accettabile visto che si è al limite di quello riscontrato per la CrM della concorrenza e che comunque la riduzione è stata eseguita nel forno di laboratorio.

Con un'ulteriore serie di esperimenti (tab. 6-8), in cui si è usata polvere CrM_{Pom} addizionata con lo 0,3% di grafite, si è poi voluto verificare quale fosse l'influenza dello strato di polvere sulla riduzione.

Tabella 6-8 Condizioni operative di riduzione

Atmosfera H ₂ /N ₂	N₂cappa [l/h]	α cappa [°]	T_{precamera} [°C]	T_{HZ} [°C]	t_{HZ} [min]	Cooling rate [°C/s]
60/40	1000	55	700	1030	X	0,7

Come si può osservare dai risultati riportati nel diagramma di fig. 6-4, si ha un notevole peggioramento delle caratteristiche finali della polvere all'aumentare dello spessore dello strato.

Ciò è probabilmente dovuto ad una scarsa permeabilità della polvere che non permette agli strati inferiori di essere raggiunti dall'idrogeno.

Un altro fatto da notare è come l'ossidazione e la decarburazione abbiano per strati diversi lo stesso andamento con il tempo. Si può quindi dedurre una proporzionalità con lo spessore della polvere: raddoppiando lo spessore il contenuto di ossigeno residuo si moltiplica di un fattore 1,55 mentre per il carbonio residuo è di 3,95.

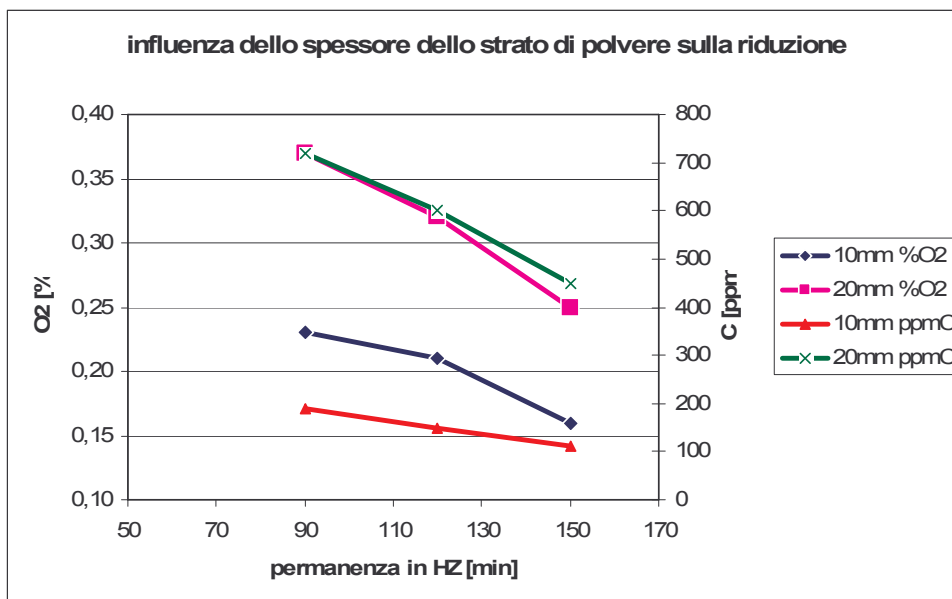


Figura 6-4 Influenza dello strato di polvere sulla riduzione in funzione della permanenza in Hot Zone

3.4.6 Influenza della temperatura T_{HZ} in Hot Zone

Una volta studiata l'influenza della quantità di polvere sul contenuto di ossigeno e carbonio totali residui, si è cominciato a studiare l'influenza che hanno le variabili ambientali (temperatura in HZ, tempo di permanenza in HZ, tipo di atmosfera) sulla riduzione.

Per ottenere dei risultati tra loro confrontabili, tutti gli esperimenti condotti da qui in avanti sono stati effettuati inserendo nel forno bacinelle contenenti 360 g di materiale ossia uno strato di polvere di circa 10 mm.

Per iniziare si è proceduto con una serie di esperimenti in cui a parità delle altre condizioni ambientali (tab. 6-9), atmosfera e condizioni di cappa sono quelle ricavate durante l'ottimizzazione del Fibex2 (cap. 4), si è variata la temperatura in Hot Zone.

Tabella 6-9 Condizioni operative di riduzione

Atmosfera	N_{2cappa}	α cappa	$T_{precamera}$	T_{HZ} [°C]	t_{HZ} [min]	Cooling rate
H_2/N_2	[l/h]	[°]	[°C]			[°C/s]
60/40	1000	55	700	X	60	0,4

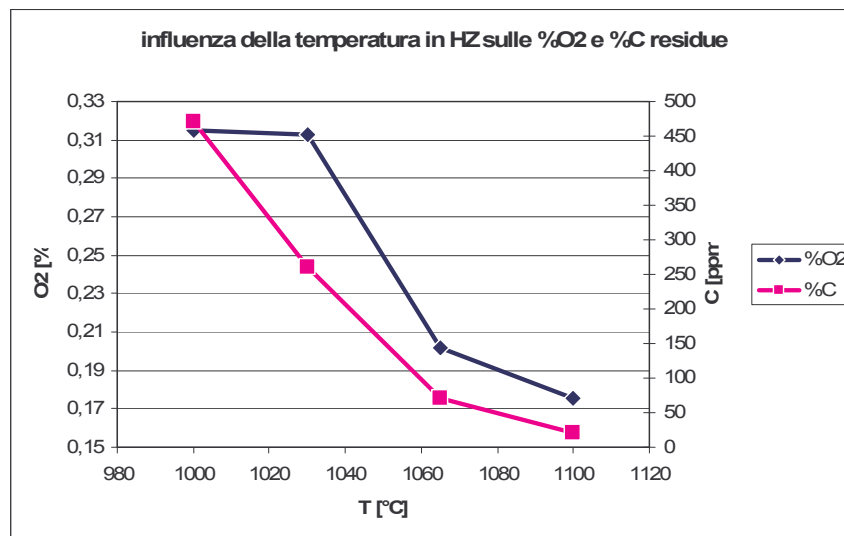


Figura 6-5 Influenza della temperatura in Hot Zone sulla riduzione

Dai risultati (fig. 6-5) ottenuti si osserva che si ha una notevole disossidazione già alle temperature (ca. 1030°C) usate solitamente in reparto per le riduzioni. Non si ottengono però dei risultati apprezzabili ($\%O_2 > 0,30$), soprattutto tenendo conto che condizioni di lavoro in laboratorio sono migliori che non in produzione; inoltre all'aumentare della temperatura aumenta la velocità di reazione e i risultati migliorano notevolmente ($\%O_2 = 0,18$ ca. a 1100°C). Di pari passo però aumenta la sinterizzazione della polvere: le particelle si uniscono tra loro in maniera più forte, il che comporta un maggior dispendio di energia per mulinare il prodotto e portarlo a densità (3,00 g/cm³) oltre al fatto che, a causa dei numerosi passaggi nel mulino a cui è sottoposta la polvere, le particelle perdono la forma irregolare tanto ricercata.

3.4.7 Influenza della permanenza t_{HZ} in Hot Zone

Un altro fattore che influenza la cinetica del processo è il tempo t_{HZ} di permanenza in Hot Zone (tab. 6-10).

Tabella 6-10 Condizioni operative di riduzione

Atmosfera	N ₂ cappa	α cappa	T _{precamera}	T _{HZ} [°C]	t _{HZ} [min]	Cooling rate
H ₂ /N ₂	[l/h]	[°]	[°C]			[°C/s]
60/40	1000	55	700	1030	X	0,4

Come ci si aspettava dalla teoria, si è riscontrato (fig. 6-6) che all'aumentare del tempo in

Hot Zone aumentano la riduzione e la decarburazione.

Bisogna però notare che la reazione avviene solo in presenza di reagenti freschi: se si dovesse usare una quantità di polvere maggiore a quella usata per gli esperimenti, potrebbe svilupparsi una quantità di prodotti di reazione (vapor acqueo e CO) tale che i reagenti risulterebbero troppo diluiti così che la reazione di disossidazione o decarburazione potrebbe rallentare o fermarsi se non addirittura invertirsi.

