

ATMOSFERE CONTROLLATE
NELLA METALLURGIA DELLE POLVERI
Teoria e pratica

Enrico MOSCA
TORINO

1. INTRODUZIONE

Le atmosfere controllate si definiscono come un singolo gas o una miscela di gas, la cui composizione è formulata in modo da garantire un ambiente protettivo oppure da originare utili interazioni col materiale portato ad alta temperatura; detta composizione è mantenuta relativamente costante o i suoi cambiamenti sono controllati e opportunamente pilotati durante il ciclo termico.

L'uso di atmosfere controllate è relativamente recente sulla scena metallurgica: è iniziato solo negli anni trenta, ma rappresenta uno dei maggiori progressi nel trattamento termico dei metalli. La metallurgia delle polveri (che si usa indicare con gli acronimi PM o MdP) ha tratto particolare vantaggio da questo sviluppo: sia la produzione di polveri che la loro sinterizzazione sono processi a temperatura piuttosto elevata, se paragonata ai normali trattamenti termici degli stessi materiali, e ciò significa che il controllo del chimismo superficiale diventa piuttosto critico, per una serie di ragioni.

Prima di tutto, con l'innalzarsi della temperatura c'è un'evoluzione nelle reazioni chimiche che possono avvenire sulla superficie del materiale; inoltre c'è un significativo aumento della velocità di queste reazioni e i processi di diffusione allo stato solido sono accelerati. I cambiamenti di composizione chimica possono influenzare sia le successive operazioni sia le proprietà richieste dall'applicazione.

In secondo luogo, poiché le interazioni hanno origine sulla superficie e tenendo conto che i materiali porosi hanno un'area superficiale molto grande (1000-10.000 volte quella di un oggetto compatto della stessa dimensione) è necessario considerare altri aspetti quali:

- gli scambi tra atmosfera e materiale sono più efficienti di alcuni ordini di grandezza;
- la porosità interconnessa riduce in modo considerevole il cammino degli elementi che diffondono dall'interno dei grani verso la superficie, dove possono reagire coi componenti dell'atmosfera o semplicemente sublimare.

Riguardo alla sinterizzazione, la miscela di gas che forma l'atmosfera dovrebbe avere alcune funzioni specifiche:

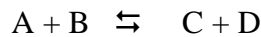
- favorire la riduzione degli ossidi e impedire reazioni irreversibili di ossidazione tra l'ossigeno ed i metalli;
- favorire il processo di eliminazione del lubrificante;
- evitare di interferire con i meccanismi della sinterizzazione e con l'omogeneizzazione della struttura;
- attivare l'eliminazione di elementi residui (impurezze) per purificare il materiale;
- controllare la carburazione/decarburazione o, più in generale, lo scambio di elementi tra il materiale e i gas che lo circondano.

Molti di questi punti riguardano anche i trattamenti termici: l'atmosfera dovrebbe proteggere sia la superficie da ogni alterazione chimica sia fornire gli elementi che poi diffondono nella matrice (p. es. C, N nel caso delle leghe ferrose); in certi casi dovrebbe anche favorire la purificazione della struttura.

2. CONSIDERAZIONI TERMODINAMICHE

I concetti fondamentali della termodinamica sono discussi in forma approfondita nell'appendice. Qui sono presentate le implicazioni pratiche della teoria, sintetizzando in forma semplificata quanto è effettivamente necessario sapere dal punto di vista pratico,

L'evoluzione delle reazioni chimiche si può caratterizzare attraverso la condizione di equilibrio. Data una generica reazione:



l'equilibrio è raggiunto quando cessano gli scambi spontanei di energia (energia libera G di Gibbs) tra il sistema e l'ambiente, vale a dire quando $\Delta G = 0$.

La condizione di equilibrio si esprime con:

$$\frac{C}{A} \frac{D}{B} = K$$

dove:

- K è la costante di equilibrio, $K = f(T)$
- [A], [B], ... rappresentano le concentrazioni (attività) o pressioni parziali (fugacità) dei reagenti

Di solito le condizioni di equilibrio si trovano rappresentate graficamente nei diagrammi di fase.

La temperatura e, rispettivamente, le attività degli elementi reagenti in una lega e le pressioni parziali dei componenti gassosi dell'atmosfera sono i fattori da considerare nello stabilire l'evoluzione del sistema dal punto di vista termodinamico.

Nel nostro caso le reazioni chimiche possono iniziare tra i componenti dell'atmosfera nel momento in cui raggiungono la camera di lavoro del forno e, al tempo stesso, tra atmosfera e il materiale da trattare, le pareti del forno, i refrattari, gli elementi riscaldanti, in pratica tra tutti i materiali portati ad alta temperatura.

La porosità interconnessa presente nei sinterizzati aggiunge una ulteriore complicazione: l'atmosfera vi penetra, reagisce con le superfici metalliche affacciate ai vuoti e i prodotti delle reazioni devono retro diffondere verso l'esterno; le variazioni di temperatura determinano una forma di "respirazione", in conseguenza delle variazioni di volume dei gas.

Nelle condizioni industriali le reazioni tra carica e atmosfera sono particolarmente complesse; ciò spiega perché le informazioni dedotte dalla termodinamica e dalla cinetica per prima cosa devono essere usate per capire le tendenze. Il risultato finale dipende poi dal tipo e struttura del forno, dai cicli di trattamento praticati e dai loro parametri di governo.

Le prestazioni di ogni impianto operante ad alta temperatura devono essere rilevate nella pratica trovando le relazioni tra i parametri guida del processo e i risultati sui pezzi, in modo da interpretarne il funzionamento e correggerne le disfunzioni.

In genere la composizione di ogni data atmosfera è mantenuta il più possibile costante nei suoi punti di immissione ma, se il forno è attrezzato con opportuni sensori, le correzioni potranno essere effettuate in accordo con le variazioni che intervengono durante ogni specifico ciclo di trattamento.

In certi casi l'ammontare di reagenti indesiderabili immessi nella camera di lavoro è praticamente ininfluenza sui risultati: quest'aspetto è importante specialmente quando in pratica il loro effetto sulla carica potrebbe essere deleterio.

3. CONSIDERAZIONI CINETICHE

La velocità di una reazione chimica dipende da due fattori principali: temperatura (che fornisce l'energia di attivazione) e concentrazione dei reagenti, in altre parole la distanza della reazione dalla sua condizione di equilibrio. Nel caso in cui il processo avvenga ad una pressione diversa da quella atmosferica (p. es. in forno sotto vuoto o in impianto iperbarico), occorre includere tra i fattori di controllo anche la pressione, poiché agisce sulle pressioni parziali dei componenti gassosi attivi.

Come detto in precedenza, se la temperatura s'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: questa situazione è relativamente comune nel nostro caso perché di solito nel forno c'è un flusso continuo dell'atmosfera.

I dati teorici sulla cinetica sono noti in un consistente numero di processi impiegati nella produzione di specifici prodotti chimici. Sono stati fatti tentativi di applicarli anche nel caso delle reazioni tra atmosfere e pezzi da sinterizzare, ma con scarso successo, a causa del gran numero di fattori che interferiscono coi fenomeni base. Di solito i dati sono ricavati da esperienze pratiche: 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.

Tra questi fattori i più importanti sono le variazioni di temperatura e il flusso dei gas.

Le variazioni di temperatura e i rispettivi gradienti (vedere il profilo tempo/temperatura nella camera di lavoro) possono impedire che le reazioni in corso nel sistema raggiungano la condizione di equilibrio. In certi casi ciò può essere utile, poiché la cinetica può confinare le reazioni indesiderabili ad un livello trascurabile, così che il prodotto non ne è influenzato in termini apprezzabili.

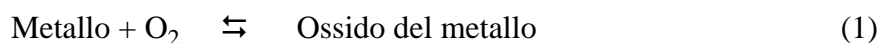
Il flusso continuo dell'atmosfera determina una situazione in cui si stabiliscono delle condizioni di equilibrio dinamico, dato che reagenti freschi sono introdotti nella camera di lavoro mentre sono asportati i prodotti di reazione gassosi.

4. ATMOSFERE E LORO INTERAZIONI COI METALLI

Diversi tipi di ambienti sono possibili per materiali metallici portati ad alta temperatura. Prima di discutere le applicazioni pratiche delle atmosfere controllate è necessario chiarire le interazioni tra i gas che le compongono e i pezzi da sinterizzare o trattare termicamente.

4.1 ATMOSFERE CONTENENTI OSSIGENO

Ad esclusione dei metalli nobili (Au, Pt, ...) quando un metallo è riscaldato in aria o in un'atmosfera contenente ossigeno libero, si ha una reazione di carattere generale:



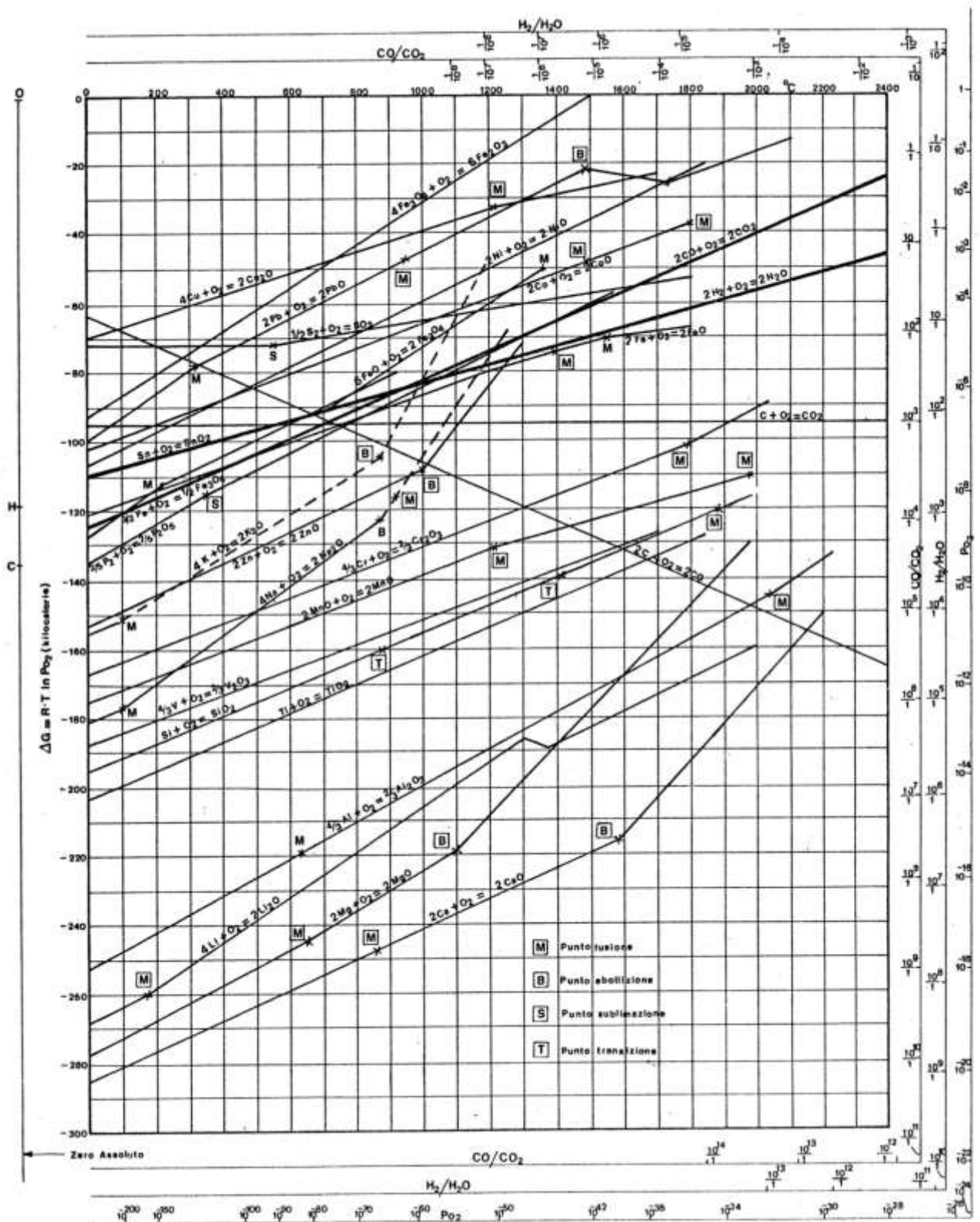
Le reazioni metallo-ossigeno procedono spontaneamente verso destra, poiché la loro energia libera standard ΔG° (vedi appendice e [1]) è più o meno negativa.

Queste reazioni sono praticamente irreversibili, pertanto non possono essere controllate.

Le condizioni di equilibrio si possono rilevare nel diagramma di ELLINGHAM-RICHARDSON (vedi fig. 1). La termodinamica afferma che quando i parametri T e $p\text{O}_2$

corrispondono a punti sopra le linee di equilibrio si ha ossidazione e, sotto, decomposizione degli ossidi: notare che, escludendo una importantissima eccezione, la stabilità degli ossidi diminuisce con l'aumento della temperatura (ΔG° diventa meno negativo). Il diagramma mostra le relazioni ΔG° -T per molti elementi d'interesse.

Fig. 1. Diagramma di ELLINGHAM-RICHARDSON



Tenendo conto che $\Delta G^\circ = RT \ln p_{O_2}$, **il diagramma fornisce anche la pressione parziale di ossigeno all'equilibrio**: i valori di p_{O_2} sono riportati sulle linee verticale ed orizzontale esterne al diagramma; congiungendo il punto O ($T = -273,16 \text{ C}^\circ$, $p_{O_2} = 1$) col punto corrispondente alla p_{O_2} nell'ambiente, si ottiene la linea di equilibrio ΔG° -T relativa a questa condizione: essa taglierà le linee corrispondenti alle diverse reazioni metallo-ossigeno, e pertanto sarà possibile dedurre la stabilità o meno degli ossidi alla temperatura ipotizzata.

Per quanto riguarda la cinetica, la velocità di crescita dello strato di ossido è stata determinata in alcuni casi specifici, con l'indicazione della temperatura alla quale diventa apprezzabile il tempo per avere una significativa formazione del film di ossido. La tab. 1 mostra alcuni esempi.

Tab. 1. Velocità di crescita di alcuni film di ossido.

METALLO	Tempo richiesto per crescere strati di ossido quando superate certe temperature ($^\circ\text{C}$)		
	Medio	Breve	Molto breve
Rame	250	300	400
Ferro	300	400	500
Nickel	400	500	600
Cromo	400	500	700

Conseguenze:

- ❖ Una preesistente ossidazione può essere tollerata solo se il successivo trattamento avviene in condizioni tali da permettere la riduzione degli ossidi.

Quest'aspetto è importante nella fase di eliminazione del lubrificante, specie nel caso di eliminazione rapida in ambiente ossidante: **solo polveri metalliche originanti ossidi riducibili nelle condizioni standard del forno possono tollerare la presenza di ossigeno libero in questa fase.**

- ❖ L'ossigeno reagisce col carbonio (C disciolto nel ferro, particelle di grafite, nerofumo, elementi riscaldanti in grafite, ecc.):



e



Una volta stabilite le condizioni di trattamento, la velocità di ossidazione dipende dalla forma in cui il carbonio si presenta: nel caso del ferro (decarburazione) la reazione diventa apprezzabile al di sopra di $600\text{-}700^\circ\text{C}$.

