

EQUILIBRI TERMODINAMICI DELLE ATMOSFERE CEMENTANTI

ELIO GIANOTTI TRATTAMENTI TERMICI FERIOLI E GIANOTTI SpA Torino

INDICE

<i>%C di saturazione in funzione della temperatura - Calcolo</i>	<i>13</i>
<i>Adiabatica - Trasformazione</i>	<i>2</i>
<i>Arrhenius - Legge</i>	<i>14</i>
<i>Automazione completa del ciclo di cementazione.....</i>	<i>35</i>
<i>Barin e Knacke.....</i>	<i>32</i>
<i>Barin e Knacke - Tabelle</i>	<i>44</i>
<i>Carbonio di saturazione dell'austenite negli acciai legati</i>	<i>34</i>
<i>Coefficiente di attività a</i>	<i>10</i>
<i>Coefficiente di diffusione D.....</i>	<i>19</i>
<i>Coefficiente U.....</i>	<i>27</i>
<i>E_{int.} Energia interna.....</i>	<i>2</i>
<i>Entalpia standard H₀ - tabella</i>	<i>39</i>
<i>Entropia molare standard S₀ - tabella.....</i>	<i>39</i>
<i>Fick - I legge.....</i>	<i>22</i>
<i>Fick - II legge.....</i>	<i>22</i>
<i>Formule utili per i calcoli nel processo di cementazione</i>	<i>67</i>
<i>G Energia libera.....</i>	<i>3</i>
<i>G₀ Energia libera standard</i>	<i>3</i>
<i>G₀ tabella valori.....</i>	<i>40</i>
<i>Gunnarson - Formula.....</i>	<i>34</i>
<i>H Entalpia</i>	<i>2</i>
<i>H₀ Entalpia standard.....</i>	<i>2</i>
<i>Harris.....</i>	<i>31</i>
<i>Harris - Profondità di cementazione</i>	<i>15</i>
<i>I Principio della termodinamica.....</i>	<i>2</i>
<i>II Principio della termodinamica</i>	<i>2</i>
<i>K costante di equilibrio delle reazioni chimiche</i>	<i>4</i>
<i>K in funzione della sola temperatura - Calcolo</i>	<i>7</i>
<i>Kirkoff - Equazione.....</i>	<i>4</i>
<i>Potenziale di C - Calcolo.....</i>	<i>9</i>
<i>Reazioni preferenziali in funzione di ΔG e di K.....</i>	<i>7</i>
<i>S Entropia.....</i>	<i>2</i>
<i>S₀ Entropia molare standard</i>	<i>2</i>
<i>Variazione del coefficiente D con la temperatura</i>	<i>20</i>
<i>Variazione del coefficiente D con la variazione del tenore di C</i>	<i>21</i>
<i>Velocità di cementazione.....</i>	<i>27</i>
<i>Velocità di penetrazione del C e velocità di arricchimento in peso di C dell'acciaio.....</i>	<i>18</i>

TERMOCHIMICA dei GAS - DEFINIZIONI

H Entalpia: è il calore che sviluppa (-) o assorbe (+) una reazione a pressione costante. Si ricava mettendo a reagire gli “elementi” che vengono considerati con entalpia 0 (zero).

H₀ Entalpia standard: di formazione: è calcolata a 25°C (298K) e 1 atm (p. cost).

1) Es: $\text{Ni(s)} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{NiSO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) - 15.300 \text{ cal.}(\Delta H^\circ)$ a 25°C e 1 atm
(vedi tab.1 all. a fondo libro)

E_{int}. Energia interna: è l’entalpia H misurata in calorie Q, più il lavoro W sviluppato (-) o assorbito (+) da una reazione espresso in $p\delta v$ se avviene a pressione costante o $v\delta p$ se avviene a volume costante
$$E_{\text{int}} = H + p\delta v = Q + W$$

Vedi reazione 1): $E_{\text{int}} = -15300 - 1.987 \text{ cal} \times 298 \text{ K} = -15890 \text{ cal}$ (E_{int} a vol. cost.)

Infatti $E_{\text{int}} = (H+W)$; in pratica = H - lavoro svolto da una grammomolecola di H₂ a 298 K.

Siccome $p \cdot v = nRT$ allora R, espresso in cal / moli·K, diventa = 1.987 cal/nK dove n è il n° di moli.
(ricordare che per i gas perfetti $p \cdot v = RT$ da cui $R = p \cdot v / T = 1.987 \text{ cal}$ oppure 8.314 Joule).

I Principio della termodinamica.

In un sistema isolato la somma del calore e del lavoro è una costante, oppure il calore si trasforma in lavoro e viceversa secondo un rapporto costante per cui:

$$E_{\text{int}} = Q + W = \text{costante}$$

Trasformazione adiabatica: in un gas si varia il volume e di conseguenza la pressione senza permettere scambio di calore con l’esterno, per cui la sua temperatura cambia (+ se aumenta la pressione; – se diminuisce)

S Entropia: è la quantità di calore assorbita da una sostanza per arrivare da 0 K (= entropia 0) alla temperatura considerata divisa per la temperatura in K, per cui

$$S = \int_0^T dQ / T \quad \longrightarrow \quad dS = dQ / T \quad ; \quad S = Q / T$$

Siccome Q, partendo da 0 K, per una sostanza aumenta sia per il suo calore specifico sia per le trasformazioni di stato a temperatura costante (es: solido → liquido = assorbimento di Q; liquido → gas = assorbimento di Q; stato cristallino → amorfo = assorbimento di Q, ecc.)

S sarà tanto più alta quanto maggiore è l’agitazione o il disordine della sostanza a livello molecolare (un liquido è più disordinato di un solido, un gas è più disordinato di un liquido, ecc.).

S₀ Entropia molare standard. È calcolata a 25°C e 1 atm. Vedi tab.2 fondo libro.

II Principio della termodinamica

In qualsiasi trasformazione termodinamica, che evolva fra due stati di equilibrio, l’entropia dell’insieme costituito dal sistema + l’ambiente circostante, può solo restare costante o aumentare.

Quindi non può avvenire (e non avviene) in natura nessuna trasformazione nella quale diminuisca l’entropia totale del sistema + l’ambiente circostante.

L’entropia rimane costante nelle trasformazioni reversibili, aumenta in quelle irreversibili.

Es. fusione ↔ solidificazione dell’acqua è reversibile; calore ↔ lavoro è irreversibile quindi aumenta l’entropia (vedi ciclo di Carnot: una parte di lavoro si trasforma in calore).

G **Energia libera** a pressione costante (o di Gibbs) o potenziale termodinamico del sistema

$$G = H + pv - TS$$

Se la reazione avviene senza variazione del n° di moli gassose del sistema (volume costante) l'equazione diventa

$$G = H - TS \quad (\text{energia libera di Helmholtz})$$

Perché una reazione avvenga deve esserci una diminuzione di G; se c'è un aumento la reazione avviene da destra a sinistra (senso inverso).

Se non c'è variazione la reazione è in equilibrio $\Delta G = 0$. Quindi:

Una reazione tende andare da sinistra a destra quanto più è negativa l'entalpia ΔH (cioè più sviluppa calore) e quanto più è positiva l'entropia ΔS (cioè quanto maggiore diventa il disordine o l'agitazione termica).

G₀ **energia libera standard** valore convenzionale ottenuto ponendo = 0 l'energia libera standard degli elementi, questi valori sono in ogni caso sufficienti per calcolare le variazioni di energia libera di reazione.