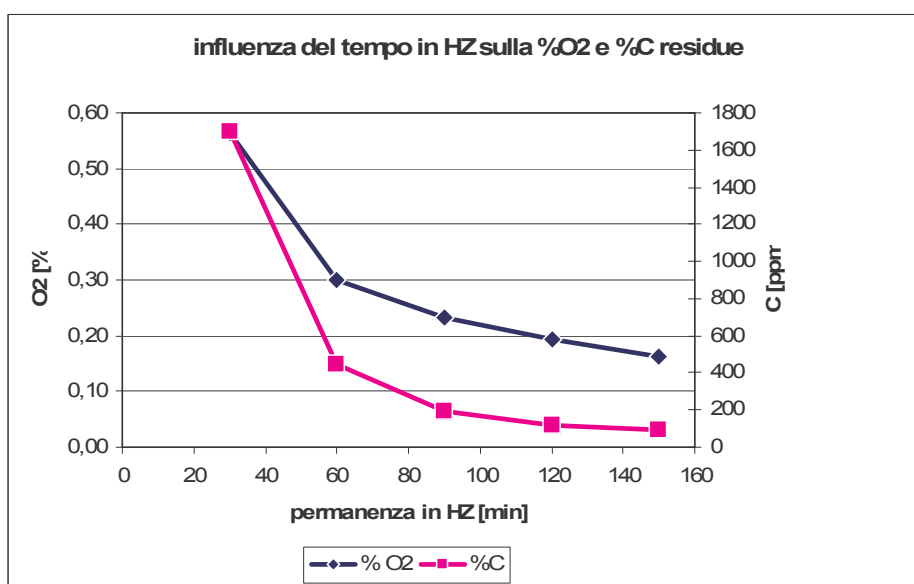


Figura 6-6 Influenza del tempo di permanenza in Hot Zone sulla riduzione

3.4.8 Influenza della atmosfera riducente H₂/N₂

Si è voluto infine verificare come il tipo di atmosfera, intesa come quantità e qualità dei gas di processo, potesse influenzare la riduzione della CrM_{Pom}: a tal proposito si è focalizzata l'attenzione sulle atmosfere H₂/N₂ (tab. 6-11) senza prendere in esame la presenza di altri idrocarburi in miscela che aggiunti in piccole percentuali potrebbero aiutare la riduzione.

Atmosfera	N _{2cappa}	α cappa	T _{precamera}	T _{HZ} [°C]	t _{HZ} [min]	Cooling rate
H ₂ /N ₂	[l/h]	[°]	[°C]			[°C/s]

X	1000	55	700	1030	60	0,7
---	------	----	-----	------	----	-----

Tabella 6-11 Condizioni operative di riduzione

I risultati ottenuti, riportati nel diagramma di fig. 6-7, mettono in evidenza una controtendenza tra la riduzione e la decarburazione: all'aumentare della percentuale di idrogeno presente nella miscela si ha una progressiva diminuzione dell'ossigeno totale mentre si ha una minore decarburazione.

Si ricorda che la percentuale di carbonio presente nella polvere è molto bassa per cui è probabile che, man mano che il processo si sviluppa, il potenziale di carbonio dell'atmosfera tenda a quello del materiale rallentando così la decarburazione.

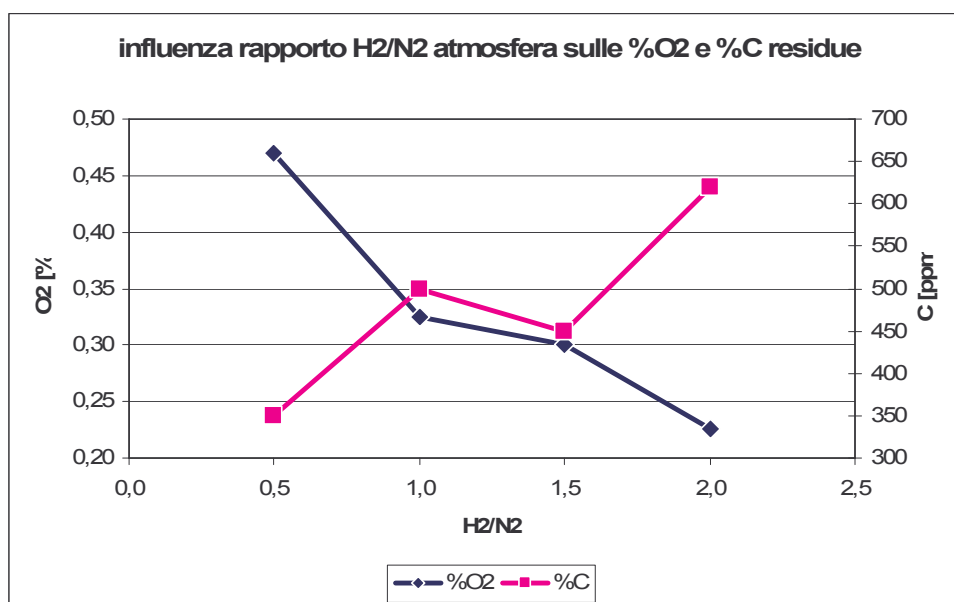


Figura 6-7 Influenza dell'atmosfera H₂/N₂ sulla riduzione

Inoltre la maggiore quantità di ossigeno, che viene rilasciata dalla polvere per atmosfere con alte percentuali di idrogeno, fa procedere verso sinistra la reazione



il che contribuisce ancora ad aumentare il potenziale di carbonio dell'atmosfera facendo rallentare la decarburazione.

Usando un tipo di atmosfera H₂/N₂ 50/50 si possono ottenere risultati comparabili a quelli rilevati con atmosfere H₂/N₂ 60/40 più ricche di idrogeno, il che comporta un risparmio econo-

mico non da poco nel processo di riduzione, essendo peraltro l'idrogeno più costoso dell'azoto.

A questo punto si vuole chiarire quello che potrebbe essere visto come un errore di procedura: come è appena stato detto, non si sono rilevate differenze sensibili nei risultati ottenuti usando atmosfere con rapporto H_2/N_2 pari a 1:1 o 3:2, ma il fatto di aver utilizzato sempre un'atmosfera più ricca in idrogeno deriva da considerazioni fatte durante lo studio effettuato per la caratterizzazione del forno (par. 4.5).

3.4.9 Influenza della quantità %C di grafite aggiunta alla polvere

Come si è visto anche per temperature di processo elevate e tempi di permanenza in Hot Zone molto lunghi non è stato raggiunto l'obiettivo $\%O_2 < 0,25$ che ci si era posti all'inizio di questo lavoro.

Visti i risultati non proprio soddisfacenti, si è pensato allora di fare un ulteriore passo aumentando la percentuale di carbonio presente come reagente nel sistema per aiutare la riduzione della polvere. Dalla teoria ci si aspetta infatti che ci sia una maggiore quantità di C nell'atmosfera dovuto alla decarburazione, visto che il potenziale di carbonio dell'atmosfera è minore, che si può legare all'ossigeno prodotto dalla riduzione e formare così a sua volta CO che aiuta la riduzione.

Ciò poteva essere fatto in due maniere: metanizzando l'atmosfera, ovvero aggiungendo una piccola percentuale di metano ai gas di processo oppure aggiungendo fisicamente della grafite alla polvere.

È stata scelta la seconda via poiché si sfrutta così anche il meccanismo che porta a legare direttamente il carbonio con l'ossigeno nella polvere.

Gli esperimenti sono stati effettuati su 360 g di polvere opportunamente campionata, nelle condizioni operative di tab. 6-12 per due diverse temperature: una bassa (1030°C) ed una alta (1100°C).

Tabella 6-12 Condizioni operative di riduzione

Atmosfera	$N_{2\text{cappa}}$	α cappa	$T_{\text{precamera}}$	$T_{\text{HZ}} [^\circ\text{C}]$	$t_{\text{HZ}} [\text{min}]$	Cooling rate
H_2/N_2	[l/h]	[°]	[$^\circ\text{C}$]			[$^\circ\text{C}/\text{s}$]

X	1000	55	700	X	60	0,4
---	------	----	-----	---	----	-----

Per maggiore comprensione, i risultati son stati diagrammati in fig. 6-8.