Il comportamento all'ossidazione è influenzato quando c'è una sublimazione dell'ossido o del metallo; Mo, W, Zn sono degli esempi.

Il diagramma di Ellingham-Richardson indica anche possibili reazioni tra metalli ed ossidi preesistenti:



Questa reazione procede spontaneamente da sinistra a destra quando al sistema è fornita la richiesta energia di attivazione e l'energia libera standard ΔG° di formazione del $Me^{II} O$ è più bassa di quella del $Me^I O$.

Esempio tipico sono reazioni tipo Termite; nel caso della sinterizzazione delle leghe di alluminio diventa fondamentale la reazione $4Al_2O_3 + 3Mg \rightarrow 3MgAl_2O_4 + 2Al$: la

formazione dello spinello (aumento di volume) provoca cricche nello strato di ossido che riveste le particelle di polvere pressata, e i contatti metallo-metallo facilitano la diffusione e quindi l'avviamento della sinterizzazione.

Particolarmente importanti sono le reazioni dei metalli con H_2O e CO_2 , che sono comunemente presenti nelle atmosfere in uso:



L'ossidazione del metallo si manifesta quando i rapporti H_2/H_2O e CO/CO_2 sono più bassi del valore di equilibrio in corrispondenza della temperatura di trattamento. I valori di questi rapporti sono riportati su linee verticali ed orizzontali esterne al diagramma di Ellingham-Richarson: in analogia al caso della pO_2 , congiungendo i punti corrispondenti a detti rapporti con i punti H e C (in corrispondenza di $T = -273,16\text{ C}^\circ$) si ottengono linee che incrociano gli equilibri metallo-ossido e, tenendo conto della temperatura a cui avverrebbe la reazione, si può dedurre la riduzione o meno dell'ossido.

Esempio: ossido-riduzione del ferro (vedi diagramma di fig. 2.)

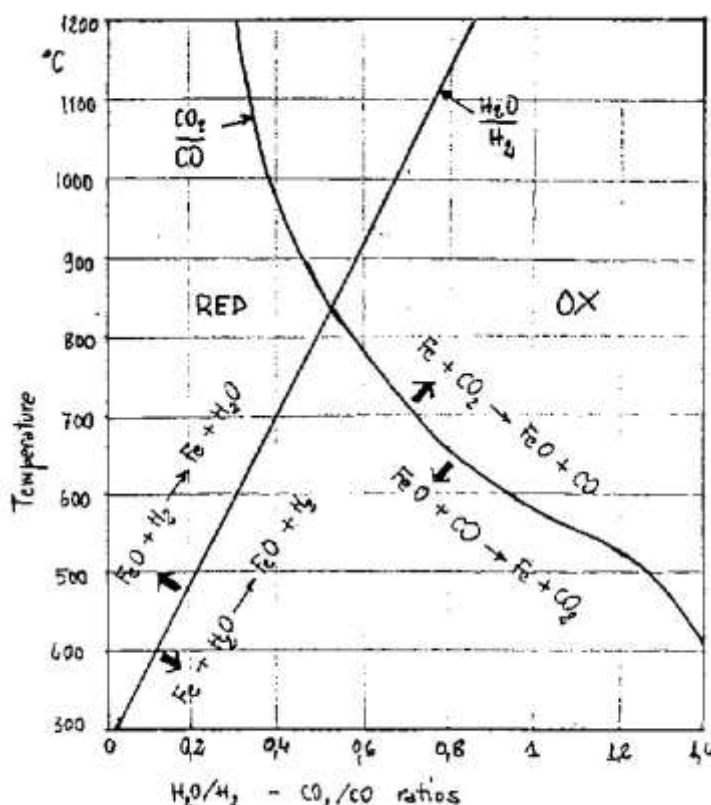


Fig. 2. Equilibri Fe-FeO nelle miscele H_2/H_2O e CO/CO_2

Quando un metallo più reattivo è in soluzione solida in un metallo base (p. es. Cr e Mn), la sua tendenza all'ossidazione si riduce rispetto a quella del metallo puro; il comportamento dipende dalla quantità nella lega, dal tipo di fasi presenti e dalla composizione dell'atmosfera (p. es. H_2 riduce gli ossidi di ferro già a bassa temperatura, prima che inizi una sensibile ossidazione del metallo reattivo); le condizioni di equilibrio possono presentare perciò andamenti differenti (lineari, esponenziali, a scalini) in funzione della composizione, e sono tipiche di ogni tipo di lega.

Questo significa inoltre che le esigenze per quanto riguarda l'atmosfera (presenza di H_2O e CO_2) sono generalmente meno critiche che non nel caso dei metalli reattivi allo stato puro.

La crescita dei film di ossido dipende dalla diffusività degli atomi di ossigeno attraverso lo strato di ossido che si è formato; la composizione di quest'ultimo può essere assai complessa, specie nel caso di leghe contenenti elementi metallici con alta affinità per l'ossigeno.

4.2 ATMOSFERE A BASE DI GAS INERTI

Argon ed elio

Dal punto di vista chimico nel nostro caso l'argon e l'elio sono del tutto inerti, qualunque siano le condizioni termodinamiche del sistema (temperatura, pressione), e rappresentano una fonte molto ben controllata, grazie alla loro purezza intrinseca.

A parte il costo, in particolare nel caso dell'elio, i problemi relativi al loro uso possono venire dall'impossibilità di evitare la contaminazione della camera di lavoro, cioè presenza di molecole attive quali ossigeno, vapor d'acqua, composti del carbonio, ecc., la cui presenza nell'atmosfera può essere critica generando reazioni sfavorevoli coi pezzi da trattare, come per es. un'alterazione della superficie.

Nel caso delle atmosfere controllate la contaminazione è un problema di carattere più generale: di solito le impurezze si originano dalle pareti del forno, da perdite in esso e nelle tubazioni, o si liberano dalla carica (lubrificanti, vapori assorbiti, gas disciolti, ecc.). In certi casi è necessario accertarne qualità e quantità, e prendere provvedimenti al fine di migliorare il risultato.

Azoto

Reperibile in genere in forma liquida, nella preparazione delle atmosfere inerti l'azoto puro è il gas più economico, purché nella camera di lavoro le impurezze (vedere i commenti precedenti) siano mantenute ad un livello sufficientemente basso.

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



che origina azoto atomico adsorbibile sulla superficie procede molto lentamente, anche a temperatura elevata, e pertanto è in pratica trascurabile nel caso di parecchi metalli comunemente presenti nei sinterizzati, quali ferro, rame, nickel.

Altri metalli, come p.es. cromo e molibdeno presenti negli acciai inossidabili, avendo una maggiore affinità verso l'azoto promuovono in maggior misura questa dissociazione e formano nitruri, che precipitano indurendo la matrice metallica. Ciò è sperimentato nella sinterizzazione di questo genere di materiali e pertanto l'azoto in questo caso non può essere considerato inerte.

Vuoto

Il vuoto può essere considerato come un'atmosfera avente una concentrazione molto ridotta di costituenti attivi, giacché la loro pressione parziale è ridotta di almeno 10^5 volte. Una concentrazione così bassa origina un'attività chimica limitata, perciò la cinetica delle reazioni di solito è piuttosto lenta.

Il pompaggio tende ad alterare i rapporti tra i gas residui: dalle misure di spettrometria di massa nei forni sotto vuoto industriali risulta che il vapor d'acqua è il costituente dominante dell'atmosfera residua. La tabella seguente riporta i punti di rugiada in funzione del grado di vuoto e della percentuale di acqua nel gas residuo.

Tab. 2. Punti di rugiada (DP, °C) in funzione del grado di vuoto

Pressione mmHg (torr)*	DP (°C) per un contenuto di H ₂ O di:		
	20%	70%	100%
1	-35	-21	-17
10 ⁻¹	-55	-43	-40
10 ⁻²	-70	-61	-58
10 ⁻³	-86	-77	-74
10 ⁻⁴	-92	-90	-89

* 1 torr = 133,322 Pa

Un vuoto di 10⁻² torr significa anche che dell'aria originale ne rimane solo più lo 0,0013%, cioè pochi ppm di ossigeno!

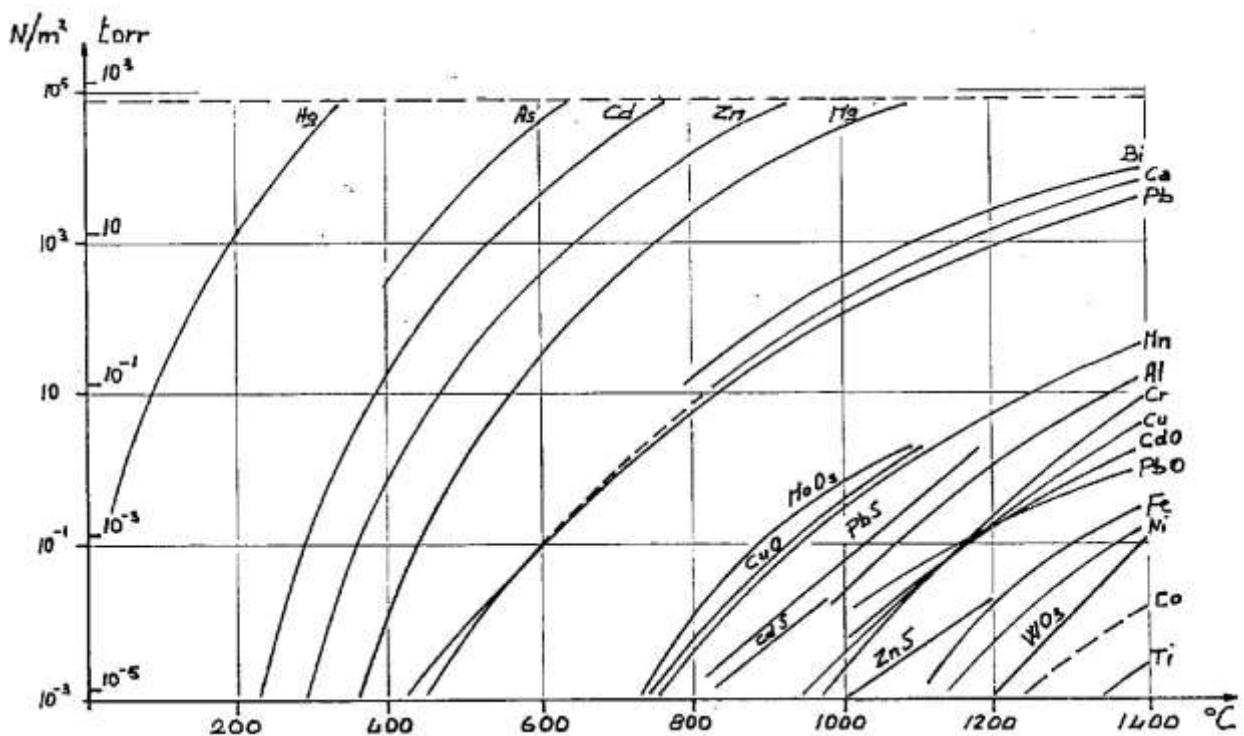
La contaminazione dell'atmosfera residua viene da degasaggio e desorbimento dalle parti del forno e dalla stessa carica, da riflusso dell'olio dalle pompe, e ancora da perdite.

Il vuoto presenta alcune azioni favorevoli:

- rimozione dei contaminanti superficiali (sostanze adsorbite, residui di lubrificanti) e di gas intrappolati nella porosità interconnessa;
- rimozione di gas (H₂, N₂, O₂, ecc.) disciolti nel metallo base;
- prevenzione di reazioni superficiali (ossidazione, decarburazione): l'evacuazione è un metodo pratico ed affidabile per ottenere facilmente un ambiente pulito;
- evaporazione di ossidi superficiali (grazie a una pressione di vapore sufficientemente elevata, attivazione della superficie, concentrazione ridotta dell'ossigeno libero): le superfici diventano brillanti;
- dissociazione di composti superficiali (ossidi, nitruri, idruri, ecc.) purché le condizioni termodinamiche siano rispettate (vedere p.es. diagramma di fig. 1).

L'evaporazione di metalli volatili rappresenta il principale problema tecnico, visto che con l'aumento della temperatura s'innalza anche la tensione di vapore e questa ultima può superare la pressione residua nel forno - vedi diagramma di fig. 3.

Fig. 3. Tensione di vapore di alcuni metalli e composti



Le leghe da trattare in ambienti evacuati non devono contenere concentrazioni elevate di elementi volatili: gli esempi sono Zn negli ottoni, leghe contenenti Pb e Mg. Gli effetti dell'evaporazione dipendono ovviamente dalla durata.

Il controllo del vuoto con gas opportuni (N₂, H₂, Ar) fa salire convenientemente la pressione evitando l'impovertimento superficiale. P. es. un aumento della pressione ad 1 torr dopo pompaggio evita l'evaporazione di manganese, cromo o rame dai sinterizzati ferrosi portati ad alta temperatura. Tener presente che i pezzi sinterizzati espongono una superficie vastissima, esaltando il fenomeno.

Occorre ricordare che in una lega la tensione totale di vapore è la somma delle tensioni di vapore parziali dei suoi elementi, essendo le tensioni parziali proporzionali alle rispettive concentrazioni.

L'uso dei forni sotto vuoto sembra decisamente appetibile per una serie di ragioni tecniche (praticabilità di alte temperature, fabbisogno di gas solo per rompere il vuoto, controlli avanzati sui parametri di processo, ecc.) ma i cicli di sinterizzazione sono piuttosto costosi se paragonati a quelli abitualmente praticati, specie nel caso di leghe di uso comune.

L'eliminazione del lubrificante deve essere effettuata in impianti separati, costituendo un ulteriore svantaggio.

4.2 ATMOSFERE RIDUCENTI E CEMENTANTI

Atmosfere a base di idrogeno

L'idrogeno è un agente riducente assai comune e viene impiegato in numerosi processi termici. L'idrogeno puro è piuttosto costoso, poiché viene fornito come gas compresso in bombole. Per questo motivo viene opportunamente diluito con azoto evaporato da serbatoi che lo contengono liquido, oppure la miscela di gas si ottiene per dissociazione dell'ammoniaca in generatori ad hoc.

La capacità riducente delle miscele H₂-N₂ dipende dalla pressione parziale dell'idrogeno, in altre parole è proporzionale alla quantità relativa.