(Vedi tabella allegata di Barin e Knacke in fondo al volume che comprende anche gli elementi).

Tenendo conto delle definizioni di G e di H e S si può esprimere l'energia libera con i seguenti algoritmi, indicando con T la temperatura assoluta e con C_p il calore specifico della miscela dei gas.

$$\Delta H_T = \Delta H_{0(298)} + \int_{298}^T \Delta C_p dT ; \quad \Delta S_T = \Delta S_{0(298)} + \int_{298}^T (\Delta C_p/T) dT$$

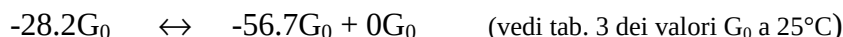
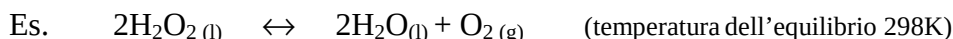
$$\text{Per cui } \Delta G_T = \Delta H_{0(298)} - T\Delta S_{0(298)} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T (\Delta C_p/T) dT$$

Di solito gli ultimi due termini sono quasi uguali, in questo caso si può scrivere

$$\Delta G_T \cong \Delta H_{0(298)} - T\Delta S_{0(298)}$$

Per comprendere meglio l'integrale dell'entalpia vedi equazione di Kirkoff a pag.4.

L'energia libera di reazione si ottiene dalla somma delle energie dei prodotti formati meno la somma delle energie dei prodotti messi a reagire



$$\Delta G = 2(-56.7) - 2(-28.2) = -57 \text{ Kcal}$$

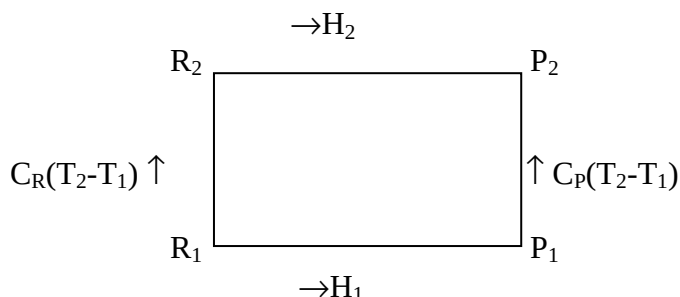
La reazione avviene da sinistra a destra, infatti l'entropia aumenta perché si forma gas, e l'entalpia diminuisce come si può vedere dal seguente calcolo:



$$\Delta H = 2(-57.8) - 2(-44.8) = -26 \text{ Kcal}$$

Come si è già detto è comunque sufficiente che la somma di H e S sia negativa.

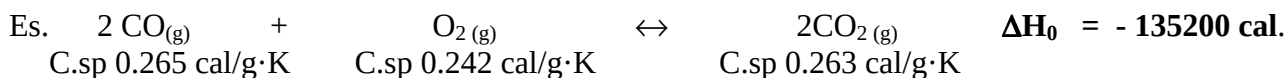
Equazione di Kirkoff serve a calcolare l'entalpia ad una data temperatura T_2 conoscendo l'entalpia standard e i calori specifici dei gas C_p e C_R . R sono le sostanze messe a reagire, P i prodotti ottenuti.



$$\Delta H_1 + C_P(T_2 - T_1) = C_R(T_2 - T_1) + \Delta H_2$$

$$\frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{T_2 - T_1} = C_P - C_R$$

$$\Delta H_2 = (C_P - C_R)(T_2 - T_1) + \Delta H_1$$



Calcolare ΔH a 800°C : (ricordare che peso molecolare della CO_2 è 44, dell' O_2 32, e del CO 28)

$$\begin{aligned} \Delta H &= 0.263 \times 88 - (0.265 \times 56 + 0.242 \times 32) \times 775^\circ + (-135.200) = \\ &= 23.144 - (14.840 + 7.744) \times 775^\circ - 135.200 = \Delta H_{800^\circ} = -134766 \text{ cal} \end{aligned}$$

Equazione per calcolare G in un equilibrio conoscendo G_0

$$G = G_0 + RT \lg_e a$$

dove a è l'attività della sostanza in questione, che per i gas equivale alla pressione parziale (per pressioni non troppo elevate) e per le soluzioni alle concentrazioni molari.

(attenzione se $a = 1$, $\lg_e a = 0$ per cui $G = G_0$; se $a < 1$, $\lg_e a$ è $-$ per cui $G < G_0$; se $a > 1$, $\lg_e a$ è $+$ per cui $G > G_0$).

K costante di equilibrio delle reazioni chimiche

Se si considera una reazione fra gas e con p si chiama la pressione parziale di ogni singolo gas e cioè la sua attività e con x y z w il numero di moli si avrà: $x\text{A} + y\text{B} \leftrightarrow z\text{C} + w\text{D}$; ΔG_0 a 25° e 1 Atm

Oppure:



A seconda che ΔG_0 è positivo, zero o negativo, la reazione si sposterà a sinistra o sarà in equilibrio o si sposterà a destra. In condizioni di equilibrio avremo quindi:

$$\frac{(p_C C)^z \cdot (p_D D)^w}{(p_A A)^x \cdot (p_B B)^y} = K_p$$

K_p si può calcolare usando l'equazione $G = G_0 + RT \lg_e a$; siccome a è rappresentata dalle attività dei reagenti e dei prodotti della reazione può essere sostituita con K_p , per cui:

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \lg_e K_p$$

Nel caso in cui la reazione sia in equilibrio ΔG è uguale a 0 per cui:

$$0 = \Delta G_0 + RT \lg_e K_p$$

(Infatti se $K_p = 1$ quindi $\lg_e 1 = 0$, allora ΔG_0 deve essere = 0 e viceversa, cioè la reazione è in equilibrio)

Si può quindi scrivere $\Delta G_0 = -RT \lg_e K_p$

$$\lg_e K_p = \frac{-\Delta G_0}{RT} \quad \text{da cui} \quad K_p = e^{\left[\frac{-\Delta G_0}{RT} \right]} = \frac{1}{e^{\left[\frac{\Delta G_0}{RT} \right]}}$$

Es. a) $\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \leftrightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$ equilibrio a 927°C (1200 K)
 $\begin{matrix} -52150 & -43360 & & -9466 & 0 \end{matrix} \rightarrow$ energie libere di formazione a 927°C

$\Delta G = -94660 - (-52150 - 43360) = +850$ cal; la reazione va a sinistra.

$$\lg_e K_p = \frac{-850}{1.987 \cdot 1200} = -0.3564; \quad K_p = e^{-0.3564} = \frac{1}{e^{0.3564}} = 0.70 \quad (\text{con le tab. di Barin Knacke si ottiene 0.84})$$

Es. b) la stessa reazione a 25°C sarà:

$\Delta G = -94300 - (32800 - 54600) = -6900$ cal : la reazione va a destra

$$\lg_e K_p = \frac{+6900}{1.987 \cdot 298} = +11.65 \quad \text{da cui} \quad K_p = e^{11.65} = 114691$$

Quindi l'equilibrio $\frac{p(\text{CO}_2) \cdot p(\text{H}_2)}{p(\text{CO}) \cdot p(\text{H}_2\text{O})}$ a seconda della temperatura considerata diventerà:

927° = 0.7 per cui la miscela dei gas si attesterà su valori di 0.7 [$p(\text{CO}_2) \times p(\text{H}_2)$] e 1 [$p(\text{CO}) \times p(\text{H}_2\text{O})$], che corrisponde a $0.7/1.7 = 41\%(\text{CO}_2 \times \text{H}_2)$ e $1/1.7 = 59\%(\text{CO} \times \text{H}_2\text{O})$.