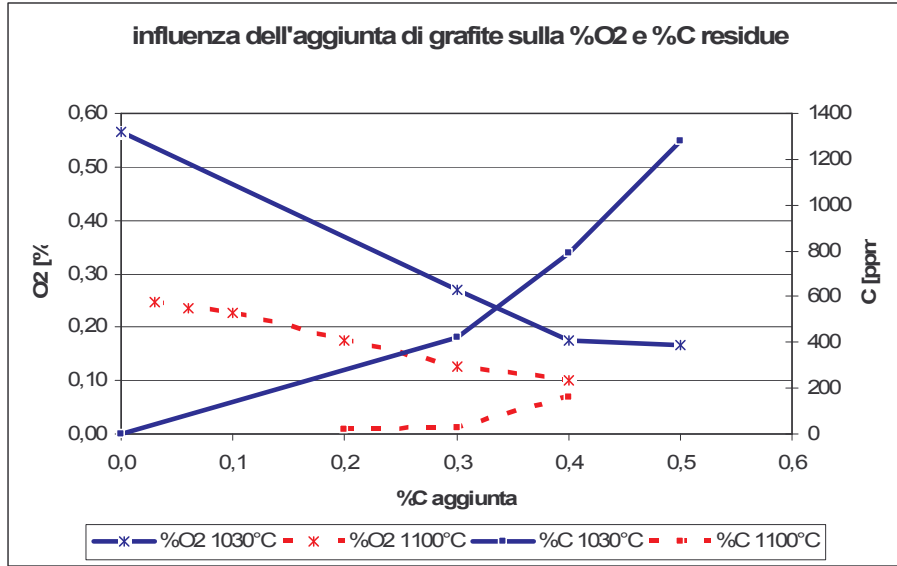


Figura 6-8 Influenza dell'aggiunta di grafite alla polvere sulla riduzione per due diverse temperature

Si possono trarre le seguenti conclusioni:

- all'aumentare della quantità di C miscelata con la polvere originale si ha una riduzione più spinta dovuta alla presenza di un maggiore quantitativo di CO che sposta verso sinistra la reazione



in perfetto accordo con il diagramma di Boudouard (vedi fig. 2-6). D'altra parte però si ha un contenuto di carbonio totale residuo tanto più alto quanto maggiore è la grafite aggiunta in virtù di un aumento del carbonio potenziale dell'atmosfera;

- all'aumentare della temperatura di processo, pur mantenendo l'andamento rilevato sopra, si ha un notevole abbassamento dei tenori di ossigeno e carbonio residui come rilevato precedentemente dal diagramma di Ellingham-Richardson (vedi fig.2-4);
- alle temperature più elevate si riducono anche gli ossidi più stabili.

Bisogna quindi cercare il giusto mix di parametri operativi (temperatura, aggiunta di carbonio) che mi dia un tenore di ossigeno totale finale accettabile senza però venir meno alle esi-

genze di decarburazione.

3.5 Caratterizzazione completa della CrM1 e CrM2

Dopo lo studio del comportamento della riduzione della polvere in diverse condizioni operative, in questo paragrafo vengono studiate e caratterizzate due polveri ridotte in condizioni differenti.

Dopo opportuna campionatura sono stati processati, nel forno di laboratorio Fibex 2, circa 1100 g di CrM_{Pom} per ognuna delle due polveri test suddivisi in tre bacinelle in modo da ottenere uno strato di polvere di 10 mm.

Tabella 6-13 Condizioni operative di processo per ricavare la CrM1 e la CrM2

Condizioni operative	Polveri test	
	CrM1	CrM2
Atmosfera H ₂ /N ₂	60/40	60/40
N _{2cappa} [l/h]	1000	1000
α cappa [°]	55	55
T _{precamera} [°C]	700	700
T _{HZ} [°C]	1030	1100
t _{HZ} [min]	150	60
Cooling rate [°C/s]	0,7	0,7
Grafite aggiunta [%]	0,25	0,25

Queste due polveri si distinguono l'una dall'altra, a parità delle altre condizioni operative, per la temperatura T_{HZ} ed il tempo t_{HZ} di processo diversi (vedi tab. 6-13). Queste sono state così classificate:

- CrM1, 1030 °C per 150 min: condizioni che possono essere ripetute in una eventuale lavorazione in reparto di produzione;

- CrM2, 1100 °C per 60 min: condizioni che privilegiano la produttività ma che non possono essere riprodotte in produzione per limiti tecnologici del forno di riduzione.

Prima di passare alla caratterizzazione approfondita delle due polveri si vuole porre l'accento su quelli che sono l'heating rate, il tempo t_{HZ} di permanenza in zona calda ed il cooling rate: essendo la lunghezza (1000 mm) e la posizione dell'inizio della zona calda (1100 mm dalla saracinesca) del Fibex 2 delle costanti, si capisce che per tempi t_{HZ} elevati si è dovuto procedere ad un opportuno fermo del nastro.

Si è preferito quindi procedere alla riduzione delle polveri seguendo le stesse rampe (gradienti di temperatura) in fase di riscaldamento e raffreddamento in modo da ottenere dei risultati tra loro confrontabili.

Un'altra osservazione che si vuole fare è che si è riscontrato uno scostamento nei risultati tra quella che è stata la riduzione di una singola bacinella di materiale e quella delle tre vaschette immerse contemporaneamente nel forno: a differenza di quello che si era riscontrato nel paragrafo 6.3.2 si è notato un lieve effetto peggiorativo imputabile, più che alla presenza di una maggiore quantità, alla sosta nel forno che implica che la polvere venga maggiormente investita dai prodotti di reazione a causa di una sorta di ricircolo dell'atmosfera all'interno del forno.

Tabella 6-14 Caratteristiche al verde delle CrM1 e CrM2

Polveri		CrM1	CrM2
Caratteristiche		Verde	Verde
O ₂ [%]		0,19	0,21
C [ppm]		110	20
D.A. [g/cm ³]		2,89	2,89
Scorrevolezza [s/50g]		22	22
TRS medio [N/mm ²]		17,5	18,4
Comprimibilità [g/cm ³]		6,82	6,88
Granulometria [%]	>212 μm	1,5	2,0
	215-154 μm	9,2	11,1

	154-110 μm	20,2	23,5
	110-79 μm	26,0	26,5
	79-45 μm	30,4	27,3
	<45 μm	12,7	9,6

Una volta effettuata la riduzione si è controllato che i valori di ossigeno e carbonio totali rientrassero negli obiettivi (il valore del C residuo della CrM2, 20 ppm, è risultato addirittura sorprendentemente basso) per poi passare alla mulinatura delle polveri per portarle a densità e procedere così nell'esame delle caratteristiche al verde (vedi tab. 6-14).

Già nella fase di mulinatura si sono però presentate delle difficoltà: infatti la combinazione temperatura/tempo di processo (si sono formati colli di giunzione tra una particella e l'altra) associata alla presenza di grafite aggiunta (formazione di carburi e quindi presenza di legami più forti), ha fatto sì che durante la riduzione la polvere subisse una sinterizzazione formando un solido molto compatto e difficilmente sgretolabile. Ciò ha comportato numerosi passaggi della polvere nel mulino per ottenere la densità apparente voluta, fatto che probabilmente ha cambiato la morfologia delle particelle arrotondandole: caratteristica questa che si è evidenziata maggiormente sulla CrM2 (ridotta a temperatura maggiore) che a fine mulinatura presenta una granulometria più grossa.

Questa supposizione è confortata da due fatti, il primo è che l'analisi della granulometria effettuata al Malvern ha dato come risultato una gaussiana molto stretta con percentuali del fino e del grosso intorno al 10% (contro, rispettivamente, il 24% e il 4% dell'Astaloy CrM), ovvero si è riscontrata una notevole uniformità nella dimensione delle particelle; inoltre la comprimibilità delle polveri a 600 MPa è inferiore a $7,00 \text{ g/cm}^3$.

Una volta ottenute le polveri test CrM1 e CrM2 se ne è mischiata una parte (250 g) con lo 0,8% di lubrificante (nel nostro caso trattasi di stearato di zinco) per stampare una serie di barrette normate (la pressatura è stata eseguita in modo da avere un'altezza di $6 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$) e ricavare poi le curve di resistenza e di comprimibilità.

Nelle figure seguenti (fig. 6-9 e 6-10) sono state riportate, oltre alle curve vere e proprie, anche le linee di tendenza di tipo logaritmico.