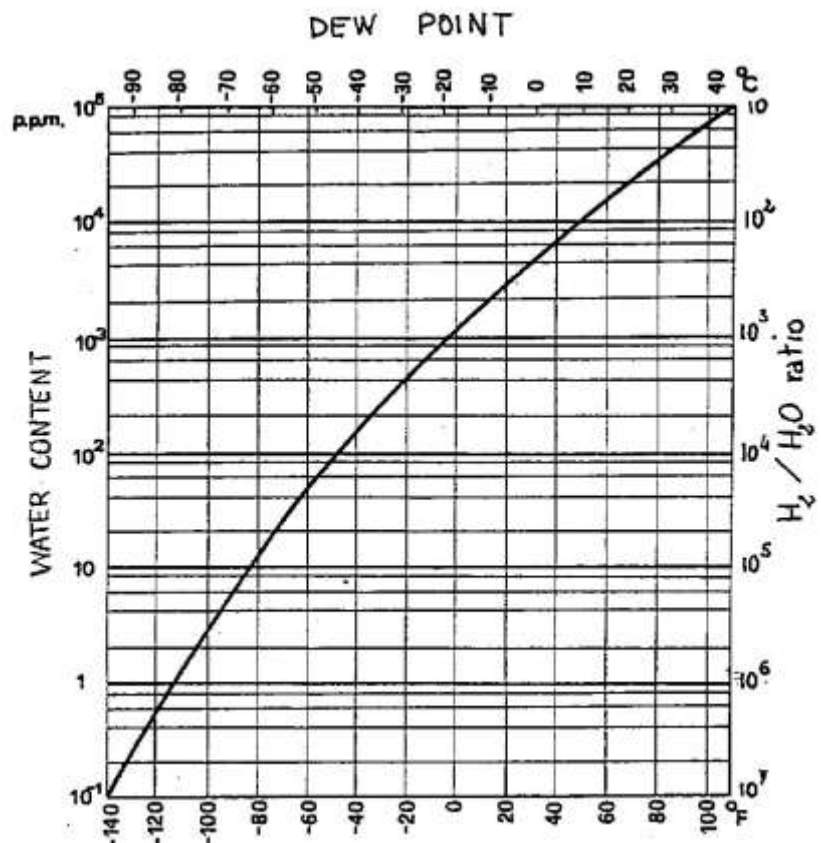
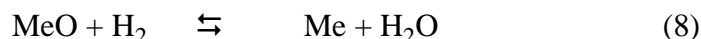


Fig. 4.
Relazione tra D.P.
e contenuto di acqua
(o rapporto H₂/H₂O)

L'idrogeno reagisce con gli ossidi metallici



Questa reazione è reversibile e può essere controllata mediante il rapporto $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$.

Dal diagramma di Ellingham-Richardson si può dedurre che non c'è alcun problema a ridurre ossidi di metalli la cui linea $\Delta G^\circ\text{-T}$ per la reazione $\text{Me} + \text{O}_2 \rightarrow \text{MeO}$ si posiziona sopra la linea $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, ma è anche possibile ridurre ossidi di metalli aventi maggiore affinità verso l'ossigeno purché si possa mantenere nel forno un opportuno rapporto $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$.

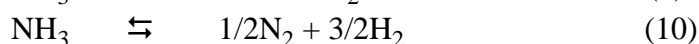
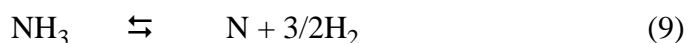
La relazione tra il punto di rugiada e il contenuto in acqua (rapporto $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$.) è mostrato nella fig. 4.

La cinetica del processo di riduzione dipende dall'ossido. La tabella 3 mostra la temperatura cui diventa apprezzabile il tempo richiesto per ottenere una significativa riduzione di sottili film di ossido .

Tab. 3. Tempo e temperatura richiesti per ridurre apprezzabilmente alcuni ossidi.

OSSIDO	Tempo richiesto per ridurre strati di ossido superate alcune specifiche temperature (°C)		
	Medio	Breve	Molto breve
Ossido di rame	400	500	600
Ossido di ferro	600	700	900
Ossido di nickel	500	700	800
Ossido di cromo	1000	-	-

Se non adeguatamente purificata, p. es. con setacci molecolari, l'atmosfera idrogeno-azoto proveniente dalla dissociazione dell'ammoniaca contiene anche piccole quantità di NH_3 che rimane indissociata e si decompone ad alta temperatura a causa delle reazioni sotto indicate, entrambe catalizzate da superfici ferrose:



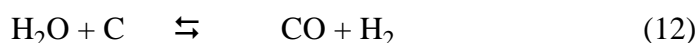
La prima reazione, che origina idrogeno atomico, ha un modesto ma qualche volta apprezzabile effetto nitrurante, p. es. nel caso degli acciai inossidabili, o favorisce la dissoluzione di un po' d'azoto, come nel caso di ferro puro per magneti dolci.

L'idrogeno può reagire col carbonio:



Questa reazione è considerata tra quelle responsabili della decarburazione degli acciai, ma la sua cinetica è molto lenta, anche sopra 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 sono utilmente impiegabili quando sinterizzazione e purificazione siano entrambe richieste, p.es. nel caso di leghe a base ferro per magneti dolci contenenti ossidi riducibili in idrogeno. L'entità di quest'effetto diventa apprezzabile quando la temperatura sale al di sopra di 600-700°C.

L'idrogeno reagisce anche con lo zolfo ed i suoi composti: si forma H₂S e quest'ultimo può attaccare diversi metalli, in particolare nickel e rame, formando solfuri, termodinamicamente più stabili di H₂S.

L'idrogeno può essere inviato nel forno purificato mediante passaggio attraverso celle di diffusione di palladio-argento. Tutte le impurezze, in particolare H₂O, sono bloccate, ma quello che succede nel forno dipende dalle sue caratteristiche progettuali e da adatte condizioni di lavoro (solito problema: evitare la contaminazione!).

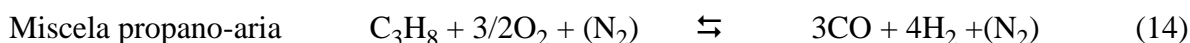
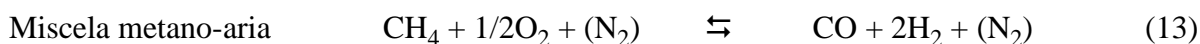
Atmosfere generate per combustione di miscele idrocarburi-aria

Operando sul rapporto aria-gas (vedi diagramma di fig. 5) è possibile generare un gruppo di atmosfere ampiamente usate nella pratica industriale, e definite rispettivamente endotermiche ed esotermiche.

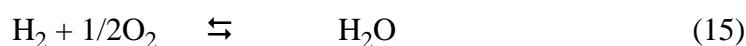
Le atmosfere endotermiche (endogas) sono le più usate in sinterizzazione: sono generate facendo passare la miscela idrocarburo-aria sopra un catalizzatore contenuto in una storta riscaldata dall'esterno.

Alcuni forni moderni di sinterizzazione sono equipaggiati con il generatore di endogas installato direttamente nella zona di sinterizzazione.

Reazioni teoriche:



Queste reazioni sono seguite 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 presenti:



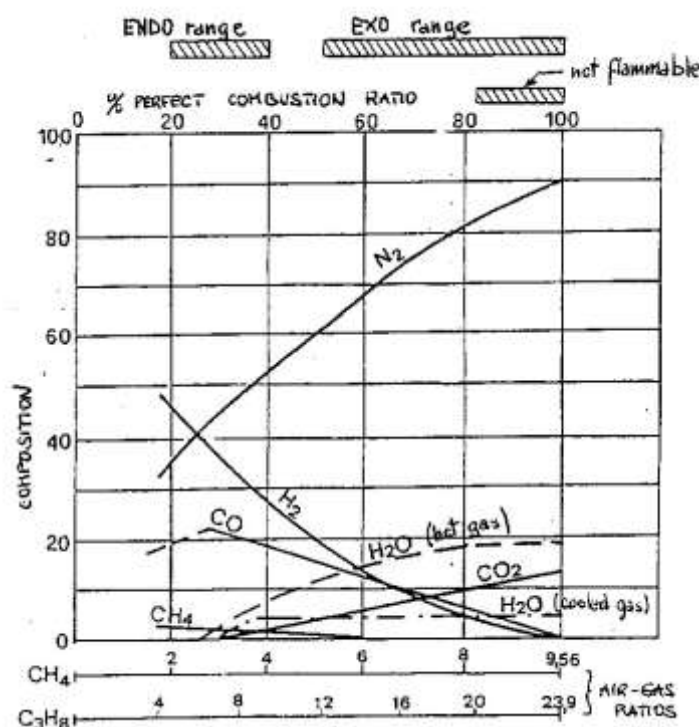
La reazione (17) è anche nota come reazione di Boudouard, mentre la reazione (18) è nota come reazione del gas d'acqua: a 830°C la sua costante di equilibrio K'' assume il valore 1, e ciò significa che i potenziali ossidanti di CO₂ e H₂O sono uguali e che i potenziali riducenti di CO e H₂ sono anch'essi uguali. Al di sopra di 830°C CO₂ è più ossidante di H₂O, e H₂ è più riducente di CO.

Altre due reazioni reversibili concorrono a ridurre il contenuto dei costituenti ossidanti CO₂ e H₂O e devono essere prese in considerazione:



Nell'atmosfera fornita dal generatore le reazioni sopra indicate si bloccano all'uscita da questo ultimo a causa del rapido raffreddamento del gas ma, dopo il nuovo riscaldamento in forno, esse riprendono e controllano anche le interazioni con la carica, in particolare la riduzione degli ossidi e la carburazione-decarburazione dei particolari di acciaio.

Fig. 5.
Atmosfere esotermiche ed endotermiche ottenute per combustione di differenti miscele idrocarburi-aria



Come detto prima, i valori delle costanti di equilibrio dipendono dalla temperatura: come questa s'innalza, tutti gli equilibri sopra descritti, con l'eccezione del (17), tendono a spostarsi verso destra, ma quest'effetto è più pronunciato per (18) e soprattutto per (19).

La reazione (17) può essere responsabile della deposizione di nerofumo, specialmente nel campo 600-700°C. A temperature più elevate prevale $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ (reazione 11) e la maggior parte del nerofumo proviene dal cracking termico degli idrocarburi.

Il propano e gli idrocarburi a più lunga catena depositano più nerofumo del metano.

Per quanto riguarda la cinetica, la tab. 4 mostra le temperature cui diventa apprezzabile il tempo necessario perché si abbia un significativo progresso delle reazioni.

Il contenuto di CO₂ di un'atmosfera può diventare critico quando si deve evitare una decarburazione, poiché la reazione (17) può andare da destra a sinistra in funzione del rapporto CO/CO₂: ciò può avvenire in particolare nel caso delle atmosfere esotermiche aventi un significativo contenuto di CO₂; se opportuno, è possibile rimuovere sia la CO₂ sia l'H₂O, p. es. facendo passare l'atmosfera su setacci molecolari, in un sistema di purificazione annesso al generatore.

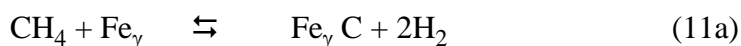
Tab. 4. Cinetica delle reazioni dei composti del carbonio

REAZIONI	Tempo richiesto per favorire apprezzabilmente la reazione superate alcune specifiche temperature (°C)		
	Medio	Breve	Molto breve
Reazione (17) - Cessione di C all'acciaio - Deposito di nerofumo	700 600	- Improbabile al di sopra di 700°C	- -
Reazione (18)	-	800	1000
Reazione (11) – Cessione di C e deposito di nerofumo	900	1000	-

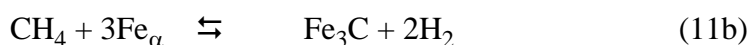
Interazioni ferro-carbonio

Le proprietà dei materiali sinterizzati a base ferro richiedono il controllo del carbonio combinato entro limiti sempre più ristretti, perciò le interazioni tra l'atmosfera e i pezzi da sinterizzare (contenenti o no opportune aggiunte di grafite nelle miscele da pressare) devono essere pilotate in modo da garantire i risultati attesi.

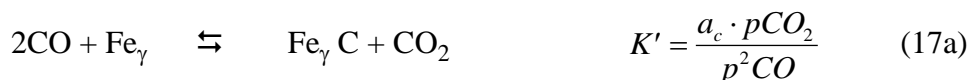
Il carbonio attivo (cioè pronto per interagire) può essere generato sulla superficie del ferro mediante reazioni tipo (11) con l'austenite o la ferrite:



e

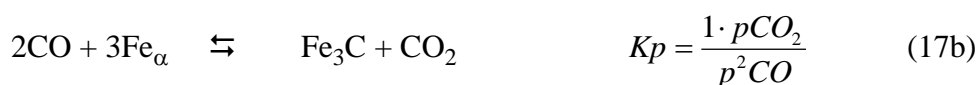


ma, dal punto di vista pratico, le reazioni tipo (17) sono molto più importanti:



dove a_c è l'attività del carbonio nell'austenite

e



poiché a_c di Fe_3C è 1.

Allo scopo di definire quello che capita sulla superficie dei pezzi ad una data temperatura è sufficiente stabilire che all'equilibrio il potenziale di carbonio del ferro deve essere uguale al potenziale di carbonio dell'atmosfera.

Dalla definizione di potenziale chimico $\mu_c = \mu_c^\circ + RT \ln a_c$, e tenendo conto che μ_c° deve essere considerato lo stesso per il carbonio sia nel ferro sia nell'atmosfera, all'equilibrio le attività del carbonio nel ferro e nella fase gassosa devono essere uguali: $a_c(\text{Fe}) = a_c(\text{gas})$.

Tenendo conto delle reazioni (17a) o (17b) e (18), assumendo che $p\text{CO} + p\text{CO}_2 = \text{cost}$ per una data atmosfera, conoscendo i valori delle costanti di equilibrio K' e K'' per una data temperatura, risulta possibile diagrammare a_c in funzione della percentuale di CO_2 o di H_2O (DP).

Queste relazioni sono mostrate nei diagrammi delle fig. 6 e 7, che forniscono i valori da impostare nel caso di un controllo dell'atmosfera mediante questi parametri.

Diagrammi simili sono stati pubblicati nel corso degli anni da numerosi autori (vedere [2] e [10], p. es.).

E' anche possibile tracciare a_c in funzione del potenziale di ossigeno.

Considerando l'equilibrio:



e ricordando che la condizione di equilibrio richiede che la variazione dell'energia libera di Gibbs debba essere 0

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{CO_2^2}{CO^2 O_2} = 0$$

Dato che per la (21) ΔG° può essere calcolato da $\Delta G^\circ = A + BT + CT^2 + D/T + ET^3 + FT \ln T$, tenendo conto della reazione (17a), diventa possibile trovare la relazione tra il potenziale di ossigeno e a_c :

$$\mu_{O_2} = RT \ln O_2 = \Delta G_T^\circ - RT \ln \frac{K' a_c}{CO_2}$$

Il diagramma della fig. 8 è un esempio e fornisce i valori da impostare nel caso del controllo dell'atmosfera, p.es. mediante la sonda ad ossigeno.

La reazione (19) è molto importante per i processi di ripristino del carbonio o di carburazione: mediante essa si ripristina il contenuto di ossido di carbonio dell'atmosfera, altrimenti il CO diminuirebbe e la CO₂ crescerebbe per la reazione (17), alterando il potenziale di carbonio richiesto.

La reazione (20) contribuisce anch'essa a ridurre il punto di rugiada e aumentare il contenuto di CO.