25° = 114691 per cui la miscela dei gas in equilibrio sarà composta praticamente solo da CO_2 e H_2 .

Facendo un ragionamento opposto, conoscendo la concentrazione dei vari gas nella miscela, si può calcolare se sono in equilibrio.

Es: sempre con la stessa reazione a 927° se noi abbiamo in volume 60%CO; 20%H₂O; 10%CO₂; 10%H₂ otterremo:

$$\Delta G = 1.987 \cdot 1200 \cdot \lg \frac{0.1 \times 0.1}{0.6 \times 0.2} = 5.075 \text{ cal} \quad \text{la reazione tenderà a destra.}$$

$$\text{Infatti il rapporto } \frac{0.1 \times 0.1}{0.6 \times 0.2} = \frac{0.01}{0.12} = 0.083 \text{ dovrà arrivare a } 0.7 \text{ quindi dovrà aumentare il valore}$$

di p(CO₂) e p(H₂) e diminuire p(CO) e p(H₂O) fino ad arrivare al 41% p(CO₂)·p(H₂) e 59% p(CO)·p(H₂O).

Variazione di K_p con la temperatura

La si può calcolare usando l'energia libera di formazione delle sostanze alla temperatura considerata se si hanno le relative tabelle a disposizione (es Barin Knacke oppure Beiss).

In mancanza di queste si può usare la seguente equazione che utilizza la variazione di entalpia:

$$\lg_e K_p^2 - \lg_e K_p^1 = \frac{\Delta H^*}{R} \left[\frac{1}{T^1} - \frac{1}{T^2} \right] \quad \text{per i gas (p= press. parz. molare)}$$

$$\lg_e K_c^2 - \lg_e K_c^1 = \frac{\Delta E}{R} \left[\frac{1}{T^1} - \frac{1}{T^2} \right] \quad \text{per i liquidi (c = conc. molare)}$$

*Per calcolare il ΔH alla temperatura considerata conoscendo H₀ (entalpia standard) usare l'equazione di Kirkoff (vedasi sopra).

a) Calcolo della variazione del K_p con la temperatura conoscendo la variazione dell'energia libera

$$\begin{array}{l} \text{2CO} \quad + \quad \text{O}_2 \quad \leftrightarrow \quad \text{2CO}_2 \\ \\ \text{25°C} \quad \quad 2(-32800) \quad \quad 0 \quad \quad 2(-94300) \quad \Delta G -123000 \text{ cal.} \\ \quad \quad \quad +123000 \\ \cdot \quad \lg_e K_p = \frac{\quad}{1.987 \times 298} = 207.7 \rightarrow K_p = e^{207.7} \\ \\ \text{927°C} \quad \quad 2(-52150) \quad \quad 0 \quad \quad 2(-94660) = \Delta G -85020 \text{ cal} \\ \quad \quad \quad +85020 \\ \lg_e K_p = \frac{\quad}{1.987 \times 1200} = 35.65 \rightarrow K_p = e^{35.65} \end{array}$$

b) Per verificare se usando l'equazione con l'entalpia si ottengono gli stessi risultati ottenuti in **a)**, calcolare con l'equazione di Kirkoff l'aumento di entalpia passando da 25° a 927°C (fare riferimento ai valori usati nell'esempio di Kirkoff)

Aumento entalpia da 25 a 927° = 0.56 × 902° = + 505 cal.

Per cui H a 927°C sarà $-135200 + 505 = -134695$
 Applicando l'equazione di Kirkoff si avrà:

$$\lg_e K_{p(25^\circ)} - \lg_e K_{p(927^\circ)} = \Delta H/R \times \left[\frac{1}{1200} - \frac{1}{298} \right] \quad \text{da cui}$$

$$\lg_e K_{p(927^\circ)} = 207.7 - \left[\frac{-134695}{1.987} \times (-0.00252) \right] = 207.7 - 170.7 = 37$$

Calcolo di K in funzione della sola temperatura

Si è già visto che conoscendo l'energia libera di ogni reazione per ogni temperatura è possibile calcolare la costante di equilibrio con la relazione

$$\lg_e K = \frac{-\Delta G}{RT}$$



$$\lg_e K = \frac{-850}{1.987 \cdot 1200} = -0,3564 \text{ a } 927^\circ\text{C da cui } K = 0.7$$

Per ogni reazione è possibile arrivare al valore di K utilizzando un'equazione parametrica che utilizza come variabile solo la temperatura. Nel caso dell'equilibrio dell'es. visto tale equazione è:

$$\lg_e K = 4.8688 - 8.7544 \cdot 10^{-3} T + 5.0688 \cdot 10^{-6} T^2 - 1.0625 \cdot 10^{-9} T^3$$

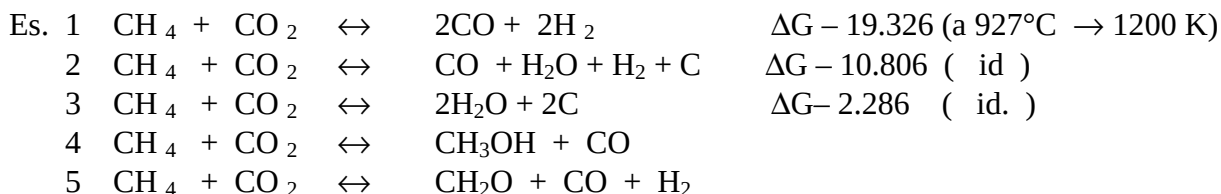
che calcolato a 1200 K dà -0.1734 da cui $K = 0.8$
 in forma generica sarà:

$$\lg_e K = a + b T + c T^2 + d T^3 \quad \text{dove } T \text{ è la temperatura in Kelvin}$$

I parametri $a - b - c - d$ variano per ogni tipo di reazione e sono calcolati in funzione delle curve dei valori delle costanti K in relazione alla temperatura (vedi diagramma 1, pag.8).

Reazioni preferenziali in funzione di ΔG e di K

Quando due sostanze che reagiscono possono dare luogo alla formazione di più composti avvengono quelle reazioni che alla temperatura considerata portano alla maggior diminuzione della energia libera (o al minor valore di energia finale)



le reazioni sono elencate in ordine decrescente di diminuzione di energia libera a 927°C; in pratica avviene quindi la reazione 1.

Siccome $\lg_e K_p = \frac{-\Delta G}{RT}$ si può affermare che la reazione preferenziale è quella che ha il K_p più alto.

Nel diagramma 1 i valori sono invertiti perché si considera l'equilibrio contrario, infatti K_1 è il più basso di tutti.

$$K_1 = \frac{p(\text{CH}_4) \cdot p(\text{CO}_2)}{p^2(\text{CO}) \cdot p^2(\text{H}_2)}$$

In questo caso si può affermare che ad ogni temperatura considerata avverrà la reazione che ha il K (o $\lg K$) più basso. Nel caso di K_1 si può notare che più è alta la temperatura e più la reazione è spostata verso il $\text{CO} + \text{H}_2$.