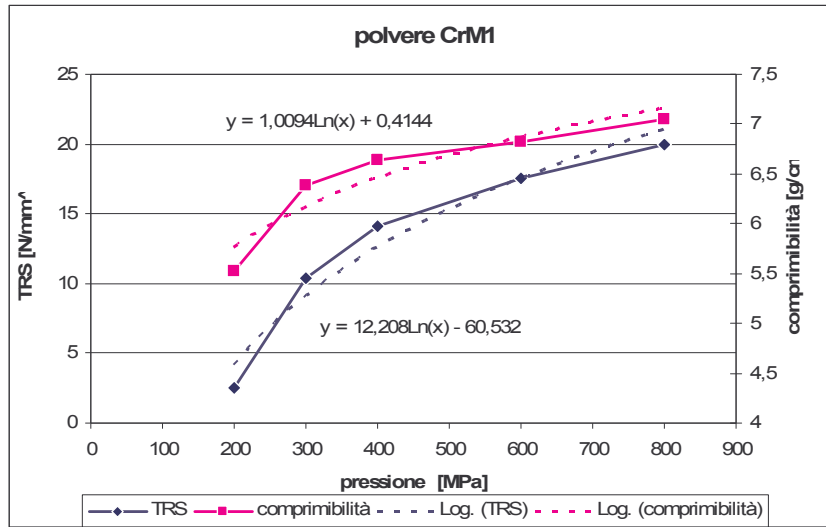


Figura 6-9 Curva di comprimibilità e TRS della CrM1

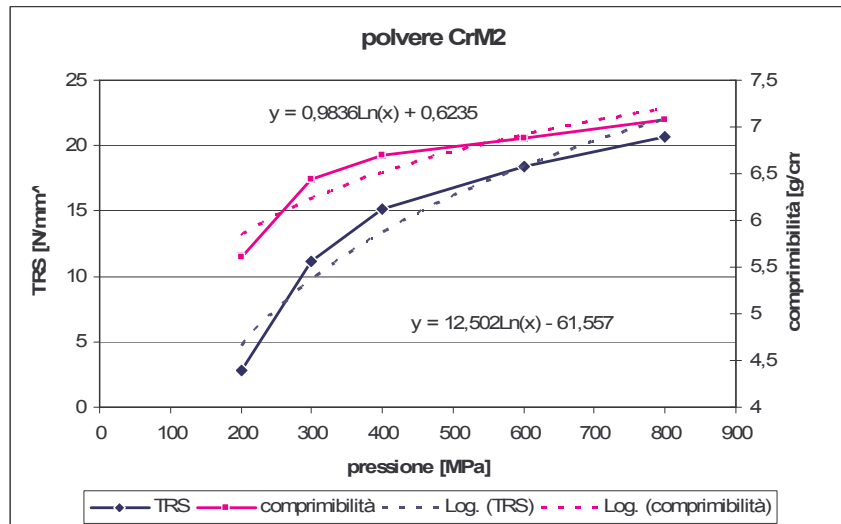


Figura 6-10 Curva di comprimibilità e TRS della CrM1

I risultati sono stati a dir poco soddisfacenti: entrambe le curve di ogni polvere sono risultate di tipo logaritmico come ci si aspettava dalla teoria; nonostante una minore comprimibilità rispetto all'Astaloy CrM ($6,88 \text{ g/cm}^3$ nel migliore dei casi contro il $6,98 \text{ g/cm}^3$), il che comporta una pressione maggiore per ottenere la stessa densità, si è riscontrato un aumento di circa il 20% della resistenza al verde.

Per testare l'efficacia delle polveri prodotte sono stati eseguiti dei test di resistenza e durezza sul sinterizzato. Per preparare i provini è stata fatta per ognuna delle due polveri una mi-

scela formata da 400 g di polvere a cui sono stati aggiunti lo 0,8% di lubrificante (stearato di zinco) e lo 0,6% di grafite.

Per avere una più completa caratterizzazione delle polveri si è sottoposto il materiale di prova a due differenti cicli di 30 min in atmosfera 60/40 H₂/N₂:

- a bassa temperatura, fatta in laboratorio: 1120 °C, 30 min di zona calda, 90/10 N₂/H₂ e cooling rate di 0,7 °C/s , che è la classica sinterizzazione a cui vengono sottoposti i materiali per studiarne il comportamento;
- ad alta temperatura, in collaborazione con Mini Gears di Padova: 1250 °C, 40 min di zona calda, 90/10 N₂/H₂ e cooling rate di 5°C/s, che è una ciclo di sinterotempra adatto a polveri contenenti Cr per migliorarne le caratteristiche di durezza e resistenza.

In tabella 6-15 si sono riportati i dati ottenuti per le due polveri test CrM1 e CrM2. Analizzando i dati ricavati si può notare che rispetto all'Astaloy CrM, a parità di condizioni, si ha un contenuto di ossigeno totale maggiore mentre si ha una maggiore decarburazione; c'è stata un'ulteriore riduzione durante la sinterizzazione, crescente con la temperatura, ma non così efficace come ci si aspettava. Probabilmente ciò è dovuto ad una atmosfera dalle caratteristiche meno riducenti (minor contenuto di idrogeno); si ha una minore decarburazione all'aumentare della temperatura in virtù delle caratteristiche del tipo di forno usato: il Fibex2 è di tipo decarburante mentre in quello della MG si può avere la carbon restoration;

Tabella 6-15 Caratteristiche al sinterizzato delle CrM1 e CrM2

Polveri	CrM1		CrM2	
	Sinterizzaz 1120°C	Sinterizzaz 1250°C	Sinterizzaz 1120°C	Sinterizzaz 1250°C
O ₂ [%]	0,15	0,11	0,16	0,12
C [%]	0,27	0,37	0,28	0,37
TRS medio [N/mm ²]	978	1418	977	1416
Comprimibilità [g/cm ³]	6,76	6,83	6,83	6,87
Durezza [HB]	95,8	300,5	94,9	283,6

Microdurezza [HV]	219,4	367,1	236,8	365,9
Variazioni dimensionali [%]	-0,284	-0,566	-0,254	-0,528
UTS [MPa]	426,1		445,6	
Allungamento A [%]	0,676		0,623	

Altri annotazioni evidenti:

- la densità diminuisce sinterizzando a 1120°C mentre aumenta quando si sinterizza ad una temperatura più elevata. Ciò è dovuto alla perdita di ossigeno durante il processo cui però non corrisponde un restringimento proporzionale (dovuto al trasporto di materia dal centro delle particelle ai colli di congiunzione tra le particelle);
- la resistenza a trazione (misurato come UTS, ultimate tensile strength) è risultato, nonostante l'alto livello di ossigeno registrato, oltre le più rosee aspettative. Lo scarso allungamento mi dice invece che probabilmente si è in presenza di un tipo di frattura fragile (bisognerebbe vedere la microstruttura);
- le caratteristiche meccaniche di resistenza sono in linea con quelle della concorrenza se non migliori;
- la durezza apparente è un po' al di sotto delle aspettative a causa dell'elevata porosità dei pezzi (si ricorda ancora una volta che i provini sono stati fatti seguendo la filosofia di raggiungere un'altezza determinata e non una densità prefissata);
- la microdurezza, con i bassi valori ottenuti, dice che probabilmente c'è una quantità di martensite inferiore a quella presente nei sinterizzati con la polvere concorrente;
- i pezzi finali hanno delle variazioni dimensionali contenute per la sinterizzazione a bassa temperatura, mentre a più alta temperatura è in linea con la concorrenza ed il risultato è frutto dell'alto grado di sinterizzazione raggiunto.

3.6 Riduzione lega Cr-Ni-Mo (Castro)

La polvere Cr-Ni-Mo, che nel seguito verrà chiamata Castro in onore del suo ideatore, è

caratterizzata da una elevatissima durezza. L'obiettivo è la commercializzazione di un prodotto avente il 2% di cromo, l' 1% di nichel e lo 0,8% di molibdeno.

3.6.1 Analisi sul campione di polvere CS

Come per la CrM_{Pom}, finito il processo di atomizzazione della polvere (dopo che questa è passata per l'impianto di asciugatura e per quello di setacciatura) viene prelevato un campione medio della polvere ottenuta per poterla analizzare in dettaglio (tab. 7-1 e 7-2).