A tutt'oggi non è disponibile alcun modello capace di predire cosa può capitare in uno specifico forno di sinterizzazione quando si manifesta una qualche deviazione nel processo, ma diagrammi quali quelli riprodotti nelle fig. 6, 7 o 8 rappresentano una guida del tutto soddisfacente per l'impostazione dei parametri dell'atmosfera, specialmente quando è necessario un più stretto controllo del tenore di carbonio nei pezzi.

Nel caso in cui nella sezione di sinterizzazione del forno sia stato predisposto il controllo in continuo del potenziale di carbonio dell'atmosfera, p. es. mediante sonda ad ossigeno, diventa possibile intervenire su di una eventuale parziale decarburazione dei pezzi mediante aggiunte di metano o CO immettendole nell'atmosfera del forno attraverso un opportuno punto di immissione.

I diagrammi delle fig. 6, 7 e 8 mostrano l'attività del carbonio nell'austenite in funzione del contenuto di C nel caso del ferro puro. Analogamente agli acciai compatti, se sono presenti elementi leganti si manifesta una certa influenza sul valore di a_c e, nel caso degli acciai legati sinterizzati, questo aspetto deve essere tenuto in conto per conoscere più accuratamente il

tenore di C all'equilibrio, a patto però che gli elementi leganti siano distribuiti in modo omogeneo nella matrice.

Fig. 6. . Relazione DP – a_d%C in funzione della temperatura

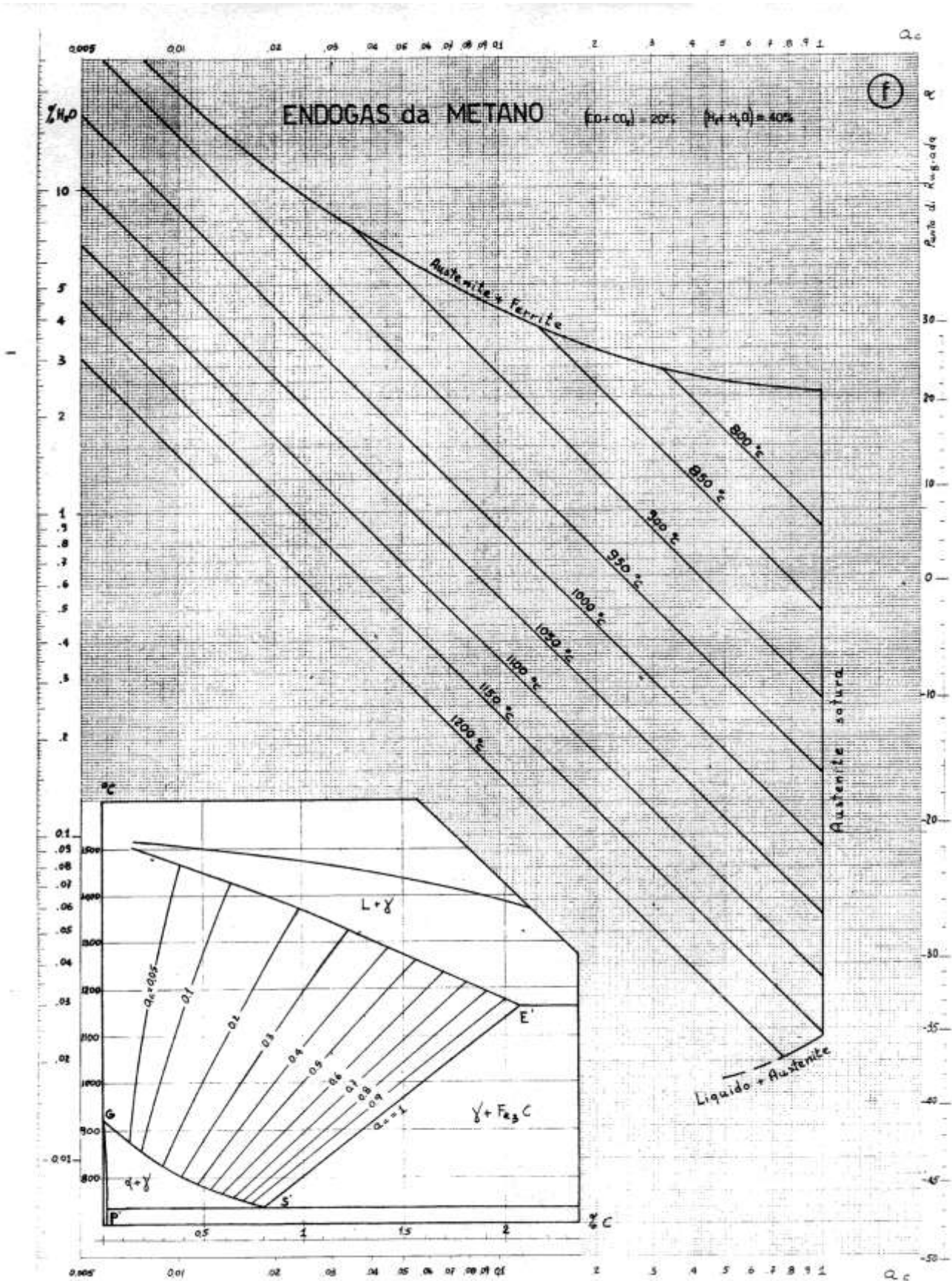


Fig. 7. Relazione $CO_2 - a_c / \%C$ in funzione della temperatura

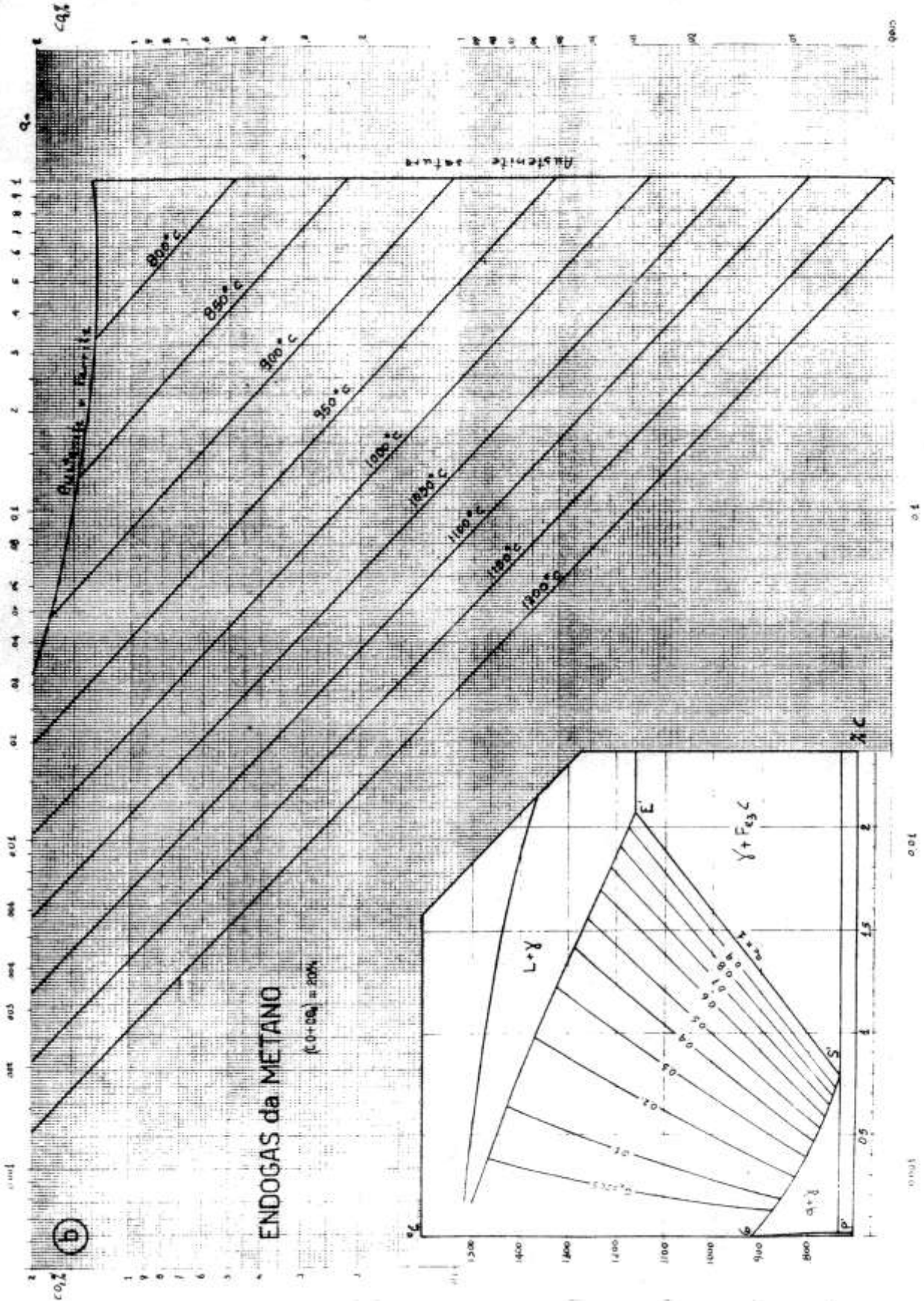
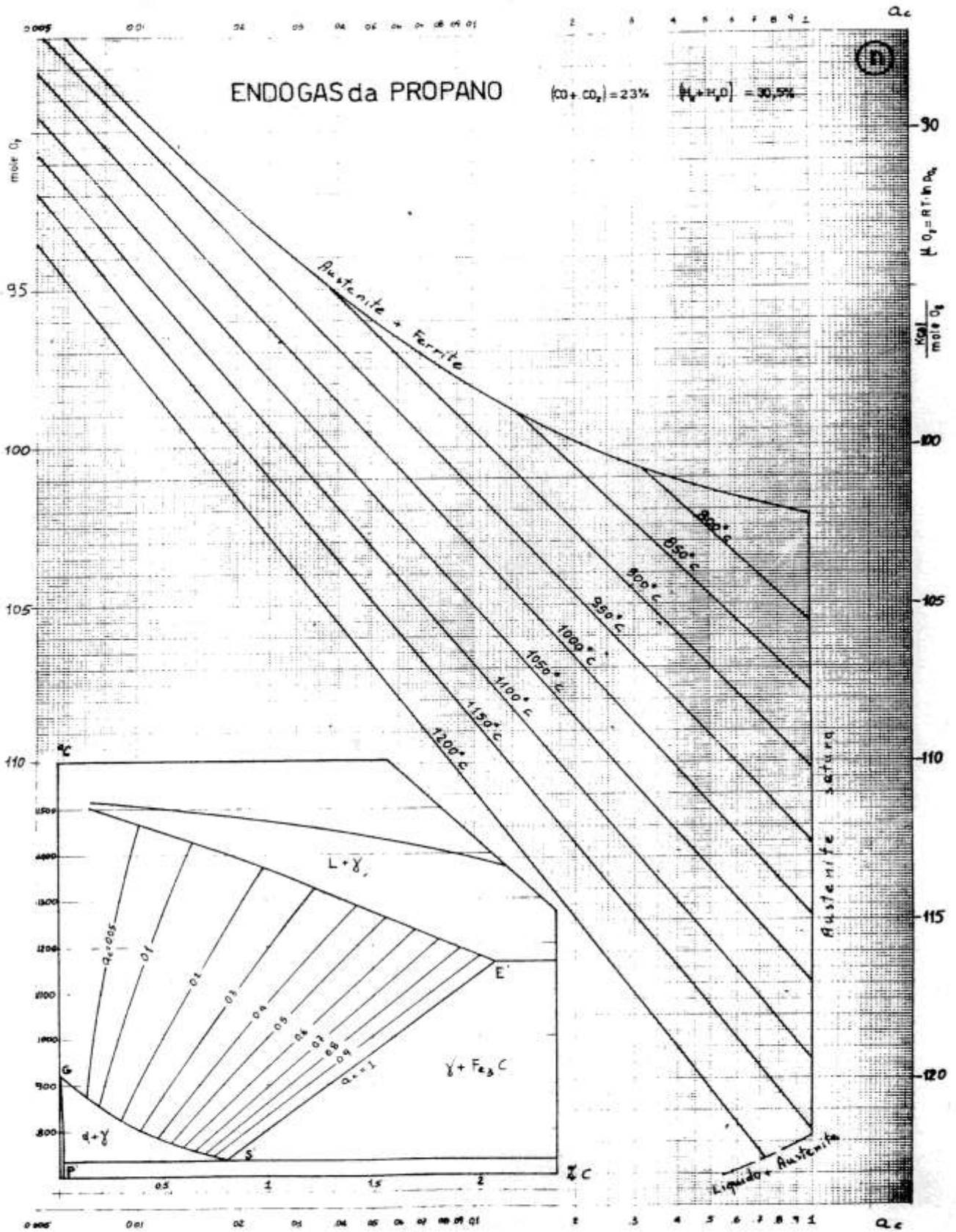


Fig. 8. Relazione $\mu_{O_2} - a_c / \%C$ in funzione della temperatura



Il diagramma della fig. 9 mostra l'influenza dei più comuni elementi leganti sull'attività del carbonio nella fase γ , supposta omogenea. Se definiamo:

a_c = attività del C nel ferro puro, corrispondente a un dato C%;

a_c^{Me} = attività del C corrispondente al C% quando è presente un elemento legante Me (ovviamente a_c^{Me} è funzione del contenuto di Me nell'austenite);

$\Delta a_c^{Me} = (a_c^{Me} - a_c)$ = differenza tra le attività relative allo stesso C%,

la fig. 9 mostra che in corrispondenza di un dato C% elementi quali p. es. Si e Ni aumentano il valore di a_c , cioè rispetto al ferro puro riducono il C% all'equilibrio, mentre elementi come Cu e Mo hanno un effetto opposto.

Il valore a_c^{Me} dipende sia dalla temperatura sia dal C%, ma si è visto che nel campo di temperature di solito adottato nella sinterizzazione degli acciai, il rapporto $\Delta a_c^{Me} / a_c$ dipende da Me% ma non da T e C%.