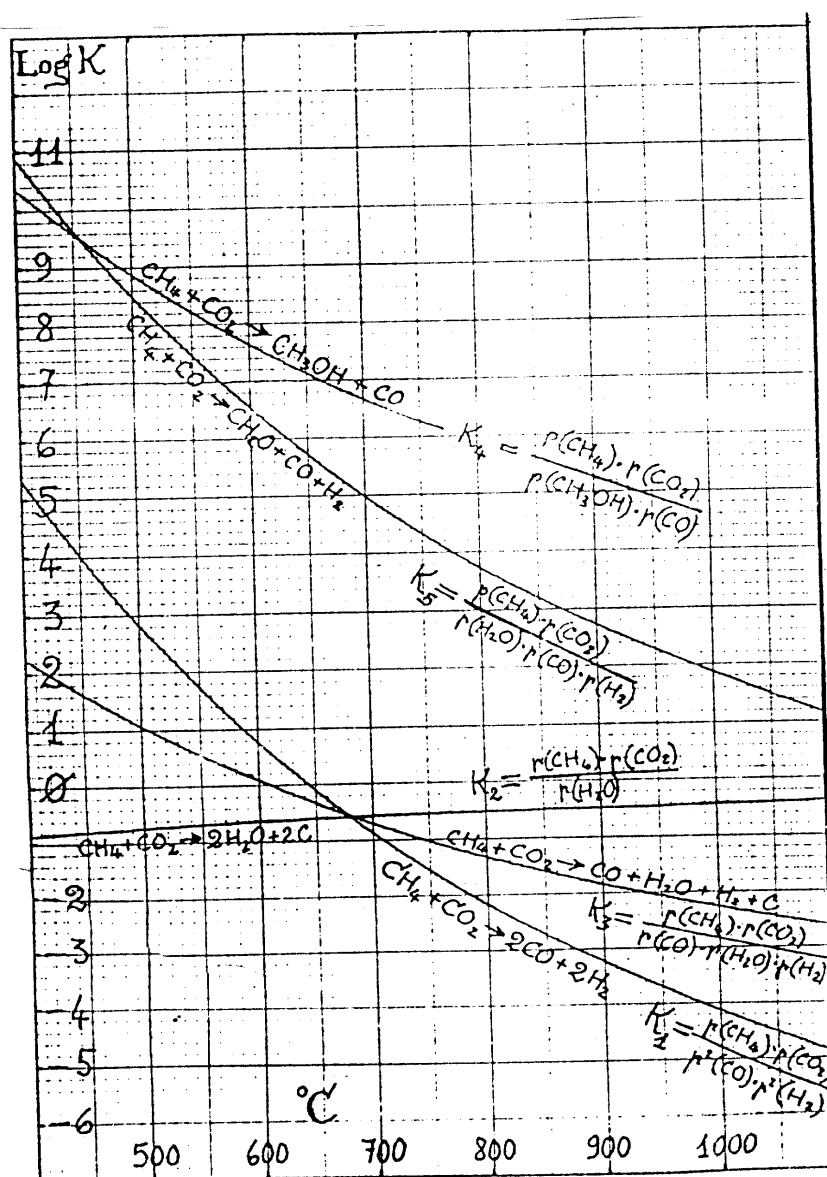
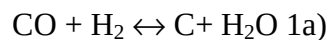
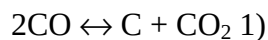


Diagramma 1

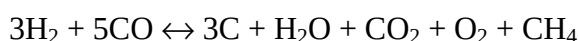
Calcolo del potenziale di C

Nelle cementazioni in gas è possibile ottenere C dalle atmosfere attraverso vari tipi di equilibri, che sono in pratica tutti riconducibili a due fondamentali:



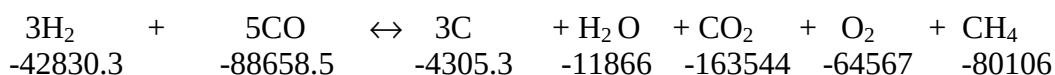
La reazione 2) non è sfruttabile perché la velocità di trasferimento del C alla superficie dell'acciaio è lentissima.

La reazione 1a) è la più efficiente e la massima velocità di trasferimento si ottiene con presenza di H_2 , con un rapporto $\% \text{H}_2 / \% \text{CO} \cong 1.7$. La 1a) è 5 volte più veloce della 1) e può arrivare fino a 40 volte; possiamo quindi prendere in considerazione:



che è l'equilibrio dei gas presenti in una atmosfera cementante di tipo industriale ottenuta da endogas (40% H_2 ; 40% N_2 ; 20% CO)

Il ΔG della reazione a 927° è + 131985, quindi l'equilibrio è a sinistra



$$\lg_e K = \frac{-131985}{1.987 \cdot 1200 \cdot \lg 10} = -24.03; \quad K = e^{-24.03} = 3.66 \cdot 10^{-11}$$

(Att. si tiene conto anche dei valori di ΔG degli elementi perché i dati sono ricavati dalle tab. di Barin Knacke e devono essere utilizzati inserendo a denominatore dell'equazione il $\lg_e 10$)

Se teniamo conto che l'endogas è costituito da 0.4 H_2 e 0.2 CO (resto N_2) l'equilibrio sarà:

$$\frac{p^7(\text{C} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{CH}_4)}{p^3(\text{H}_2) \cdot p^5(\text{CO})} = 3.66 \cdot 10^{-11}; \quad \frac{p^7(x)}{0.4^3 \cdot 0.2^5} = 3.66 \cdot 10^{-11}$$

$$x = \sqrt[7]{3.66 \cdot 10^{-11} \times 2.048 \cdot 10^{-5}} = \sqrt[7]{7.495 \cdot 10^{-16}} \cong 0.0069 \rightarrow 0.69\%$$

Se si suppone che tutti i gas a destra della reazione vengano presi insieme avremo la seguente composizione: CO 20%; H_2 40%, altri 0.7 %, resto N_2 .

In questa condizione i gas sono in equilibrio e se parte del C verrà assorbito dalla superficie dei pezzi da cementare la reazione si sposterà a ds. per ristabilire l'equilibrio. Il C che può cedere l'atmosfera è quindi tale da saturare completamente l'austenite fino alla formazione del Fe_3C .

Dal momento che quando la reazione è in equilibrio anche i gas a destra e sinistra dell'uguaglianza sono in equilibrio fra di loro, è sufficiente prendere in considerazione due gas soltanto per ricavare la costante e fare i calcoli delle concentrazioni per ricavare il potere cementante dell'intera miscela.

$$1^\circ \text{ Es: } 2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2 \text{ basta calcolare } K = \frac{p(\text{CO}_2)}{p^2(\text{CO})}$$

Si adotta questa reazione quando si ha a disposizione un analizzatore di CO/CO₂. Vedi diagramma 2 (Montevecchi).

2° Es: $2\text{CO} \leftrightarrow 2\text{C} + \text{O}_2$ Si adotta questa reazione se si ha una sonda ad ossigeno a disposizione. Vedi diagramma 3 (Montevecchi).

Dai diagrammi citati si può notare come quando si calcola il K di equilibrio della reazione alle varie temperature e quindi si calcola la concentrazione di CO₂ o di O₂ in equilibrio con 20% di CO (che è la % dell'endogas) si va a cadere nella linea corrispondente alla cementite Fe₃C, cioè alla saturazione di C dell'austenite.