Tabella 7-1 Analisi chimica del massello

Fe	Si	Mn	Cr	Mo	Ni
BAL.	0,04	0,26	2,00	0,80	0,85

Tabella 7-2 Caratteristiche della polvere CS

D.A.	2,79	g/cm ³
scorrevolezza	27,5	s
C	0,25	%
O₂	1,05	%
S	0,022	%
granulometria	0,0%	>212µm
	5,4%	212-150µm
	13,5%	150-106µm
	19,4%	106-75µm
	29,5%	75-45µm
	32,1%	<45µm

Balza subito all'occhio una densità apparente inferiore a quella ottenuta con la polvere CrM_{Pom}, probabilmente a causa della maggiore quantità di carbonio che rende le particelle più irregolari e meno pesanti. Tale ipotesi è avvalorata dall'alto valore della scorrevolezza.

Inoltre, nonostante la minore quantità di cromo e una percentuale di carbonio più elevata,

il livello di ossigeno residuo non si discosta di molto da quello rilevato nella CrM_{Pom}.

3.6.2 Riduzione in Forno H₂ loss

Come nel caso della polvere CrM_{Pom} è stata operata una prima riduzione con il forno da laboratorio H₂ loss, con lo scopo di trovare il valore limite di ossigeno residuo nella polvere. La polvere è stata posizionata nell'apposita navicella, e inserita nel tubo in acciaio fungente da muffola. E' stato quindi eseguito un ciclo termico di 30 minuti a 950°C in atmosfera di idrogeno puro con gas a perdere.

I risultati ottenuti sono riportati nella tab. 7-3:

Tabella 7-3 Caratteristiche polvere ridotta nel forno H₂ loss

Caratteristica	Valore
D.A.	3,17 g/cm ³
Scorrevolezza	19 s
C	29 p.p.m
S	0,01%
O ₂	0,10%
Comprimibilità	6,93 g/cm ³

Si ricorda ancora una volta come questi risultati siano da considerare come un limite inferiore e difficilmente potranno essere raggiunti nei forni industriali.

Il valore della comprimibilità è risultato troppo basso in raffronto all'ottimo valore del contenuto di ossigeno residuo e perciò si prevede che la polvere ridotta in un forno industriale, ipotizzando che si riesca ad arrivare ad una percentuale di ossigeno totale pari allo 0,20%, possa avere una comprimibilità pari a 6,83 g/cm³. tale valore poco lusinghiero è stato ricavato dall'analisi dei dati sperimentali nei quali si è notato che ad ogni variazione della percentuale di ossigeno totale pari ±0,01 a corrisponde una variazione di ∓0,01 punti della comprimibilità.

3.6.3 Caratterizzazione completa della CastroTest

Per la polvere di tipo Castro non si è ritenuto di ripetere tutta la serie di esperimenti effettuati per ottimizzare il ciclo di riduzione visto per le polveri CrM: si presuppone infatti una minore difficoltà di riduzione della polvere dovuta alla minore percentuale di un elemento come il cromo molto affine all'ossigeno sostituito da una modesta quantità di nichel. Si è pensato dunque di fare una serie di esperimenti mirati di cui si riportano solo le considerazioni che si sono tratte:

- la riduzione è efficace già per temperature T_{HZ} e tempi t_{HZ} di permanenza in zona calda minori (anche di molto) rispetto alla CrM_{pom} ;
- per aiutare la riduzione è necessario mescolare una percentuale di grafite più bassa (di 3-4 volte);
- l'atmosfera penetra molto meglio all'interno della polvere, cosicché si ottengono buoni risultati anche per strati di polvere di maggiore spessore.

Il concatenarsi di tutte queste condizioni porta ad un notevole aumento della produttività ed al contemporaneo contenimento dei costi.

In tabella 7-4 si sono riportate le condizioni del ciclo di riduzione di 1100 g di Castro, con le stesse modalità viste nel paragrafo 6.4, da cui si è ricavata la polvere CastroTest di cui poi sono state fatte le analisi.

Tabella 7-4 Condizioni operative di processo per ricavare la CastroTest

Condizioni operative	Polvere test
	CastroTest
Atmosfera H_2/N_2	60/40
N_{2cappa} [l/h]	1000
α cappa [°]	55
$T_{precamera}$ [°C]	700
T_{HZ} [°C]	1030
t_{HZ} [min]	60

Cooling rate [°C/s]	0,7
Grafite aggiunta [%]	0,10

Prima di analizzare i risultati ottenuti e fare qualsiasi tipo di considerazione, è necessario sottolineare che il processo utilizzato non è il migliore ma lo si è comunque scelto per mettere meglio a confronto le caratteristiche della Castro ridotta con quelle della CrMPom ridotta e dell'Astaloy CrM.

Come già visto nell'analisi della polvere CS della Castro, nella polvere ricavata (tab. 7-5) c'è un'elevata percentuale di carbonio totale residuo nonostante la minore quantità di grafite aggiunta. Questo si ripercuote sulle altre caratteristiche della polvere così prodotta:

- maggiore riduzione, in accordo con la relazione di Boudouard (par. 2-4);
- maggiore durezza del compatto che comporta un elevato numero di passaggi nel mulino per portare la polvere a densità;
- uniformità dimensionale ed arrotondamento delle particelle;
- bassa comprimibilità ma resistenza maggiore a quella delle polveri viste in precedenza.

Tabella 7-5 Caratteristiche al verde delle CastroTest

Polvere		CastroTest
Caratteristiche		Verde
O₂ [%]		0,18
C [ppm]		280
D.A. [g/cm³]		2,90
Scorrevolezza [s/50g]		21
TRS medio [N/mm²]		20,4
Comprimibilità [g/cm³]		6,67
Granulometria [%]	>212 μm	2,5
	215-154 μm	13,0

	154-110 µm	23,6
	110-79 µm	24,2
	79-45 µm	25,6
	<45 µm	11,1

Nella figura qui di seguito è riportato l'andamento (e le rispettive linee di tendenza) della comprimibilità e della resistenza al verde all'aumentare della pressione esercitata dal punzone della pressa.

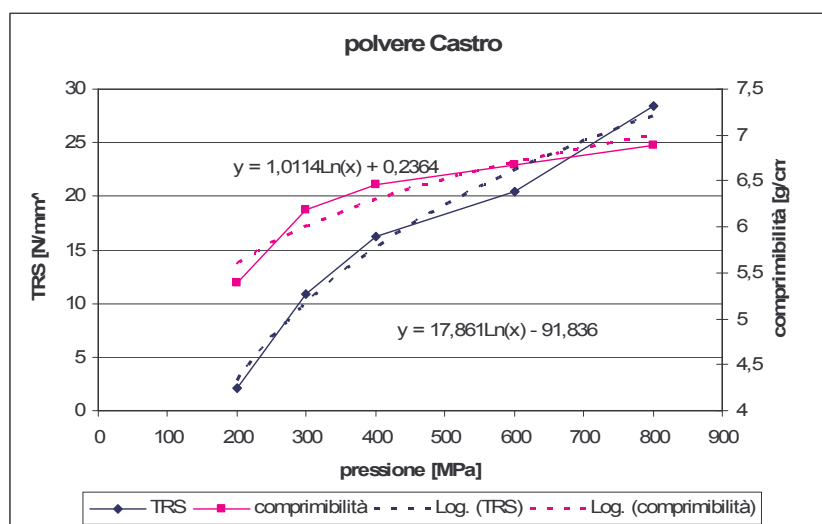


Figura 7-1 Curva di comprimibilità e TRS della CastroTest

Per preparare i provini che servono per testare l'efficacia delle CastroTest, è stata fatta una miscela formata da 400 g di polvere a cui sono stati aggiunti lo 0,8% di lubrificante (stearato di zinco) e lo 0,6% di grafite.

I provini sono stati poi sinterizzati con gli stessi tipi di ciclo visti in precedenza per le polveri test CrM_{Pom}, uno ad bassa temperatura (1120 °C) e l'altro ad alta temperatura (1250°C). Per meglio dire, i provini della CastroTest sono stati sinterizzati insieme a quelli delle CrM1 e CrM2 in modo da aver una parità di condizioni di processo esatta.