Un altro punto da considerare si ha quando due o più elementi leganti sono presenti e non c'è interazione tra loro né formazione di carburi

$$\Delta a_c^{Me_1 Me_2} = \Delta a_c^{Me_1} + \Delta a_c^{Me_2},$$

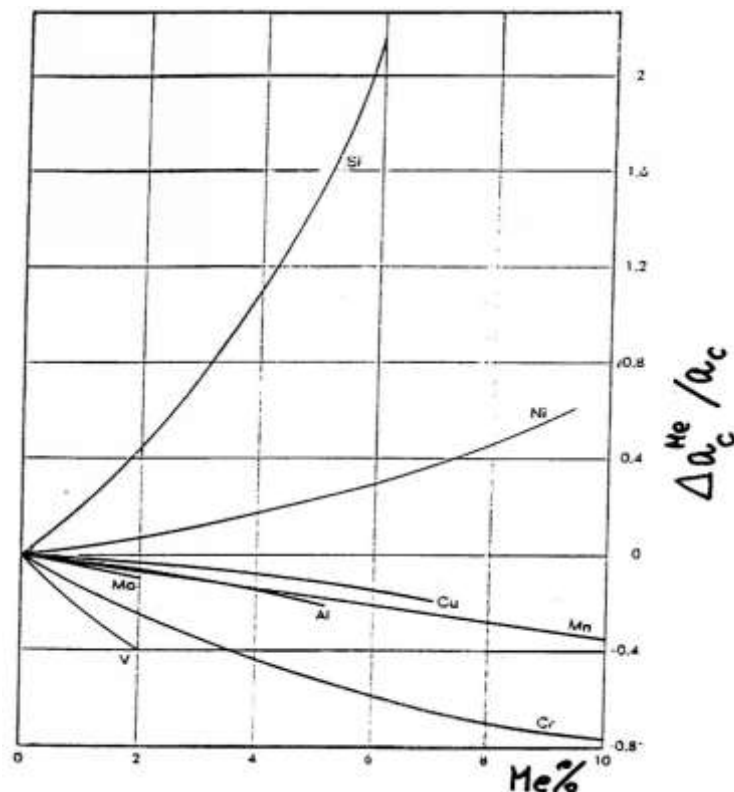
cioè il loro effetto su a_c risulta additivo.

Per trovare il valore corretto di C% all'equilibrio, nel caso di un elemento legante si può scrivere

$$a_c^{Me} = a_c + \Delta a_c^{Me} = a_c [1 + (\Delta a_c^{Me} / a_c)]$$

Il termine $\Delta a_c^{Me} / a_c$ si può leggere direttamente nella fig. 9 e, se sono presenti più elementi, i loro effetti diventano additivi, come sopra specificato.

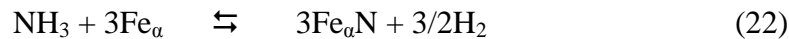
Fig. 9.
Influenza degli elementi leganti sull'attività del C nell'austenite



Interazione ferro-azoto (nitrurazione)

Come già evidenziato, la dissociazione dell'azoto $N_2 \rightleftharpoons 2N$ procede molto lentamente, anche a temperatura elevata, perciò questo elemento nella sua forma attiva elementare, atta all'interazione, deve essere generato per altra via, p. es. approfittando della dissociazione dell'ammoniaca sulla superficie del ferro.

La reazione di nitrurazione è:



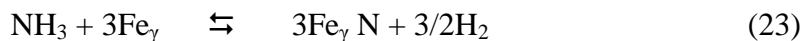
ma c'è anche decomposizione dell'ammoniaca, in base alla reazione $\text{NH}_3 \rightleftharpoons 2\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2$ catalizzata dalla superficie del ferro: quanto più alta è la temperatura e tanto più l'ammoniaca tende a dissociarsi; per rendere minimo l'effetto di questa reazione la superficie esposta deve essere ridotta rispetto alla quantità di ammoniaca presente nell'atmosfera.

L'idrogeno atomico che va nel ferro a seguito della reazione (22) è praticamente trascurabile, come provato sperimentalmente

Un modo più efficiente di disporre di azoto attivo è rappresentato dalla nitrurazione ionica (plasma): la scarica a bagliore in opportune condizioni di bassa pressione fornisce ioni N a partire dall'atmosfera residua.

In base al diagramma di stato Fe-N (fig. 10) la solubilità dell'azoto nel Fe_α è molto bassa, perciò l'eccesso di N nella struttura dà origine ad alcuni nitrucci, che rimangono in soluzione o precipitano.

Ad alta temperatura ($t > 590^\circ\text{C}$) la reazione è:



Per sapere cosa avviene ad una data temperatura sulla superficie dei pezzi basta stabilire che all'equilibrio il potenziale dell'azoto nel ferro deve essere uguale al potenziale di azoto dell'atmosfera. Dalla definizione di potenziale chimico $\mu_N = \mu_N^\circ + RT \ln a_N$ ed assumendo che μ_N° deve essere considerato lo stesso per l'azoto nel ferro e nell'atmosfera, all'equilibrio le attività dell'azoto nel ferro e nella fase gassosa devono essere uguali: $a_N(\text{Fe}) = a_N(\text{gas})$

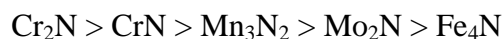
Mentre l'attività dell'azoto nell'atmosfera può essere calcolata tenendo presente la costante di equilibrio relativa alla reazione di nitrurazione e la composizione del gas:

$$a_N^{\text{gas}} = K p_N \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}^{3/2}}$$

La relazione tra l'attività dell'azoto nel ferro e la composizione (contenuto di azoto) ad ogni temperatura deve essere studiata sperimentalmente, poiché l'azoto è presente sia in soluzione solida che sotto forma di nitrucci.

L'equilibrio tra una atmosfera di nitrurazione (contenente una miscela di ammoniaca, idrogeno, e azoto, la cui composizione è espressa dal grado di dissociazione dell'ammoniaca) e le fasi solide del sistema Fe-N è mostrato nella fig. 11.

Se sono presenti elementi leganti, c'è influenza sul valore di a_N , specialmente riguardo la formazione di nitrucci: non appena la matrice ferrosa diventa saturata con l'azoto, avviene la precipitazione dei nitrucci degli elementi aventi una maggiore affinità verso l'azoto rispetto al ferro, secondo la graduatoria



Cu e Ni hanno rispetto al ferro una minore attività verso l'azoto.

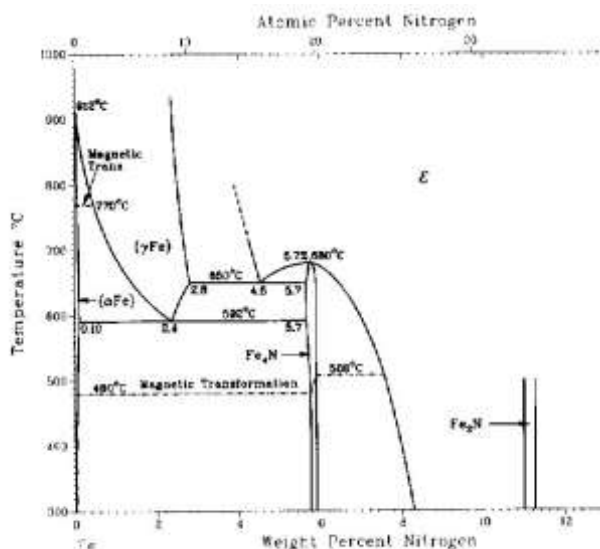


Fig. 10

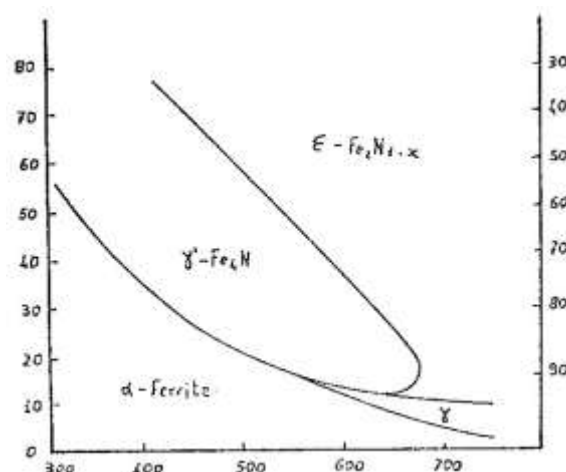


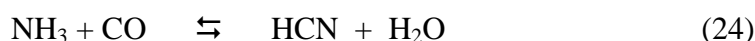
Fig. 11

Interazione ferro-carbonio-azoto (carbonitrurazione/nitrocarburazione)

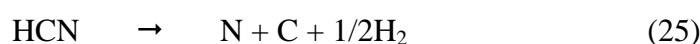
Dal punto di vista termodinamico la trattazione delle atmosfere carbonitruranti (trattamento degli acciai sinterizzati a temperature superiori ad A_1) è piuttosto complesso per quel che riguarda l'equilibrio generale tra tutti i costituenti. La pratica industriale usa una miscela di gas, che include un gas portante, di solito un endogas, con aggiunte di idrocarburi (metano o propano) ed ammoniaca, in opportune proporzioni.

Finora la relazione tra la composizione della fase gassosa e la penetrazione di C ed N nella superficie dei sinterizzati è stata studiata sperimentalmente, esaminando la composizione e struttura degli strati di diffusione formati in specifiche condizioni di trattamento.

In presenza di CO c'è interazione con l'ammoniaca in accordo con



e



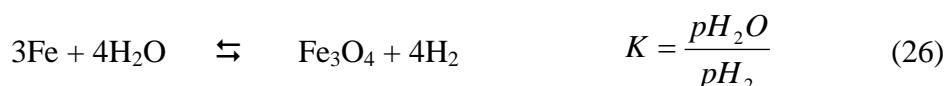
La reazione (25) permette un efficace trasferimento di azoto nella superficie del ferro.

Per quanto riguarda le reazioni chimiche fra i singoli composti gassosi presenti nella miscela e quelle tra loro e la superficie dei pezzi, vedere i capitoli precedenti.

La nitrocarburazione, cioè il trattamento degli acciai sinterizzati a temperature inferiori ad A_1 , pone lo stesso problema: analogamente agli acciai compatti sarebbe possibile utilizzare miscele di ammoniaca con alcuni gas contenenti composti del carbonio, come p. es. endogas, $\text{CO}_2 + \text{N}_2$, $\text{CO} + \text{CO}_2$ (può anche essere aggiunta aria, poiché la presenza di ossigeno favorisce la formazione di uno strato di carbonitruri ϵ), ma questi processi non hanno avuto applicazione industriale.

Interazione ferro-vapor d'acqua (Ossidazione in vapore)

Applicata ai sinterizzati ferrosi, l'ossidazione in vapore consiste nell'esporre la loro superficie al vapor d'acqua ad una temperatura appropriata, in modo da formare un sottile strato di Fe_3O_4 (magnetite) e migliorare così alcune proprietà fisico meccaniche, in base alla reazione:

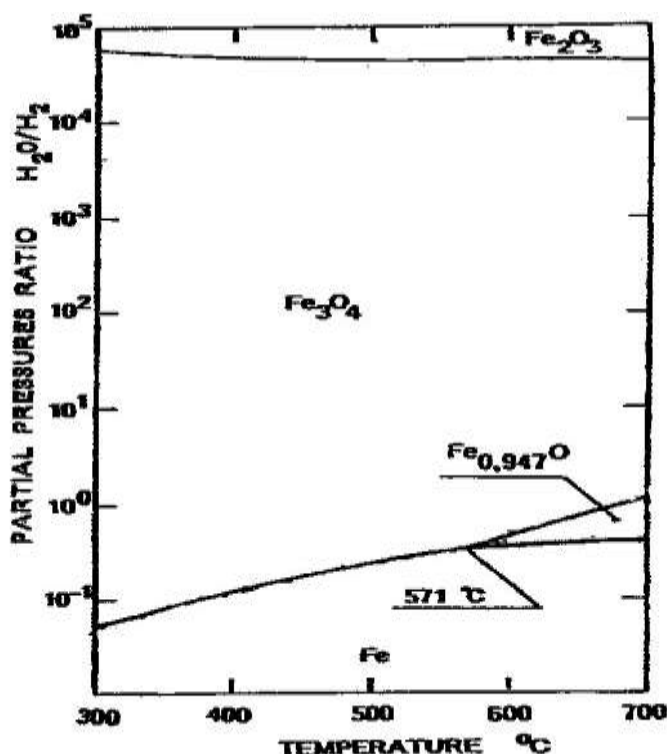


e pertanto l'equilibrio è guidato dal rapporto tra le pressioni parziali del vapore e dell'idrogeno. In base al diagramma di stato Fe-O fare attenzione al fatto che a temperatura superiore a 570°C la reazione diventa:

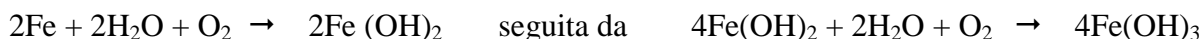


Il FeO (wüstite) è un composto non stechiometrico: l'ossigeno varia tra 23,15 e 25,6% e la wüstite si forma al di sopra di 571°C; per questo motivo la temperatura durante il processo va mantenuta intorno a 540°C (attenzione: la reazione (27) è esotermica!), altrimenti (vedi fig. 12) la magnetite conterrà una certa quantità di ossido FeO, che ne peggiora le caratteristiche.

Fig. 12. Equilibri ferro-ossidi in funzione del rapporto $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$



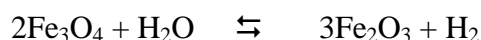
All'inizio del trattamento, se la temperatura è troppo bassa (al di sotto di 100°C) il vapor d'acqua condenserà sulla superficie dei pezzi e, poiché è presente aria residua, le reazioni saranno



e si formerà ruggine.

Anche se l'idrossido ferrico si decompone all'innalzamento della temperatura dando origine a Fe_2O_3 (limonite), l'ossido ferrico che rimane nello strato di magnetite ne peggiora le benefiche proprietà.

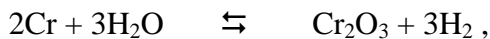
Nel caso in cui il rapporto delle pressioni parziali (26) diventa molto alto (p_{H_2} prossimo a 0, vedere fig. 3), la magnetite reagisce col vapor d'acqua originando di nuovo ossido ferrico:



Per evitare questi problemi è necessario preriscaldare le cariche del forno in aria o in azoto a circa 300°C prima di immettere un generoso flusso di vapore che purghi la camera di lavoro; inoltre un sufficiente flusso di vapore deve essere mantenuto alla temperatura di ossidazione, in modo da portare via l'idrogeno che si sviluppa durante la reazione (26).

Esaminando il caso dei metalli puri, essi possono essere ossidati dal vapor d'acqua in accordo con la reazione generica $\text{Me} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MeO} + \text{H}_2$, le cui condizioni di equilibrio sono espresse in dettaglio nel diagramma di Ellingham Richardson. Andando a considerarli quali elementi leganti nel ferro, la situazione è più complessa in quanto ciascuno di essi, essendo presente in soluzione solida, possiede un'attività che non è più unitaria; lo stesso si applica ai loro ossidi, essendo ciascuno solo un componente in una miscela di ossidi.

Prendendo ad esempio il cromo disciolto nel ferro e reagente col vapore



la condizione di equilibrio diventa

$$\Delta G_0 = RT \ln \frac{a_{\text{Cr}}^2}{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$$

e dal punto di vista teorico il rapporto $a_{\text{Cr}}^2 / a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ (coefficiente correttivo) deve essere noto, affinché si possano posizionare i punti di equilibrio nel diagramma di Ellingham Richardson.

Nel caso dei componenti sinterizzati le comuni aggiunte di alliganti quali Cu, Ni, Mo sono caratterizzate da una bassa affinità verso l'ossigeno, perciò durante l'ossidazione in vapore si formeranno solo ossidi di ferro. Se però sono presenti Cr e/o Mn, le loro affinità verso l'ossigeno sono maggiori di quella del ferro, pertanto si ossideranno per primi e i loro ossidi si troveranno poi inclusi nello strato di Fe_3O_4 .