Se il valore teorico di K viene aumentato (quindi CO₂ o O₂ più alti del teorico) la quantità di C che può cedere l'atmosfera diminuisce. Con prove pratiche si possono calcolare i cosiddetti coefficienti di attività a ai quali corrispondono i tenori di C nell'acciaio e pertanto l'equilibrio diventa

$$1) \quad K \cdot 1/a = \frac{p(\text{CO}_2)}{p^2(\text{CO})} \quad \text{oppure} \quad 2) \quad K_1 \cdot 1/a = \frac{p(\text{O}_2)}{p^2(\text{CO})}$$

Coefficiente di attività a per l'equilibrio K $a = \frac{p^2(\text{CO})}{p(\text{CO}_2)}$

a) Si può ricavare empiricamente come già detto, oppure si può utilizzare una formula sperimentale che dà valori abbastanza attendibili:

$$a = 10^{\left[\lg \frac{\%C}{\%C_{\text{sat}}} - 0,26 \left(1 - \frac{\%C}{\%C_{\text{sat}}} \right) \right]}$$

Operando ad esempio a 927°C il % di C_{sat} è circa 1.25% per cui considerando l'equilibrio 1) e volendo avere il potenziale di carbonio dell'atmosfera cementante in equilibrio con 0.8% di C si avrà

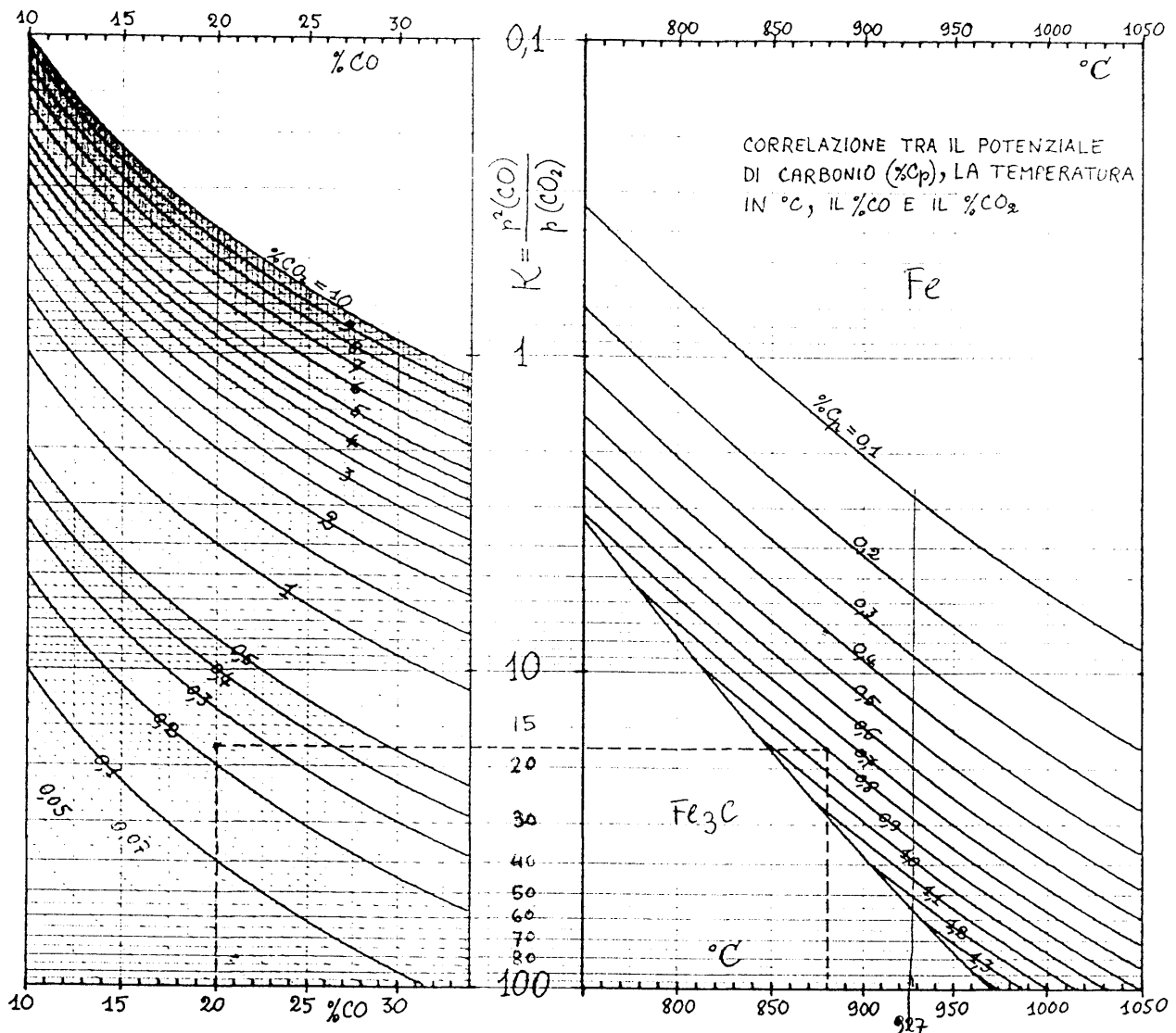
$$a = 10^{\left[\lg \frac{0.8}{1.25} - 0.26 \left(1 - \frac{0.8}{1.25} \right) \right]} = 0.51 \text{ da cui } 1/a = 1.96$$

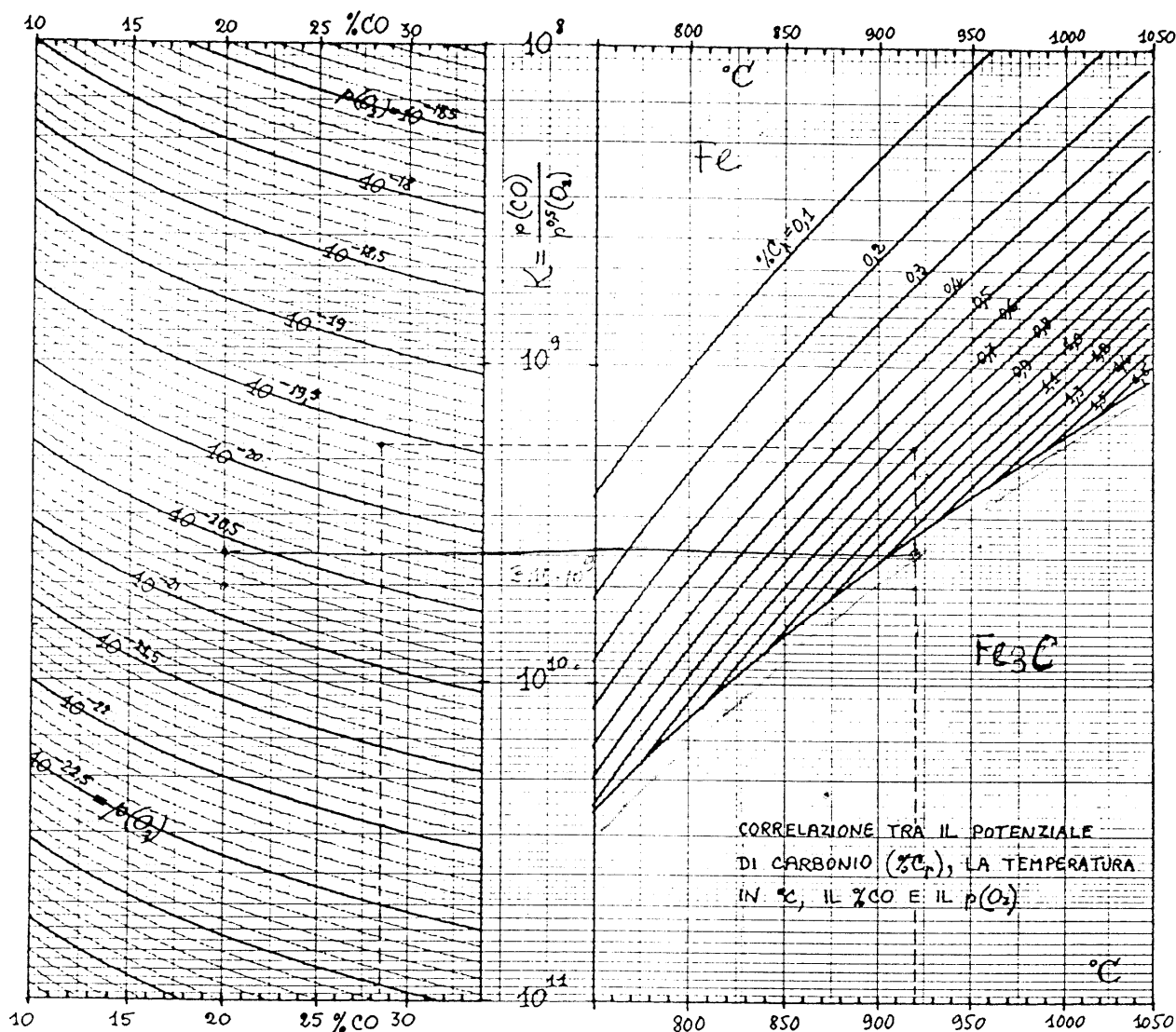
Nel caso in cui quindi si consideri l'equilibrio $K 1/a = \frac{p(\text{CO}_2)}{p^2(\text{CO})}$ si può notare che per fare