In tabella 7-6 si sono riportati i dati ottenuti per la CastroTest.

Come ci si era prefissati in sede di ideazione della CastroTest, si è ricavata una polvere

dalle caratteristiche confrontabili con le polveri ottenute dalla riduzione della CrM_{pom} . Va tuttavia posto l'accento sui seguenti punti in riferimento alle CrM1 e CrM2:

- un livello di ossigeno totale più basso dovuto alla presenza di una minore percentuale di cromo nella polvere;
- un maggiore contenuto finale di carbonio;
- una comprimibilità decisamente minore che si ripercuote in negativo sulle proprietà meccaniche, che oltretutto peggiorano a causa del minor contenuto di Cr;
- un maggiore allungamento del provino rotto a trazione, che presagisce ad una frattura di tipo più duttile.

Tabella 7-6 Caratteristiche al sinterizzato della CastroTest

Polvere	CastroTest	
	Sinterizzaz 1120°C	Sinterizzaz 1250°C
Caratteristiche		
O₂ [%]	0,13	0,05
C [%]	0,08	0,11
TRS medio [N/mm²]	906	1211
Comprimibilità [g/cm³]	6,69	6,74
Durezza [HB]	92,2	284,1
Microdurezza [HV]	281,1	379,1
Variazioni dimensionali [%]	-0,425	-0,899
UTS [MPa]	429,8	
Allungamento A [%]	0,520	

3.6.4 Micrografie della CastroTest

Dall'analisi al SEM della polvere CastroTest (fig. 7-2), prodotta secondo il procedimento esposto nel paragrafo 7.3, si è evidenziato che la forma delle singole particelle risulta molto smussata avvalorando una volta di più le considerazioni tratte dall'analisi dei risultati delle ca-

ratteristiche al verde (scarsa comprimibilità ed elevata scorrevolezza).

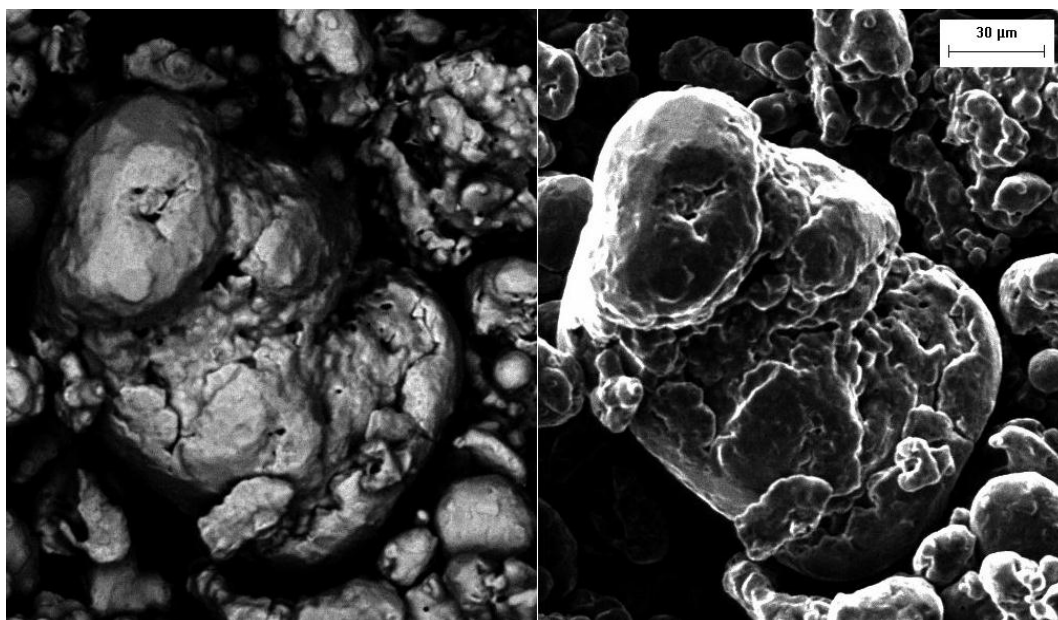


Figura 7-2 Micrografia al SEM, ingrandimento della zona evidenziata in fig. 7-2: a) confronto tra immagini ottenute con elettroni back scattered e secondari.

Nella figura 7-2 si è inoltre messa in risalto, ponendo a confronto le due metodologie di analisi con gli elettroni secondari e in back-scattering, l'elevata porosità contenuta nella polvere.

Vengono qui di seguito presentate (fig. 7-3 e 7-4) delle micrografie fatte ad un provino fatto con la CastroTest e sinterizzato alla temperatura di 1120 °C per 30 min in atmosfera 90/10 N₂/H₂. Queste sono state eseguite sulla superficie superiore del provino, ovvero quella battuta dal punzone in fase di realizzazione.

Dalla loro analisi viene evidenziato una volta di più il fatto di essere in presenza di un'elevata porosità, confermando così tutte le ipotesi fatte sui valori non eccezionali della durezza e della resistenza.

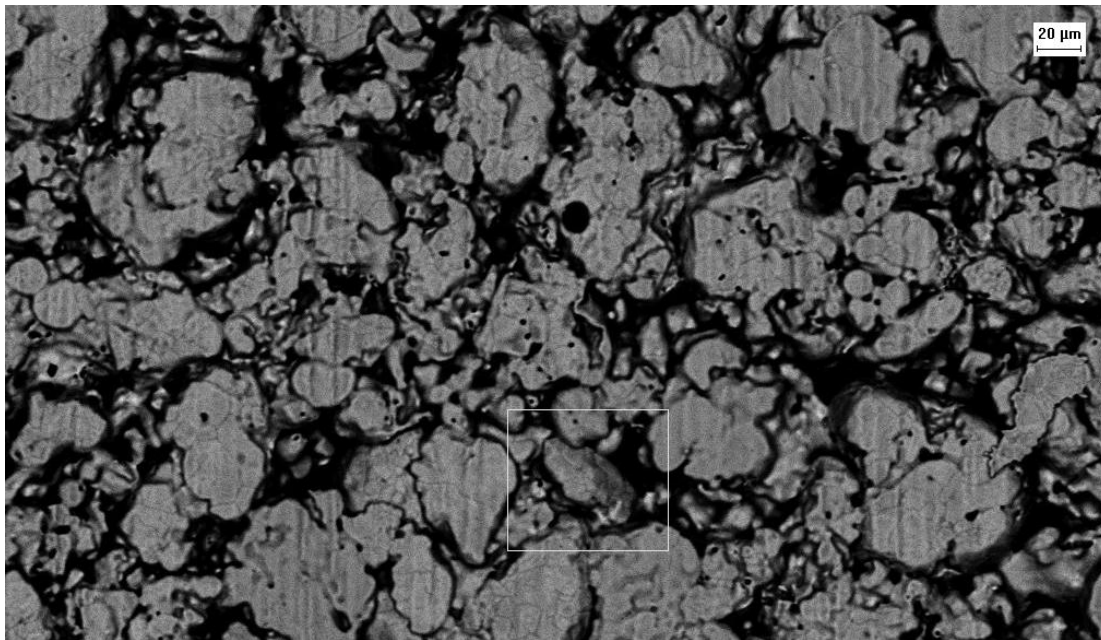


Figura 7-3 Micrografia al SEM della faccia superiore di un provino CastroTest

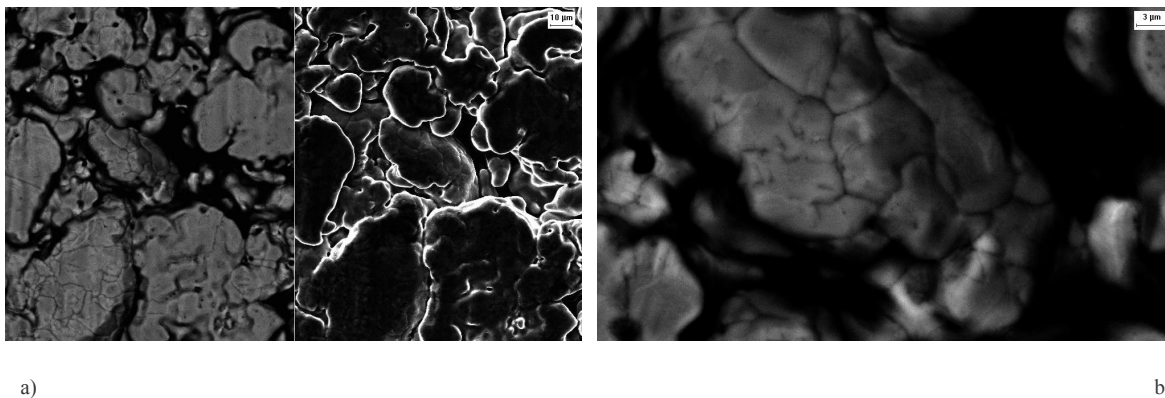


Figura 7-4 Micrografia al SEM, ingrandimenti della zona evidenziata in fig. 7-2: a) confronto tra back scattered QBSD e secondari SE1; b) QBSD

Inoltre si osserva che vi è una bassissima concentrazione di ossidi (fig. 7.4a) e che i grani delle particelle risultano ancora visibili.