5. ATMOSFERE PER LA SINTERIZZAZIONE

La scelta di un'atmosfera di sinterizzazione è basata sulle esigenze tecniche del materiale da trattare ed è condizionata dal tipo di impianto disponibile.

Quando diversi tipi di atmosfera sono applicabili ad un dato materiale, un ulteriore criterio è il costo: in certi casi il costo oppure gli indici di costo compaiono nella letteratura ma, essendo fortemente dipendenti da situazioni locali (origine delle materie prime, e relativa reperibilità, politiche commerciali dei fornitori, costi operativi, ecc.), di solito non sono universalmente validi e gli utilizzatori devono fare i confronti in base alle proprie stime.

La composizione e le applicazioni delle atmosfere impiegate nella nostra pratica industriale sono dettagliatamente illustrate in numerose memorie e libri sul tema. La tab. 5 elenca composizione e caratteristiche di atmosfere comunemente usate, e non solo nella metallurgia delle polveri, mentre la tab. 6 indica in quali ambienti si effettuano i processi termici cui sono sottoposti i materiali più comuni.

Atmosfere controllate prodotte in particolari tipi di generatori sono state proposte da fornitori di gas per applicazioni industriali, con lo scopo di offrire una composizione garantita nel tempo; a titolo di esempio si può citare l'atmosfera ALNAT I prodotta facendo reagire ossigeno diluito in azoto con un idrocarburo: l'atmosfera contiene CO e H_2 quali gas attivi, con piccole e stabili percentuali di CO_2 ed H_2O .

Come discusso in precedenza, i criteri di scelta di un'atmosfera che sia adatta ad una specifica lega sono basati essenzialmente sulla termodinamica e sulla cinetica, ma la scelta non può prescindere da quello che effettivamente avviene nel forno: l'impianto e tutte le sue parti esposte ad alta temperatura devono essere adatte ad accogliere in modo corretto l'atmosfera prescelta.

Tab. 5. Composizione delle atmosfere di sinterizzazione e trattamento termico

ATMOSFERE	COMPOSIZIONE (%)								Conducibilità termica (aria = 1)
	N ₂	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	O ₂	DP °C	Altri	
1. Azoto (liquido, da serbatoio)	>99,9	-	-	-	-	<10	-65	-	1
2. Idrogeno (compresso, in bombole)	-	>99,9	-	-	-	-	-40	-	7
3. Idrogeno (da elettrolisi, purificato)	-	>99,9	-	-	-	-	-65	-	7
4. Azoto idrogeni	Rim.	2-8	-	-	-	-	-40	-	1,1-1,4
5. CH ₃ OH dissociato (+ Azoto)	- Rim.	65 12	32 6	* *	<1,5 <1,5	- -	* *	- -	1,7 1,7
6. Ammoniaca dissociata	25	75	-	-	-	-	-40	-	5,5
7. Gas esotermico (ricco)	69	14	11	5	<1	-	+20	-	1,6
8. Gas esotermico (purificato)	73,3	14,8	11,7	<0,02	-	-	-40	-	1,7
9. Gas endotermico (da C ₃ H ₈) (da metano)	44 40	31 40	23 20		<1,5 <1,5		-15/+10 -15/+10	-	3,3
10. Gas endotermico (aggiunte di idrocarburi e, event. ammoniaca)	Rim.	30	22	*	**	-	*	(NH ₃)	3,1
11. Argon (liquido, da serbatoio)	-	-	-	-	-	<10	-65	Ar>99,9	0,7
12. Elio (compresso, in bombole)	-	-	-	-	-	<10	-65	He>99,9	6
13. Vuoto, 10 ⁻² torr	Dipende dal degasaggio						<-60	-	Trascurabile
14. Vuoto, migliore di 10 ⁻⁵ torr	Dipende dal degasaggio						<-80	-	Trascurabile

* Secondo il richiesto potenziale di carbonio

** Carburazione o carbonitrurazione richiedono opportune aggiunte di gas attivi

Note:

- In generale il contenuto di impurezze nei gas dipende dal tipo di fonti reperibili a livello locale
- La conducibilità termica influisce negli scambi termici per convezione, specie nel raffreddamento
- Le atmosfere endotermiche ed esotermiche contengono sempre quantità variabili di CO₂, H₂O e idrocarburi

Tab. 6. Applicazioni delle atmosfere nella sinterizzazione e nel trattamento termico

MATERIALI	ATMOSFERE													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Leghe di alluminio	X		X	X									X	
ALNICO			X											
Ottone			X	X		X		X						
Bronzo, rame				X		X	X		X					
Metalli duri			X								X	X	X	
Acciai rapidi			X										X	
Molibdeno, cobalto, tungsteno		X		X		X					X	X	X	
Metalli reattivi (Ti, Nb, Ta, ecc.) Cermets												X	X	X
Leghe magnetiche dolci Fe, Fe-Ni, Fe-P, Fe-Co, Permalloy, Fe-Si		X		X										X
Acciai inossidabili		X		X		Δ							X	
- Acciai a basso C e legati a Ni, Cu, Mo, P				X		X	Δ	X	X	X				
- Acciai legati al Cr e Mn		Δ	X	Δ		Δ							X	
- Acciai legati a medio e alto C					X					X			X	

Legenda: X - Comunemente adottata

Δ - Richiede una cura particolare, o le proprietà dei pezzi ne sono in qualche modo influenzate

6. ATMOSFERE PER IL TRATTAMENTO TERMICO

Tutti i concetti esposti riguardo le atmosfere di sinterizzazione possono essere applicati ai trattamenti termici dei materiali già sinterizzati; con riferimento alla tabella 5, che descrive i principali tipi di atmosfera in uso, si hanno le seguenti osservazioni:

- l'interazione tra atmosfera e materiali metallici deve sempre tener conto dei relativi diagrammi di stato: la porosità interconnessa, quando presente e in funzione della sua entità, permette ai gas attivi di raggiungere l'interno dei pezzi originando strati di diffusione e/o precipitazione di composti che conferiscono loro proprietà utili, ma possono anche influire negativamente sul loro comportamento in esercizio
- le atmosfere indicate nella tabella 5 possono essere utilizzate anche per i trattamenti di ricottura dei singoli materiali in essa indicati
- nei trattamenti di carburazione e carbonitrurazione degli acciai a basso carbonio, anche legati, si impiegano atmosfere in cui gli agenti cementanti sono sotto forma di aggiunte di gas (p. es. metano, ammoniacca) ad un gas di per sé non particolarmente attivo (gas portante); nel trattamento di nitrurazione si usa ammoniacca e nell'ossidazione in vapore si usa vapor d'acqua
- nei trattamenti di cementazione a bassa pressione (sotto vuoto o in plasma) si usano gas attivi puri quali metano, propano, acetilene, eventualmente in presenza di gas inerti (azoto)
- tener presente che nei trattamenti a bassa temperatura le cinetiche di diffusione sono relativamente lente, e occorrono lunghi tempi di trattamento.

La trattazione delle principali interazioni dal punto di vista teorico sono state discusse nei capitoli precedenti. Riguardo la loro applicazione nella pratica industriale, il livello di competenza degli addetti, spesso empirica, non sempre è all'altezza di una conduzione con cognizione di causa dei cicli di trattamento nei propri impianti, e queste note hanno lo scopo di offrire un supporto alla soluzione dei problemi.

7. CONTROLLO DELLE ATMOSFERE

Forni di sinterizzazione

Dal punto di vista teorico sarebbe necessario adattare la composizione dell'atmosfera alle esigenze di ogni zona in cui si può suddividere il forno, al fine di promuovere le reazioni utili e bloccare o deprimere le altre, giacché alcuni metalli e leghe sono assai sensibili ai cambiamenti nell'atmosfera o alla presenza di impurezze.

La composizione delle atmosfere nel momento in cui raggiungono l'ambiente di lavoro è in genere controllata nella fase di generazione oppure alla sorgente; la preparazione delle miscele di gas richiede materie prime affidabili.

Durante la sinterizzazione nel forno si raggiunge un flusso di gas stazionario: se si esclude la contaminazione (perdite, flusso controcorrente nei forni a nastro, dovuto ad occasionali gradienti di pressione) in ogni zona tra i costituenti dell'atmosfera e i pezzi da sinterizzare c'è la tendenza a stabilire una sorta di equilibrio dinamico, in accordo col tipo di forno ed il profilo della temperatura del ciclo.

Nei forni di vecchio tipo in genere non c'è alcuna efficace separazione fra zone aventi diversa funzione durante lo svolgimento del ciclo. La miscela di gas è formata prima dell'ingresso nel forno e la sua composizione è ottimizzata per quanto possibile nei riguardi della fase più critica del processo: nella zona di lavoro non è prevista alcuna possibilità di controllarne le deviazioni. Oggi si pone maggiore attenzione a questo problema: i forni continui di recente progettazione adottano il concetto di avere una zona separata per ciascuna specifica fase del ciclo e possono prevedere anche il controllo in continuo dell'atmosfera nella zona critica, con possibilità di

correzione mediante dosaggio di opportune aggiunte. Ciò permette un'ottimizzazione delle combinazioni atmosfera-temperatura e rappresentano il passo necessario per controllare gli equilibri metallo-gas direttamente nel forno.

Qualunque sia il tipo di impianto, se qualcosa va storto occorre capire il motivo: si deve controllare la distribuzione della temperatura, p.es. con termocoppie da far camminare insieme coi pezzi, e si deve poter prelevare campioni di atmosfera in zone critiche e analizzarli con adeguati strumenti, determinando le pressioni parziali dei costituenti fondamentali: diventa pertanto possibile la correlazione col risultato della sinterizzazione.

Il campionamento è un'operazione piuttosto delicata: un'efficace disposizione dei punti di prelievo, allocati in prossimità dei pezzi, dovrebbe essere prevista in ogni forno di sinterizzazione, meglio se nella fase di progetto e costruzione.

Forni di trattamento termico

Si tratta per lo più di forni a camera in cui viene immesso un flusso continuo di gas attivo (o, specie nel caso delle ricotture, semplicemente protettivo) che è fatto ricircolare attraverso la carica, contribuendo anche ad uniformarne la temperatura, per convezione. Anche in questo caso la composizione nominale dell'atmosfera è fissata alla sorgente (serbatoi, bombole, generatori) e nel forno di solito è predisposto un ulteriore controllo in continuo al fine di garantire i risultati; tipico l'uso della sonda ad ossigeno per il controllo del potenziale di carbonio dell'atmosfera.

Occorre rilevare che composizione e purezza dei gas all'origine costituiscono comunque un problema: p. es. il metano di condotta contiene in realtà una percentuale non trascurabile di una miscela di altri gas, di composizione variabile secondo la provenienza, in cui sono presenti altri idrocarburi e impurezze varie.

Analisi dei gas

Il sistema di campionamento deve includere una pompa per il prelievo dei gas dai forni e il loro invio agli strumenti nonché la disponibilità di gas inerte per il lavaggio delle tubazioni di collegamento. I campioni di atmosfera devono essere raffreddati rapidamente dopo aver lasciato la zona da controllare in modo da bloccare ogni ulteriore reazione tra i costituenti; è consigliabile avere una velocità di flusso di almeno 80 m/min e usare acciai inossidabili ferritici per i tubi, dato che p. es. il nickel catalizzerebbe la reazione $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$. Se l'analisi è da effettuare con uno strumento che non è collegato direttamente col forno, i campioni di gas si possono trasferire con appositi palloncini elastomerici.

La maggior parte degli strumenti oggi in uso danno risposte in tempo reale. Tra loro sono largamente adottati gli analizzatori all'infrarosso: hanno un'eccellente sensibilità, sono molto affidabili e si possono impiegare per controllare tutti i costituenti che assorbono nell'infrarosso, cioè CO, CO₂, CH₄, H₂O.

I gas inerti e, O₂, H₂ richiedono altri tipi di strumenti, quali p. es. analizzatori magnetici per l'ossigeno o gas cromatografi. Non dimenticare strumenti tipo l'ORSAT, vecchi, lenti, ma ancora validi

Il contenuto di acqua può essere periodicamente controllato con misuratori di punto di rugiada: igrometri tipici sono quelli basati sullo specchio raffreddato.

Il vuoto è controllabile mediante i classici sensori della pressione totale cioè del tipo PIRANI e PENNING; l'analisi dell'atmosfera residua si può fare occasionalmente, con lo spettrometro di massa.

Tutti gli strumenti richiedono una taratura periodica, come d'altronde specificato nelle istruzioni d'uso.

Il potenziale di carbonio di una atmosfera può essere rilevato direttamente collocando in forno insieme con la carica sottili laminette di acciaio dolce nel caso della carburazione oppure di

acciaio ad alto carbonio se si sospetta una decarburazione; la successiva determinazione del C% fornisce l'informazione cercata.

Le perdite nei forni sia per quanto riguarda ingresso di aria, sia presenza di acqua proveniente dai sistemi di raffreddamento si possono rilevare, con distinzione tra aria ed acqua, inserendo insieme nel forno laminette di ferro e di rame puro: Cu si ossida solo in aria ma non in acqua, mentre il ferro si ossida in entrambi!

Le perdite nei forni a vuoto si possono rilevare con i cercafughe ad alogeni oppure ad elio.

8. PROBLEMI DI SICUREZZA E AMBIENTALI

L'impiego delle atmosfere controllate comporta alcuni pericoli, che devono essere accuratamente considerati dal punto di vista della sicurezza: i costituenti dei gas o le materie prime possono essere tossiche o per lo meno asfissianti, mentre la presenza di composti combustibili determina un pericolo d'incendio o di esplosione quando questi venissero a contatto con l'aria.

Il personale deve essere conscio dei rischi insiti nel loro uso e ogni impianto deve riportare chiare istruzioni di conduzione, meglio se affisse a bordo, vicino al pannello di distribuzione dei gas, in modo da poter agire sui dispositivi di blocco o fronteggiare correttamente eventi inattesi, come sospensione dell'energia o mancanza di gas. E anche opportuno disporre di strumenti in grado di rilevare la presenza nell'ambiente di gas pericolosi.

I forni che operano con gas a rischio devono essere equipaggiati con un sistema di lavaggio che in caso di pericolo si attivi, per quanto possibile automaticamente, in modo da riportare l'impianto in condizioni di sicurezza rimpiazzando l'atmosfera in esso presente con un gas inerte.

Tossicità

Materie prime quali metanolo e ammoniaca o costituenti dell'atmosfera, quali monossido di carbonio e in una certa misura anche anidride carbonica, sono dannosi.

Il più pericoloso è il CO, poiché è senza odore: un'esposizione di meno di un'ora a una concentrazione di 4000 ppm è fatale. La presenza di ammoniaca al contrario può essere avvertita quando ce n'è circa 20 ppm nell'ambiente e perciò è possibile accorgersi del pericolo. La tab. 7 mostra i valori limite di soglia (TLV): un'esposizione a concentrazioni maggiori o per tempi più lunghi può causare al personale seri problemi di avvelenamento.