diminuire il C rispetto al C_{sat}, il coefficiente di K deve essere >1, mentre se avessimo

considerato l'equilibrio inverso sarebbe stato $K_a = \frac{p^2(\text{CO})}{p(\text{CO}_2)}$

TT - DIAGRAMMA 2 - LA CEMENTAZIONE DEGLI ACCIAI IN ATMOSFERE CONTROLLATE



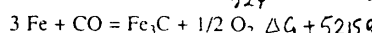


TT - DIAGRAMMA 3 - LA CEMENTAZIONE DEGLI ACCIAI IN ATMOSFERE CONTROLLATE

Col precedente diagramma 1 il problema della cementazione degli acciai era risolto prevedendo di conoscere la temperatura e le percentuali di CO e di CO₂; queste tre grandezze inquadrano una situazione ben precisa con un definito potenziale di carbonio, %Cp.

Recentemente si è diffuso l'impiego della sonda a ossigeno, che rileva la quantità di ossigeno presente nell'atmosfera cementante: si tratta di frazioni molto piccole, inferiori di circa un milione di volte alla densità della materia nello spazio interplanetario, ma misurabili con grande esattezza.

Impiegando le sonde a O₂ si può utilizzare la relazione di base



L'equilibrio è espresso da

$$K_2 = \frac{1}{a} \frac{p(\text{CO})}{p^{1/2}(\text{O}_2)} = 3,148 \cdot 10^9$$

dove K₂ è una funzione della temperatura e (a) è il coefficiente di attività, che tiene

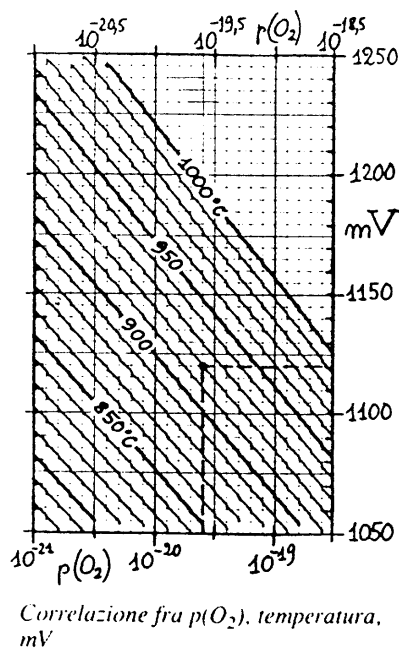
conto del tipo di acciaio, della temperatura e soprattutto del %Cp, ossia del potenziale di carbonio dell'atmosfera.

Il %Cp esprime l'attitudine di un'atmosfera a modificare il tenore di carbonio superficiale di un acciaio fino a portarlo al valore espresso dal %Cp stesso.

Il contenuto di ossigeno, data la sua esiguità, non viene espresso in percentuale, ma in pressione parziale, p(O₂), che indica la frazione di ossigeno presente rispetto all'unità volumetrica. Nell'esempio si vede che operando a 920 °C e volendo realizzare un %Cp pari a 0,8 occorre avere un p(O₂) = 10^{-19.6} se il %CO è uguale a 29,5.

Tuttavia le sonde a O₂ non danno il valore della pressione parziale, ma dei mV che si leggono fra i suoi terminali, e che dipendono a loro volta dalla temperatura e dal p(O₂): nel piccolo diagramma affiancato si legge che in questo caso sulla sonda si leggeranno 1120 mV.

a cura di I. Montevocchi, Bioteco spa, Segrate (MI)



Correlazione fra p(O₂), temperatura, mV

- b) Un'altra formula sperimentale per ottenere a_c , raccomandata dal comitato tedesco sul trattamento termico e le tecnologie dei materiali, è:

$$\lg a_c = \frac{2295}{T} - 0.8634 + 0.1508 mc + \log \frac{mc}{21.507 + 0.7849 mc}$$

Dove: mc è il contenuto di C in % che si vuole ottenere nell'austenite di acciai non legati;
 a_c è il coefficiente di attività del C (che nell'austenite satura è =1).

Come si può notare dalla formula e dai diagrammi di fig.4 da essa ricavati, a parità di attività a_c il contenuto di C cresce con la temperatura, o viceversa, per tenere lo stesso tenore di C nell'acciaio bisogna diminuire a_c all'aumentare della temperatura di cementazione. Come si potrà più avanti vedere espresso in forma matematica con la formula di Gunnarson, si può inoltre affermare che gli elementi carburogeni come Cr W Mo V Nb ed alcuni altri come Mn Al e Cu abbassano il coefficiente di attività del C, mentre altri come Ni, Si, lo aumentano.

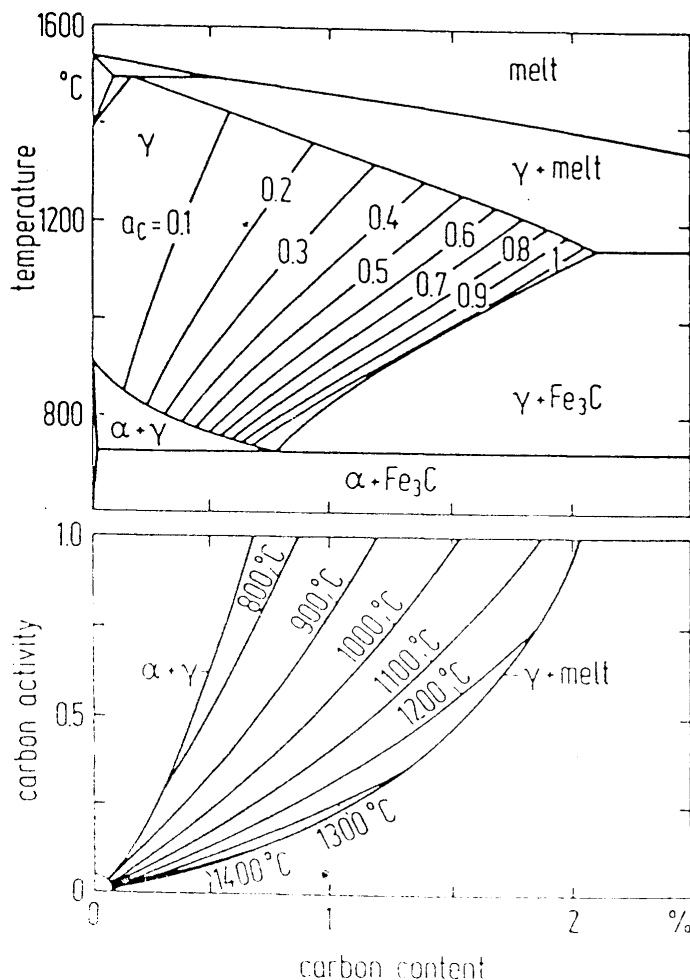


Fig.4 : Effect of carbon and temperature on the carbon activity in unalloyed austenite