In figura 7-5 e 7-6 si sono invece riportate le foto della superficie di rottura a trazione del medesimo provino.

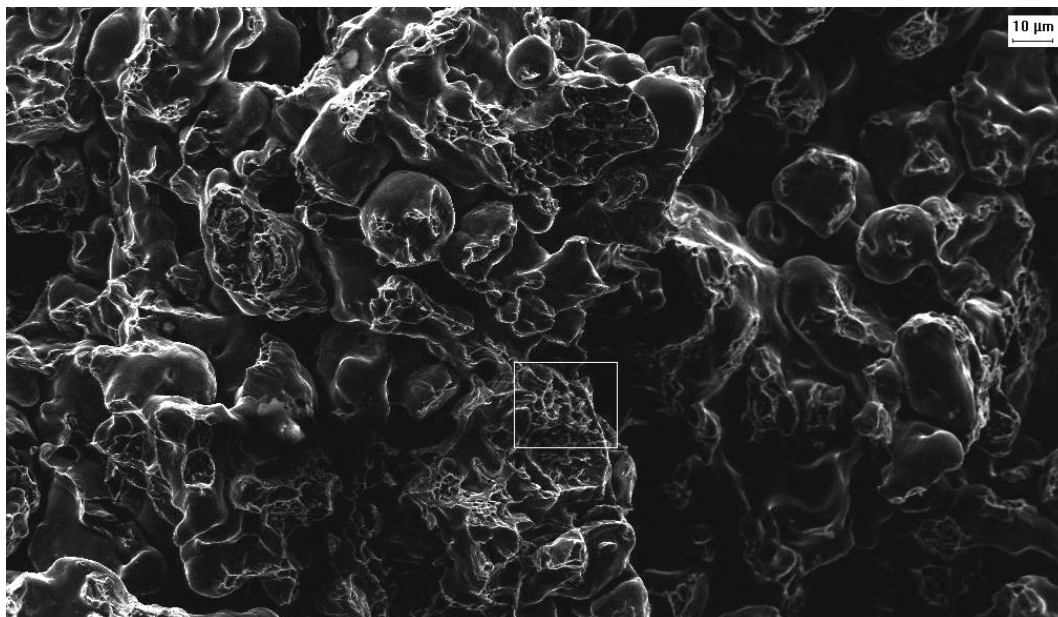
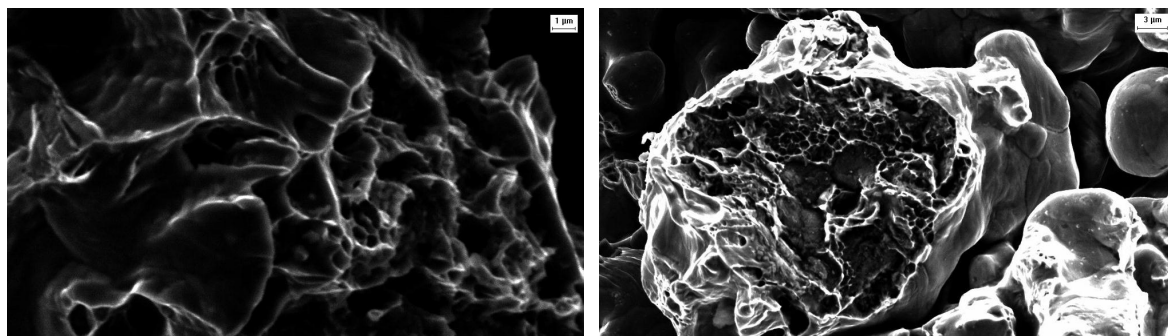


Figura 7-5 Micrografia al SEM della superficie di frattura di un provino CastroTest



a)

b)

Figura 7-6 Micrografia al SEM della superficie di frattura di un provino CastroTest: a) frattura duttile (ingrandimento della zona evidenziata in 7-4); b) frattura mista.

A occhio nudo la superficie risultava molto netta e perpendicolare allo sforzo di trazione e nella micrografia (fig. 7-5) si può notare come la frattura si sia propagata rompendo le varie particelle che giacevano lungo il piano di rottura.

Nei successivi ingrandimenti si è poi voluto mettere in risalto la diversità di comportamento a frattura del provino:

nella fig. 7-6a si ha un tipo di frattura duttile, come d'altra parte ci si aspettava essendo in

presenza di un'elevata porosità: i vuoti presenti all'interno dei pezzi sono da equipararsi a delle microcricche e, man mano che si aumenta il carico applicato, questi si allungano in direzione della deformazione per poi coalescere per rottura dei setti che li separano;

nella 7-6b si è invece manifestato un tipo di comportamento misto: dapprima (parte sinistra della foto) si ha un distacco tenace che nell'evolversi della frattura diventa fragile (sono distinguibili i piani di clivaggio) cedendo improvvisamente.

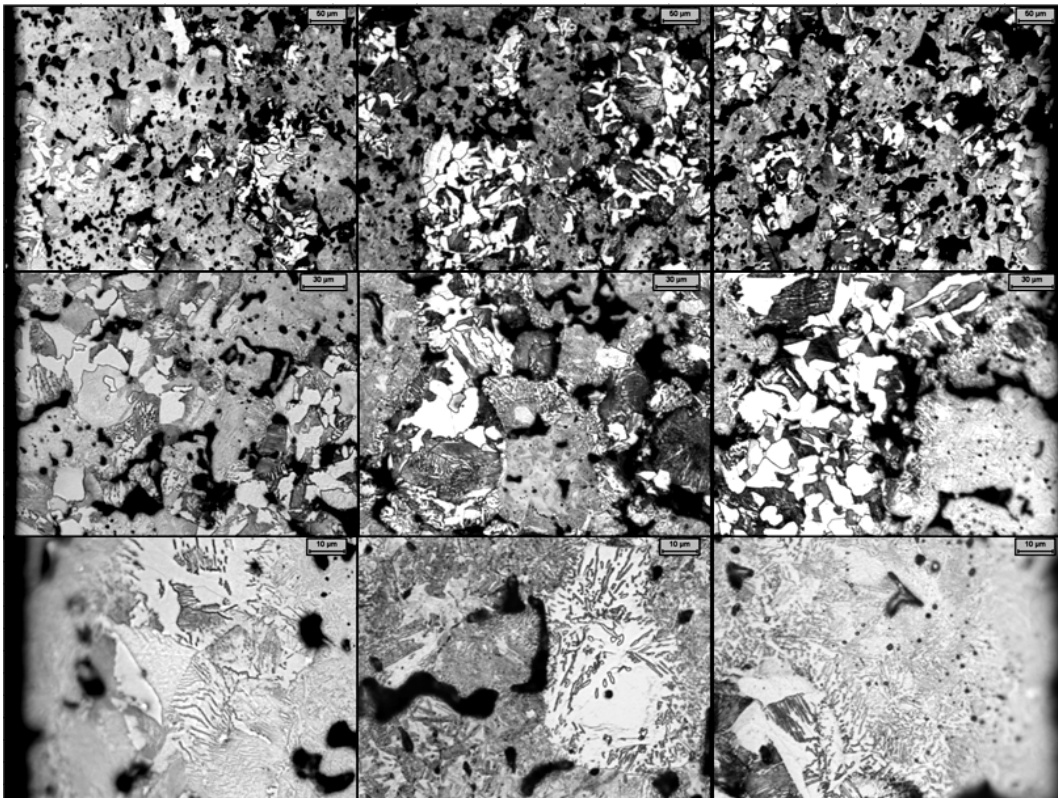


Figura 7-7 Micrografie al SEM della superficie lucidata di un provino CastroTest

In collaborazione con il CEIT di San Sebastian, si sono poi effettuate delle analisi microstrutturali (fig. 7-7).