Tab. 7. Proprietà dei costituenti delle atmosfere

PROPRIETA'	GAS							
	N ₂ , Ar, He	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₃ H ₈	NH ₃	CH ₃ OH
Tossicità								
- TLV (ppm)	-	-	100	-	-	-	35	250
- Possibilità di asfissia	SI	SI	-	SI	SI	SI	-	-
Infiammabilità								
- Campo di esplosività: % in aria	-	4-75	12,5-74	-	5-15	2,1-9,5	15-28	7,3-36
- Temp. di accensione °C	-	574	609	-	632	481	600	464

I gas per la maggior parte non sono tossici ma semplicemente asfissianti, poiché riducono la concentrazione dell'ossigeno nell'ambiente: tra loro ci sono i gas inerti, H₂, e gli idrocarburi (CH₄, C₃H₈, ecc.).

Infiammabilità

Le miscele di gas combustibili con l'aria bruciano una volta innescate e la reazione con l'ossigeno continua finché la concentrazione di uno dei reagenti non scende al di sotto del valore di soglia: un'atmosfera si considera infiammabile in aria quando contiene più del 4% di gas combustibili.

Per questa ragione è necessario assicurare l'innescò non appena il gas viene a contatto con l'aria, cioè prima della formazione di una miscela che potrebbe esplodere o per lo meno propagare la combustione ad alta velocità.

Pertanto le camere dei forni mantenute a bassa temperatura devono essere adeguatamente lavate con un gas inerte o evacuate prima di immettere un gas infiammabile, oppure la temperatura nel punto di immissione deve superare 750°C: in quest'ultimo caso l'accensione è assicurata e ci sarà solo una tranquilla reazione (fiamma) all'interfaccia aria-gas.

La tab. 7 fornisce la temperatura di accensione in aria dei gas più comuni ed i limiti di concentrazione per avere una miscela infiammabile.

Esplosione

Quando si miscelano un gas infiammabile e l'aria ad una temperatura inferiore a quella di accensione e le rispettive proporzioni cadono in un certo intervallo si creano le condizioni per cui può verificarsi un'esplosione: se in qualche parte dell'ambiente appare una fiamma o una scintilla la reazione parte immediatamente e procede a elevatissima velocità (diverse centinaia di m/sec) generando un'onda d'urto; c'è un aumento del numero di molecole e uno sviluppo adiabatico di calore. Risultato: improvviso e considerevole aumento della pressione (deflagrazione o detonazione), i cui effetti dipendono dai rapporti ossigeno/gas combustibili e reagenti attivi/quantità totale di gas, nonché dall'omogeneità della miscela.

Lavaggio delle camere dei forni

Due sono le situazioni che richiedono il lavaggio dei forni con gas inerte, di solito azoto: questo succede quando la temperatura è al di sotto di 750°C e occorre immettere un'atmosfera infiammabile per iniziare il trattamento, oppure alla fine di quest'ultimo, quando il gas infiammabile deve essere rimpiazzato dall'aria.

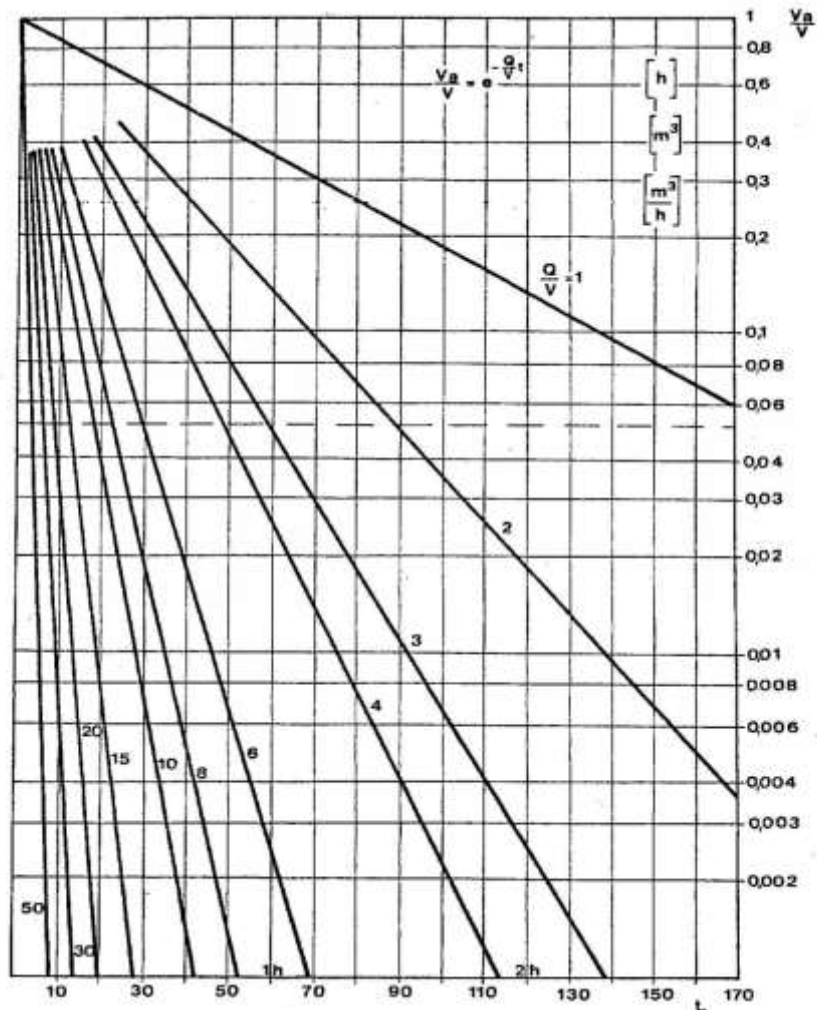
Dal punto di vista teorico l'atmosfera, o rispettivamente l'aria, possono essere immesse quando il gas di lavaggio ha ridotto il gas residuo al di sotto del 4%. Montevicchi ha suggerito che se la camera utile del forno ha un volume V (m³) e l'impianto è lavato con un flusso costante Q (m³/h) per un dato tempo t(h) e si forma una miscela omogenea tra il gas di lavaggio ed il gas originale, si può conoscere la quantità di gas residuo V_a dopo un dato tempo t mediante la formula

$$\frac{V_a}{V} = e^{-\frac{Q}{V}t}$$

Il diagramma della fig. 10 fornisce il contenuto di gas residuo V_a/V in funzione di differenti rapporti Q/V e del tempo, cioè la durata di lavaggio richiesta per raggiungere la condizione di sicurezza: la linea tratteggiata orizzontale rappresenta il limite di ~4%.

Per quanto concerne il valore V_a finale ogni forno, tenuto conto delle caratteristiche costruttive, deve essere lavato adottando opportuni coefficienti di sicurezza.

Fig. 10.
Valutazione della
durata del lavaggio



9. BIBLIOGRAFIA

1. E. PORCHIA, E. MOSCA, Termodinamica delle atmosfere controllate. Metallurgia Italiana n° 5, 1974, 309
2. E. PORCHIA, Potenziale di carbonio di atmosfere controllate per il trattamento termico degli acciai, AIM, V Convegno Nazionale Trattamenti Termici, Milano, 1971.
3. J.D. FAST - Interaction of metals and gases, Philips Technical Library, 1965
4. I. BARIN, O. KNACKE - Thermo chemical Properties of Inorganic Substances, Springer Verlag, Dusseldorf, 1973
5. O. KUBASCHEWSKY, C:B. ALCOCK, P.J. SPENCER - Materials Thermochemistry, Pergamon Press, 1993
6. L.H. FAIRBANK, L.G.W. PALETHORPE - Controlled atmospheres, I.S.I, Special Report, 1965
7. E. MOSCA, R. ZOCCHI, Trattamenti termici sotto vuoto, AIM-18° Convegno Nazionale, Verona, 1978.
8. ASM - Materials Handbook 10th Ed., Vol. 4 - Chapter on Furnace Atmospheres, Materials Park, Ohio, 1991.
9. I. MONTEVECCHI, Metallurgia Italiana, n° 10, 1966, 358-360.
10. P. BEISS, Thermodynamics of protective atmosphere control, PM²TEC'96, Washington, June 1996
11. NEUMANN, PEARSON, Härterei Technische Mitteilungen, 23, n°4, 1968, 296-31
12. J. SLYCKE, L. SPROGE, On the kinetics of gaseous nitrocarburizing, Surf. Eng. Vol 5, n° 2, 1989, 125
13. G.F. BOCCHINI, Steam treatment of ferrous P/M parts - A state of the art, Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, Vol 4, 1992, 77

APPENDICE

Scopo di queste note è quello di rinfrescare alcuni concetti base della termodinamica, in modo da interpretare correttamente il significato dei termini, quali p. es. attività e potenziale di carbonio, e la loro relazione con la composizione delle leghe.

1. Reazioni chimiche ed energia libera

In condizioni prestabilite l'interazione tra metalli e gas evolve fino al raggiungimento di uno stato finale (stato di equilibrio): la termodinamica spiega come questo avvenga. La termodinamica si basa su due leggi principali; la prima afferma che in un sistema isolato l'energia è costante (legge di conservazione dell'energia), e la seconda stabilisce che in un sistema isolato l'entropia tende ad un valore massimo.

Se il sistema non è isolato è possibile introdurre una quantità di calore dQ ed esercitare su di esso un lavoro dW ; in accordo con la prima legge entrambe queste quantità cambieranno (aumenteranno) l'energia interna dU del sistema:

$$dU = dQ + dW \quad 1$$

U dipende solo dallo stato del sistema (temperatura, pressione, volume, composizione, ecc.) e non dalla sua storia precedente: per questa ragione essa rappresenta una grandezza termodinamica. Calore e lavoro non sono grandezze termodinamiche, poiché dipendono dalla trasformazione avvenuta nel sistema; dQ e dW sono grandezze infinitesimali, ma non differenziali esatti di grandezze termodinamiche, mentre la loro somma lo è.

Se nel sistema avviene una trasformazione reversibile, per esempio una espansione, (in accordo con la convenzione che il lavoro compiuto dal sistema è da considerarsi negativo), dW può essere indicato come il prodotto di una grandezza intensiva per il differenziale di una grandezza termodinamica estensiva del sistema:

$$dW = -pdV$$

dove p = pressione del sistema, grandezza indipendente dalla sua entità, cioè intensiva

dV = volume del sistema, grandezza proporzionale alla sua entità, cioè estensiva

Allo stesso modo dQ può essere indicato come:

$$dQ = TdS \quad 2$$

dove T = temperatura del sistema (grandezza intensiva)

dS = entropia (grandezza estensiva)

La relazione $dS = dQ_{rev}/T$ è la definizione di entropia. Se la trasformazione non è reversibile:

$$TdS > dQ$$

La relazione

$$dS \geq dQ/T \quad 3$$

rappresenta la seconda legge della termodinamica.

Nel caso di sistemi isolati

$dQ = dW = dU = 0$ e, in accordo con 3, anche $dS = 0$.

Le trasformazioni che avvengono in un sistema isolato sono quelle che non comportano una diminuzione di entropia!

L'entropia perciò è una grandezza-indice dei sistemi isolati. Le trasformazioni spontanee (irreversibili) sono quelle che fanno aumentare l'entropia.

Prendendo ora in esame sistemi che non sono isolati, possiamo chiederci quali siano le trasformazioni che avvengono spontaneamente. In questo caso la tendenza verso stati di maggiore entropia si oppone quella verso stati di minore energia. Perciò né l'entropia né l'energia possono caratterizzare da sole il sistema.

Tuttavia in certi casi è possibile trovare grandezze termodinamiche atte a caratterizzare particolari tipi di trasformazione.

In base alle 1 e 3

$$dU - TdS \leq dW \quad 4$$

Se la trasformazione è isotermica

$$d(U - TS)_T \leq dW$$

Se anche il volume è mantenuto costante, $dW = 0$, in una trasformazione irreversibile la relazione di cui sopra diventa

$$d(U - TS)_{T,V} \leq 0$$

La grandezza termodinamica di stato

$$F = U - TS$$

è detta energia libera di Helmholtz, o energia libera a volume costante.

Le trasformazioni spontanee nei sistemi a temperatura e volume costanti sono quelle che comportano una diminuzione di F , cioè $dF < 0$.

Se il sistema compie un lavoro $dW = -pdV$, la relazione 4 diventa

$$dU + pdV - TdS \leq 0$$

e se la trasformazione avviene a temperatura e pressione costanti

$$d(U + pV - TS)_{t,p} \leq 0, \quad 5$$

la grandezza

$$G = U + pV - TS = H - TS$$

è detta energia libera di Gibbs, e anche energia libera a pressione costante o potenziale termodinamico.

La funzione termodinamica $H = U + pV$ è detta entalpia, e pertanto G è anche detta entalpia libera.

Le trasformazioni spontanee nei sistemi a temperatura e pressione costanti sono quelle che comportano una diminuzione di G , cioè $dG < 0$.

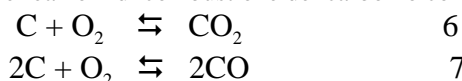
Come risulta dalla 5, una diminuzione di G può essere ascritta ad una diminuzione di entalpia o ad un aumento di entropia, e queste due tendenze sono di solito contrastanti, cioè uno stato di minore energia è anche uno stato di maggiore ordine e perciò di minore entropia. Quale delle due tendenze prevalga nel determinare il senso di una trasformazione, dipende dall'entità della variazione di H ed S e dalla temperatura T del sistema; più alta è la temperatura e maggiore è il peso del termine TdS . In generale, a bassa temperatura prevale la tendenza verso stati a minore energia ed elevato ordine, mentre ad alta temperatura predomina la tendenza verso stati ad alta entropia (disordine) che sono di solito anche stati ad alta energia.

Le reazioni chimiche che saranno prese in esame avvengono in genere a temperatura e pressione costanti, per cui G è la grandezza da considerare. Una reazione chimica avviene spontaneamente se è negativa la variazione $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. In questa ultima relazione, la variazione di ΔS rappresenta l'aumento di entropia legato alla reazione, mentre la variazione di entalpia (ΔH) è il calore di reazione; infatti, dalla prima legge in una trasformazione, anche irreversibile, a pressione costante $Q_{irr} = \Delta U + p\Delta V = \Delta H$ è la quantità di calore assorbita dal sistema. Poiché si considera positivo il calore ceduto al sistema, in una reazione esotermica ΔH è negativo.

Una reazione chimica ha tanto maggiore tendenza ad avvenire quanto più negativa è l'associata variazione di G cioè quanto più negativo è ΔH (quanto più esotermica è la reazione) e più positivo è ΔS . La variazione di G ($-\Delta G$) di solito è detta *affinità* della reazione.

La variazione di entropia è scarsa se non intervengono fasi gassose o quando il numero delle moli formate non differisce da quello delle specie reagenti; in questi casi il calore di reazione è una misura della tendenza della reazione; sono spontanee le reazioni esotermiche. Al contrario si ha un considerevole aumento di entropia quando aumenta il numero delle moli; ad alta temperatura ciò può invertire la tendenza delle reazioni, poiché il termine TdS prevale su ΔH .