Calcolo della %C di saturazione in funzione della temperatura

La %C di saturazione dell'acciaio al C si è visto che è funzione della temperatura e può essere calcolata usando un'equazione parametrica dove T è in Kelvin

$$a) \quad \%C_{sat} = \underbrace{-0.70597}_{A_0} + \underbrace{7.21098 \cdot 10^{-4}}_{A_1} T + \underbrace{6.13450 \cdot 10^{-7}}_{A_2} T^2 + \underbrace{1.66667 \cdot 10^{-10}}_{A_3} T^3$$

Tenendo conto che la % di C di saturazione dell'austenite è una funzione quasi lineare della temperatura (vedi diagramma di Stato FeC, linea SE dell'austenite satura) è possibile impostare un sistema a 2,3,4, equazioni con rispettivamente 2,3,4 incognite (più sono le equazioni e più sarà precisa l'approssimazione) per ottenere la relazione parametrica $\%C = f(T)$
 Nel caso dell'equazione a) il sistema da impostare sarà:

$$\begin{cases} A_0.1 + A_1 720 + A_2 720 + A_3 720 = 0.86(\%C) \\ A_0.1 + A_1 850 + A_2 850 + A_3 850 = 1.10(\%C) \\ A_0.1 + A_1 1000 + A_2 1000 + A_3 1000 = 1.53(\%C) \\ A_0.1 + A_1 1145 + A_2 1145 + A_3 1145 = 2.06(\%C) \end{cases}$$

Nota: le temperature nel sistema sono in °C anziché in K
 Non possedendo un programma di calcolo impostato su di un calcolatore si può molto più semplicemente impostare un sistema a due equazioni e due incognite. Es:

$$\begin{cases} A_1 \cdot 850 + A_2 \cdot 850^2 = 1.10 (\%C) \\ A_1 \cdot 1000 + A_2 \cdot 1000^2 = 1.53 (\%C) \end{cases}$$

La soluzione sarà $\%C_{sat} = A_1 \cdot T + A_2 \cdot T^2$

Legge di Arrhenius

1) Influenza della temperatura sulla velocità di reazione.

Nel 1889 Svante Arrhenius studiando la inversione del saccarosio notò che il tempo richiesto per l'inversione (velocità di reazione) era dipendente dalla temperatura ed aumentava con questa in ragione esponenziale.

L'equazione di Arrhenius o della velocità di reazione è:

$$t = \frac{1}{a} \cdot e^{\left[\frac{A}{RT} \right]}$$

t = tempo di reazione, diminuisce se aumenta T
 a = fattore di frequenza (o pre-esponenziale) degli urti fra le molecole reagenti. E' una costante per ogni sostanza e processo
 e = base dei logaritmi naturali
 A = energia di attivazione è l'energia che devono avere le molecole perché nello scontro la reazione avvenga; è una costante per ogni sostanza e processo.
 R = costante dei gas = 1.987 cal/mole . K
 T = temperatura assoluta della reazione

$$\frac{1}{t} = a \cdot e^{\left[\frac{-A}{RT} \right]}$$

Vale la pena notare come $e^{\left[\frac{-A}{RT} \right]}$ sia concettualmente equivalente a $e^{\left[\frac{-\Delta G}{RT} \right]}$ usato nel calcolo della costante K di equilibrio delle reazioni.

2) Influenza delle temperature sui tempi di rinvenimento

L'equazione di Arrhenius può anche essere applicata per calcolare i tempi di rinvenimento degli acciai in funzione della temperatura e della durezza da ottenere. A questo proposito l'equazione viene sviluppata nel seguente modo da Hollomen e Jaffe:

$$\ln \frac{1}{t} = \ln a \cdot e^{\left[\frac{-A}{RT} \right]} ; \quad \ln \frac{1}{t} = \ln a + \ln e^{\left[\frac{-A}{RT} \right]} ; \quad \ln \frac{1}{t} = \ln a - \frac{A}{RT} ;$$

$$-\ln t - \ln a = - \frac{A}{RT} ; \quad T (\ln t + \ln a) = \frac{A}{R} ; \quad T (\ln t + C) = \frac{A}{R}$$

La costante C (ln a) può essere valutata 20 quando il tempo viene espresso in ore e la temperatura in gradi Kelvin.

Es: Un acciaio temprato, rinvenuto per 6 ore a 540°C (813K) dà una durezza di 35 HRC. Per ottenere la stessa durezza con 10 ore di rinvenimento quanto deve essere tenuta più bassa la temperatura?:

$$813 \text{ K} (\ln 6 \text{ ore} + 20) = A/R = 17720 \text{ K}$$

$$x \text{ K} (\ln 10 \text{ ore} + 20) = A/R = 17720 \text{ K} \quad \text{da cui } x = 795 \text{ K} = 522^\circ \text{C}$$

E' chiaro che al disotto di una certa temperatura i tempi tendono a diventare infiniti e quindi in pratica le reazioni non avvengono. (E_σ : H_2 e O_2 a temp. ambiente; rinvenimento a 100°C ecc.)

Sempre l'equazione di Arrhenius è stata utilizzata per predire le rotture da creep da Larson e Miller nel 1952, oppure può essere utilizzata nelle reazioni di precipitazione d indurimento nelle leghe di alluminio solubilizzate ed in altre applicazioni ancora.

3) Velocità di diffusione del C nel ferro γ durante la cementazione carburante.

Il coefficiente di diffusione D esprime il gradiente di C che si ottiene ad una certa temperatura nell'unità di tempo nell'acciaio ad una certa distanza dalla superficie (vedi pag.19).

$$D = D_0 \cdot e^{\left[\frac{-Q}{RT} \right]}$$

D_0 = velocità di diffusione moli $\cdot \text{cm}^2 / \text{sec}$

Q = cal / mole = 34500 nel caso del Fe_γ e C.

In questo caso il valore D_0 è influenzato dalla concentrazione del C; più è alta e maggiore è la velocità di diffusione, per cui Wells ha modificato la formula come segue:

$$D_w = D_{0w} \cdot e^{\left[\frac{-Q_w}{RT} \right]}$$

D_{0w} , Q_w , sono funzioni della concentrazione del C

Vedi pag. per maggiori dettagli.

Profondità di cementazione secondo Harris

$$P = \frac{803 \sqrt{h}}{10^{\left[\frac{3722}{T} \right]}}$$

P è espresso in mm.

$$10^{\left[\frac{3722}{T} \right]}$$

Anche in questa formula la temperatura T è collocata quale esponenziale, come in quella di Arrhenius.

Per profondità P si intende la distanza dalla superficie alla quale l'aumento della % di C rispetto al cuore è l'11% dell'aumento della % di C in superficie rispetto al cuore.