Il provino sottoposto ad analisi microstrutturale è stato fatto con polvere CastroTest con l'aggiunta di 0,66%C e sinterizzato a 1120°C in 10/90 H₂/N₂.

Dalla figura 7-7 si osserva la presenza di grani grossolani di ferrite (grani chiari) con una certa quantità di perlite lamellare e di strutture di tipo bainitico (zone più scure): la causa della minor durezza della lega CastroTest rispetto all'Astaloy CrM è da addebitare alla grande quanti-

tà di ferrite, componente che non conferisce alte proprietà meccaniche.

Si può allora pensare di migliorare le prestazioni del sinterizzato aumentando la velocità di raffreddamento o sottoponendo il componente ad un trattamento di tempra per eliminare almeno una parte della ferrite.

3.7 Conclusioni

La CrM_{Pom} e la Castro, che sono le polveri prodotte in un precedente lavoro, hanno come denominatore comune il cromo e sono prodotti ad elevate caratteristiche meccaniche: a causa però dell'elevata affinità del Cr nei confronti dell'ossigeno, queste si sono rivelate di difficile riduzione (oltre che di problematica produzione).

Lo studio effettuato si è soffermato sulla fase più critica di produzione di tale materiale: la riduzione e l'ottimizzazione dei parametri che la regolano.

Dopo una prima fase di test si è pensato di poter sfruttare la forte affinità tra idrogeno e carbonio e poter ridurre quindi la polvere in atmosfera protettiva grazie all'intervento di quest'ultimo. Da esperimenti effettuati su modeste quantità di polvere in condizioni altamente riducenti si è arrivati ad ottenere un buon livello di ossigeno residuo (pari allo 0,14%). Si è constatato però un degrado nelle caratteristiche meccaniche della polvere a causa della perdita del finissimo e alla struttura spugnosa dovuta ai vuoti lasciati dal carbonio.

Dai rilevamenti effettuati dopo gli esperimenti si è verificato che, per strati di spessore maggiori è prodotto un elevato volume di acqua e che i gas di processo fanno più fatica a penetrare negli strati inferiori della polvere e quindi per avere un'efficace riduzione degli ossidi di cromo Cr₂O₃ è necessario:

- agire in presenza di un elevato dew point, che si traduce nell'utilizzo di un'atmosfera di riduzione con il 100% idrogeno;
- usare una portata di idrogeno superiore alla media, introducendo eventualmente il gas operativo nel forno mediante getti ad alta velocità, direttamente sulla polvere a poca distanza da quest'ultima (possibilmente già preriscaldato all'esterno in appositi riscaldatori);

- innalzare la temperatura del ciclo di riduzione fino a 1100 °C;
- aumentare l'esposizione della polvere all'atmosfera riducente, che equivale ad aumentare i tempi di permanenza in zona calda;
- aggiungere alla polvere una certa quantità di carbonio.

Bisogna comunque considerare la minore produttività ottenuta e l'aumento dei costi.

Nella riduzione della lega Castro si è riscontrata una minore difficoltà dovuta da una parte alla minore percentuale di Cr presente in lega e dall'altra ad un diverso processo di produzione: il fatto di inserire il cromo in fase fusoria, quando all'interno del forno è presente un elevato tenore di carbonio, crea degli effetti benefici. Infatti il cromo, oltre ad essere altamente affine all'ossigeno forma facilmente carburi, i quali sono molto stabili ed evitano che il cromo si leghi con l'ossigeno. Tale ipotesi è una delle cause che determinano la bassa comprimibilità ottenuta (per la lega Castro è stato rilevato un valore di 6,8 g/cm³, contro quella della CrM pari a 6,9 g/cm³).

Una volta che si sono ottenute le polveri ridotte (denominate CrM1, CrM2 e CastroTest) si è proceduto con la caratterizzazione del materiale sinterizzato.

A tal proposito sono state effettuate due diverse sinterizzazioni per mettere meglio in risalto l'incremento nelle prestazioni che si ottiene, all'aumentare della temperatura e con trattamento termico, con queste nuove tipologie di materiale: l'una è stata effettuata a 1120°C con raffreddamento lento (nel forno da laboratorio in Pometon) e l'altra a 1250 °C con raffreddamento veloce (in collaborazione con Mini Gears). In entrambi i casi è stato aggiunto alle polveri lo 0,6 % di carbonio per spingere ulteriormente le caratteristiche di resistenza del materiale.

I risultati ottenuti sono stati estremamente soddisfacenti. Pur presentando un abbondante contenuto di ossigeno residuo e una porosità elevata (bassa densità), le polveri hanno dimostrato:

- un elevato valore di durezza, 240-280 HV e 360-380 HV rispettivamente a bassa ed alta temperatura: a dispetto della maggiore decarburazione avvenuta all'interno dei provini di CastroTest, i migliori risultati di durezza sono stati ottenuti proprio per questo tipo di polvere;
- un'ottima resistenza a trazione, sempre al di sopra dei 400 MPa per trattamento a 1120 °C e con una proiezione oltre i 1000 MPa a 1250 °C: in questo

caso il comportamento migliore è stato ottenuto con la CrM2 con allungamenti che però risultano, anche se comunque piccoli, un po' maggiori con la CastroTest (questa risulta un po' più duttile, seguendo le tendenze degli elementi alliganti).

Nonostante i lusinghieri risultati ottenuti, devono ancora essere fatti notevoli sviluppi per poter ridurre i costi, aumentare la produzione oraria, la qualità del prodotto e l'efficienza di tutte le fasi del ciclo, perché quella che nelle intenzioni doveva essere la miccia per la nascita di un nuovo prodotto non si spenga a causa delle "polveri bagnate".

E' necessario migliorare il processo e introdurre impianti dedicati: è assai difficile ottenere una polvere contenente un elemento molto affine all'Ossigeno come il Cromo applicando con qualche variante il processo con cui solitamente si ottengono polveri a base Ferro ed è indispensabile utilizzare forni dedicati alla riduzione di questo particolare tipo di polveri. Bisogna in particolare affinare la fase di atomizzazione, che è la parte del processo più critica, prendendo in considerazione nuove tecniche di atomizzazione a volte meno economiche e di gestibilità minore (dal punto di vista della pericolosità per l'uomo e per l'ambiente) quali l'atomizzazione in olio od in acqua miscelata con degli additivi organici.

BIBLIOGRAFIA

- ¹ J. Arvidsson, O. Eriksson: 'PM98: world congress on powder metallurgy', 253-257; 1998, Shrewbury, EPMA.
- ² Y. Yu: 'PM2000: world congress on powder metallurgy', 911-914; 2000, Kyoto, JPMA.
- ³ L. Nyborg, I. Olefjord: Powder Metallurgy, 1988, 31, 33-39.
- ⁴ H. Karlsson, L. Nyborg and S. Berg: Powder Metallurgy, 2005, 48, 51-58.
- ⁵ L. S. Sigl, P. Delarbre: Impact of oxygen on the microstructure and fracture morphology of Fe(Cr,Mo)-PM steels, MPIF, Las Vegas, 6-12/6/2003.
- ⁶ P. Ortiz and F. Castro: Powder Metallurgy, 2004, 47, 291298.
- ⁷ E. Mosca: Atmosfere controllate per il trattamento termico degli acciai sinterizzati, GdS, Bologna, 21/06/2006.
- ⁸ L. M. Berger, S. Stolle, W. Gruner: International Journal of Refractory & Hard Materials, 2001, 19, 109-121.
- ⁹ K. Wetzig, S. Stolle, W. Gruner: International Journal of Refractory & Hard Materials, 2000, 19, 137-145.
- ¹⁰ L. M. Berger, S. Stolle, W. Gruner: International Journal of Refractory & Hard Materials, 2001, 19, 109-121.
- ¹¹ H. Danninger, C. Gierl, S. Kremel, G. Leitner, K. Jainickeroessler, Y. Yu: Powder Metallurgy Progress, 2002, 2, 125-140.