Per esempio, considerando le tipiche reazioni di combustione del carbonio con ossigeno:



il calore di reazione della 6 è molto maggiore di quello della 7. Invece l'aumento di entropia della 7 è di gran lunga maggiore di quello della 6, poiché raddoppia il numero delle moli di gas.

Pertanto a temperatura relativamente bassa prevale l'effetto dell'entalpia e la combustione del carbonio origina principalmente CO_2 , mentre ad alta temperatura si forma prevalentemente CO : ΔS è positivo e la reazione si sposta verso destra all'aumento della temperatura. Al contrario, considerando l'ossidazione dei metalli ad ossidi, le moli di O_2 /gas scompaiono, e ΔS è negativo, perciò la tendenza all'ossidazione diminuisce con l'aumentare della temperatura.

Combinando questi due fatti, dal punto di vista metallurgico viene fuori una importantissima conclusione: deve certamente esserci una temperatura al di sopra della quale l'affinità del carbonio verso l'ossigeno supera quella di qualsiasi altro metallo: il carbonio è in grado di ridurre qualsiasi ossido metallico purché sia raggiunta una temperatura sufficientemente elevata.

2. Potenziali chimici ed equilibri. Energia libera Standard

In una data reazione la variazione delle grandezze termodinamiche di stato estensive $\Delta V, \Delta U, \Delta S, \Delta H, \Delta F, \Delta G$ può essere con le relative quantità molari (cioè riferite ad una mole di una data sostanza) v, u, s, h, f, g .

Prendendo ad esempio la reazione $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$:

$$\Delta H = ch_C + dh_D - ah_A - bh_B$$

In generale:

$$H = \sum_i^{\nu} h_i \quad 8$$

dove h_i è l'entalpia molare del componente i e ν è il numero delle moli che prendono parte alla reazione (positiva per i prodotti della reazione e negativa per i reagenti).

Se l'ambiente in cui avviene la reazione è una soluzione, è necessario usare per le sostanze che prendono parte alla reazione le quantità molari parziali, definite come la variazione delle quantità relative all'intera soluzione quando sia aggiunta una mole del componente, senza un cambiamento di composizione significativo, e mantenendo costante la sua temperatura e pressione.

Per esempio l'entalpia molare parziale della sostanza i in una soluzione è

$$\bar{h}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_1, n_2, \dots}$$

dove n è il numero di moli nella soluzione. Analogamente ad 8, per le reazioni che avvengono nella soluzione è possibile scrivere

$$\Delta H = \sum \nu_i \bar{h}_i$$

Di solito l'entalpia libera molare non è indicata col simbolo g ma col simbolo μ , ed è detto **potenziale chimico**, come suggerito da Gibbs

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_1, n_2, \dots}$$

$$G = \sum \nu_i \mu_i$$

Se si considera la condizione di equilibrio chimico per un data sistema, si capisce la ragione per la denominazione: poiché solo le reazioni per cui $\Delta G < 0$ possono avvenire spontaneamente, le reazioni aventi $\Delta G > 0$ tendono a procedere nella direzione opposta. Se uno spostamento del sistema in reazione comporta un aumento di G (cioè G ha raggiunto un minimo) la reazione non può più procedere: il sistema ha raggiunto la condizione di equilibrio. Ciò è espresso da:

$$\Delta G = 0, \quad \text{cioè} \quad \sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

Supponendo per es. di mettere in contatto una fase A contenente un componente i in soluzione con un'altra fase B in cui è presente lo stesso componente, ma ha un diverso potenziale: ci sarà uno scambio di i tra le due fasi $i(A)$ e $i(B)$ finché i potenziali non diventano uguali

$$\mu_i^A = \mu_i^B$$

Nel caso di sostanze pure il potenziale chimico è l'entalpia libera molare e può essere espresso mediante le quantità molari:

$$\mu = u - Ts + pv$$

e la sua variazione infinitesima (e quindi reversibile) è:

$$d\mu = du - Tds - sdT + pdv + vdp$$

In condizioni di equilibrio e tenendo conto della prima e seconda legge (relazioni 1 e 2)

$$du = Tds - pdv,$$

perciò

$$d\mu = -sdT + vdp$$

Se la temperatura rimane costante, $d\mu = vdp$ e, avendo scelto 1 atmosfera quale pressione unitaria, integrando:

$$\mu = \mu^\circ + \int_{p=1}^p v dp$$

dove μ° è il potenziale chimico della sostanza pura alla temperatura prescelta e alla pressione unitaria.

Nel caso di sostanze liquide o solide il volume molare v di solito è molto piccolo e la sua variazione può essere trascurata in corrispondenza di variazioni di pressione di poche atmosfere; pertanto il potenziale chimico è praticamente indipendente dalla pressione:

$$\mu = \mu^\circ$$

Per i gas perfetti $v = RT/p$, pertanto:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln p$$

La stessa relazione può essere scritta per il potenziale chimico di uno specifico gas in una miscela di gas perfetti se si usa per p la sua pressione parziale:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i \quad 9$$

considerando che non ci sono interazioni tra le molecole, e quindi ogni componente si comporta come se occupasse da solo tutto lo spazio disponibile.

Nel nostro caso (pressione prossima ad 1 atmosfera e temperatura parecchio al di sopra del punto di ebollizione) i gas si possono considerare praticamente perfetti.

Quando è stabilito l'equilibrio tra una sostanza disciolta e il vapore, il potenziale chimico di ciascun componente nella soluzione e nel vapore saranno uguali:

$$\mu_i^{sol} = \mu_i^{vap}$$

e considerando il vapore come gas perfetto, in accordo con 9, la relazione diventa:

$$\mu_i^{sol} = \mu_i^{vap}(1atm) + RT \ln p_i$$

dove p_i è la pressione parziale i , cioè la pressione di vapore di i nella soluzione.

Nel caso di soluzioni ideali la pressione di vapore di i è data da:

$$p_i = x_i p_i^\circ$$

dove x_i è la frazione molare di i e p_i° la sua pressione di vapore allo stato puro.

Sostituendo in 9:

$$\mu_i^{sol} = \mu_i^{vap}(1atm) + RT \ln p_i^\circ + RT \ln x_i$$

Ma $\mu_i^{vap}(1atm) + RT \ln p_i^\circ$ è il potenziale chimico del vapore saturo sopra i puro, che a sua volta è uguale al potenziale chimico di i puro allo stato condensato ed è indicato con μ_i° . Pertanto:

$$\mu_i^{sol} = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \quad 10$$

Se la soluzione non è ideale, il rapporto p_i / p_i° non è più uguale alla frazione molare x_i e di solito è definito come **attività** a_i di i nella soluzione $p_i = a_i p_i^\circ$, e la 10 diventa:

$$\mu_i^{sol} = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad 11$$

La relazione 11 rappresenta il modo più generale per esprimere il potenziale chimico: nel caso di una soluzione ideale $a_i = x_i$, mentre per un gas perfetto coincide con p_i e, quando si tratta di solidi o liquidi puri, l'attività è costante ed uguale a 1.

Ad una data temperatura lo stato di solidi o liquidi puri e di gas perfetti alla pressione di 1 atmosfera è definito come "stato standard". Perciò per una sostanza nello stato standard l'attività $a_i = 1$ e il potenziale chimico μ_i° .

Considerando la condizione di equilibrio ($\Delta G = 0$, o $\sum v_j \mu_j = 0$) e ricordando la definizione generale di potenziale chimico 11 si ottiene:

$$\Delta G = \sum v_i \mu_i^\circ + \sum v_j RT \ln a_j = 0$$

In una reazione il primo termine rappresenta la variazione di energia libera applicabile a tutte le sostanze che vi partecipano nel loro stato standard; esso è indicato come ΔG° e rappresenta l'energia libera della reazione ($\sum v_i \mu_i^\circ = \Delta G^\circ$), mentre $-\Delta G^\circ$ è l'affinità standard della reazione..

Il secondo termine è la variazione di energia libera per le sostanze in soluzione ed I gas.

Nella condizione di equilibrio abbiamo:

$$\Delta G^\circ = -\sum RT \ln a_j^{v_j} = -RT \ln \prod a_j^{v_j} \quad 12$$

Dato che i potenziali chimici nello stato standard sono funzione della sola temperature, anche ΔG° è funzione solo della temperature e, tenendo presente la 12, lo stesso avviene col prodotto $\prod a_j^{v_j}$. Questo prodotto è detto costante di equilibrio (o costante di reazione) K_p , ed ovviamente ha un valore costante ad una data temperatura

$$K_p = \prod a_j^{v_j} \quad 13$$

L'espressione 13 è nota come **legge dell'azione di massa**: all'equilibrio il rapporto tra il prodotto delle attività dei prodotti della reazione e il prodotto delle attività dei reagenti è costante ($v_j =$ coefficienti nell'equazione della reazione) e l'espressione 12 diventa:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad 14$$

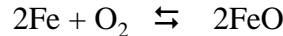
L'espressione 14 mostra che ΔG° è una indicazione della tendenza di una reazione a procedere in una certa direzione: tanto più negativo è ΔG° e tanto maggiore è il valore di K_p , cioè la quantità di prodotti di reazione che si possono

formare prima che sia raggiunto l'equilibrio. Se ΔG° ha un piccolo valore negativo o è positivo, la reazione può ancora ugualmente procedere e formare prodotti di reazione, purché essi siano continuamente asportati dall'ambiente di lavoro, in modo da mantenere basso il valore del denominatore di K_p .

3. Applicazione dei concetti di equilibrio

Esempio 1

Si consideri la reazione del ferro con l'ossigeno (questi concetti si applicano a tutte le reazioni di ossidazione dei metalli)



$a_{\text{Fe}}, a_{\text{FeO}} = \text{const} = 1$ (sostanze solide pure)

$a_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2}$ (pressione parziale dell'ossigeno nell'ambiente)

All'equilibrio

$$K_p = \frac{1}{p_{\text{O}_2}}; \quad \Delta G^\circ = RT \ln p_{\text{O}_2}$$

pertanto ad ogni temperatura c'è una specifica pressione parziale di ossigeno che permette la coesistenza del ferro col suo ossido. A pressioni più basse si ha dissociazione (riduzione) dell'ossido e, se la pressione è più alta, c'è ossidazione del metallo.

Esempio 2

Si consideri l'ossidazione del ferro con la CO_2



$a_{\text{Fe}}, a_{\text{FeO}} = \text{const} = 1$ (sostanze solide pure)

$a_{\text{CO}} = p_{\text{CO}}; \quad a_{\text{CO}_2} = p_{\text{CO}_2}$

All'equilibrio

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}; \quad \Delta G^\circ = RT \ln \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$$

Ad ogni temperatura c'è uno specifico rapporto tra le pressioni parziali di CO and CO_2 in una miscela di gas che genera l'equilibrio tra il ferro ed il suo ossido.

Questo equilibrio non è influenzato dalla pressione totale p della miscela attiva $\text{CO} + \text{CO}_2$ poiché la reazione procede senza variazione di volume. Infatti, avendo indicato con $p(\text{CO})$ e, rispettivamente, con $p(\text{CO}_2)$ le frazioni volumetriche .

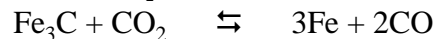
$$p_{\text{CO}} = p(\text{CO}); \quad p_{\text{CO}_2} = p(\text{CO}_2)$$

$$K_p = \frac{p(\text{CO})}{p(\text{CO}_2)} = \frac{(\text{CO})}{(\text{CO}_2)}$$

l'ultimo rapporto non dipende dalla pressione totale della miscela $\text{CO} + \text{CO}_2$.

Esempio 3

Si consideri la decarburazione del ferro con la CO_2 .



$a_{\text{Fe}}, a_{\text{Fe}_3\text{C}} = \text{const} = 1$ (sostanze solide pure)

$a_{\text{CO}} = p_{\text{CO}}; \quad a_{\text{CO}_2} = p_{\text{CO}_2}$

All'equilibrio:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}; \quad \Delta G^\circ = RT \ln \frac{p_{\text{CO}_2}}{(p_{\text{CO}})^2}$$

Assumendo $p = p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2}$, e prendendo ancora le frazioni volumetriche $p_{\text{CO}} = p(\text{CO}); \quad p_{\text{CO}_2} = p(\text{CO}_2)$

La condizione di equilibrio si può scrivere

$$K_p = p \frac{(\text{CO})^2}{(\text{CO}_2)}$$

Dato che la reazione procede con una variazione di volume, l'equilibrio è influenzato dalla pressione totale p della miscela, cioè a parità di temperatura, al crescere della pressione totale diminuisce il rapporto $(CO)^2 / (CO_2)$ all'equilibrio: la reazione si sposta verso sinistra e la miscela diventa sempre più carburante. Perciò il potere ossidante di una miscela CO / CO_2 dipende solo dalla temperatura e non dal grado di diluizione, mentre il potere carburante dipende sia dalla temperatura sia dal grado di diluizione della miscela nell'ambiente: esso cresce con l'aumento di p , a parità di rapporto $(p_{CO}) / (p_{CO_2})$.

4. Dipendenza dell'energia libera standard dalla temperatura

La condizione di equilibrio finora è stata discussa considerando cosa avviene ad una reazione che procede ad una temperatura prestabilita. Dal punto di vista pratico è ovviamente importante definire lo spostamento dell'equilibrio quando il sistema sia soggetto a variazioni di temperatura.

L'energia libera di una reazione che procede ad una temperatura assoluta T può essere scritta:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T \quad 15$$

ΔH_T e ΔS_T si possono calcolare a partire da valori tabulati (di solito riferiti a 298°K, o 25°C) se si conoscono i calori specifici C_p delle sostanze reagenti in funzione della temperatura, usando le relazioni seguenti:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

e la 15 diventa

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

Gli ultimi due termini sono praticamente uguali (ΔC_p di solito è piccolo), pertanto

$$\Delta G_T \cong \Delta H_{298} - T\Delta S_{298}$$

Queste condizioni di equilibrio in funzione della temperatura possono con accettabile approssimazione essere rappresentate con linee rette (o meglio con spezzate, se ci sono variazioni di stato) la cui pendenza è data dalla variazione di entropia che avviene durante la reazione. Il diagramma di Ellingham-Richardson che fornisce $\Delta G^\circ = f(T)$ per gli ossidi è basato su queste considerazioni, e così pure diagrammi analoghi, reperibili nella letteratura, che riguardano nitrucci, carburi, solfuri.

In letteratura (vedi [5]) i valori numerici di ΔG° sono tabulati con migliore approssimazione e in accordo con specifici campi di validità per quanto riguarda la temperatura assoluta. Nella pratica essi sono usati per tracciare diagrammi riportanti le condizioni di equilibrio tra metalli e specifiche miscele di gas in funzione della temperatura, quali ad esempio quelli riportati nelle figure 6, 7 ed 8, oppure inclusi in [2] o [10].

Le interazioni tra metalli ed ossigeno sono approfondite in [1].

E' vietato l'utilizzo e la diffusione, anche parziale, non autorizzati espressamente dall'autore.