Tale profondità è di circa un terzo maggiore della profondità efficace misurata a 525 HV dopo

tempra ed in pratica corrisponde ad un tenore di C di circa 0.07 % maggiore di quello a cuore dell'acciaio cementato (vedi diagramma 5 Montevecchi).

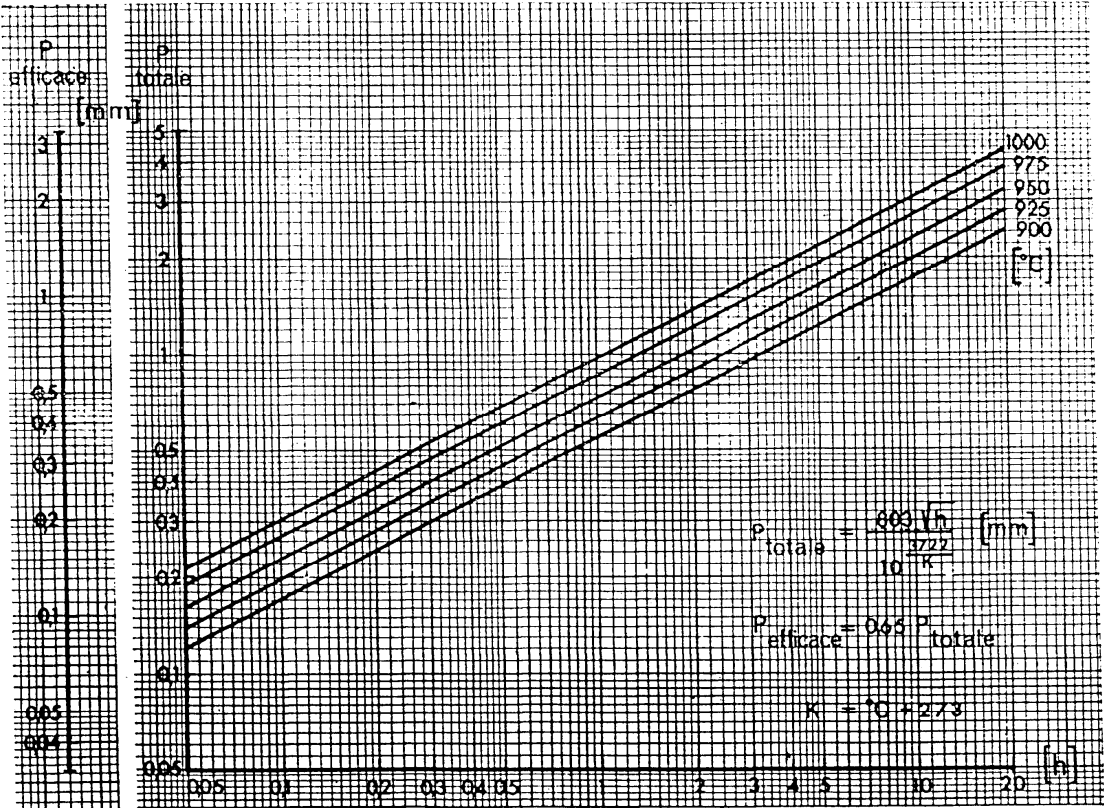


Fig. 5 - Profondità di cementazione nel tempo.



Fig. 6 - Percentuali di Carbonio in un acciaio cementato.

Quantità di C assorbito da 1 m² di acciaio in cementazione in funzione del tempo

Vedi diagramma di fig.6 (Montevecchi)

P = profondità totale di cementazione mm

h = tempo h

K = temperatura assoluta K

C = % in peso del C nel Fe

Q = quantitativo di C in 1 m² di materiale cementato alla profondità P in Kg/m

L'area della curva espressa dal profilo della concentrazione C rispetto alla profondità, in un pezzo cementato può essere calcolata con l'integrale

$$\int_0^P C \, dp \quad 1)$$

pertanto dividendo tale area per la profondità totale di cementazione P si otterrà la % media della concentrazione del C nello stato cementato

$$C_m = \left[\int_0^P C \, dp \right] / P \quad 2)$$

Per calcolare il peso del C che si è sciolto nello strato cementato in una unità di superficie uguale ad 1 m², si dovrà moltiplicare il volume che compete alla profondità P x 1 m² e per il peso specifico dell'acciaio (7.8). Il peso del volume di acciaio così ottenuto andrà moltiplicato per la concentrazione del C che è pari a C_m. Se si esprimono le unità di misura in decimetri, il peso del C sarà in Kg.

$$Q = 7.8 \times C_m \times P = 7.8 \int_0^P C \, dp \quad 3)$$

Per conoscere il peso del C aggiunto nella cementazione bisognerà togliere il peso del C che già esisteva nell'acciaio che è:

$$Q_0 = 7.8 \cdot C_0 \cdot P$$

quindi il C aggiunto sarà:

$$Q_a = 7.8 \left(\int_0^P C \, dp - C_0 P \right) \quad 4) \quad \text{oppure}$$

$$Q_a = 7.8 \cdot P (C_m - C_0) \quad 5)$$

Esprimendo P in dm e supponendo C_m-C₀ = 0.40% cioè 0.004 si otterrà che in un m² (10² dm²) di superficie si saranno aggiunti, con una cementazione profonda 1 mm (10⁻² dm) circa:

$$Q_a = 7.8 \cdot 1 \cdot 10^2 \cdot 0.004 \cdot 10^2 = 0.0312 \text{ Kg/m}^2 \text{ di C}$$

Velocità di penetrazione del C e velocità di arricchimento in peso di C dell'acciaio.

- a) La formula di Harris dà la profondità di cementazione in funzione del tempo per cui per ottenere la velocità di penetrazione del C ad ogni istante h occorrerà ricavare la derivata in funzione del tempo della equazione

$$P = \frac{803 \sqrt{h}}{10^{3722/k}} ; \quad V = \frac{dP}{dh} = \frac{803 \cdot 1/2 h^{1/2-1}}{10^{3722/K}} = \frac{401.5}{10^{3722/K} h^{1/2}} \quad \text{in mm/h}$$

- b) Per conoscere la quantità totale di C che viene assorbita da una superficie di un m² di acciaio, ad ogni profondità P in mm, secondo l'equazione 4) si può calcolare semplicemente per via geometrica il valore dell'integrale adottando i valori standard evidenziati nel diagramma di fig.6

$$C = 0.9 \text{ a } 1/6 \text{ di } P ; \quad C_0 = 0.15 \text{ a } P ; \quad p = 1/6 P ; \text{ si ottiene}$$

$$Q_a = 7.8 \left(\int_0^P C \, dp - C_0 P \right) = 7.8 \left(1/6 \cdot P \cdot 0.75\% + 5/6 \cdot P \cdot 0.75\%/2 \right) = 7.8 (P \cdot 0.437\%)$$

Si può dedurre che la profondità totale di cementazione con C variabile da 0.9% a 0.15% corrisponde alla stessa profondità con C costante pari a 0.437%. Tenedo conto che le misure sono in mm di profondità per m² di superficie di acciaio l'unità di misura sarà:

$$Q_a = P \cdot 3.43 \cdot 10^{-2} \quad \text{in Kg/m}^2.$$

- c) Per conoscere la quantità di C che viene assorbita ad ogni istante h occorrerà ricavare la derivata di Q_a in funzione del tempo h

$$V = \frac{dQ_a}{dh} = \frac{d(3.43 \cdot 10^{-2} P)}{dh} = 3.43 \cdot 10^{-2} \frac{dP}{dh} ; \text{ sostituendo a } \frac{dP}{dh} \text{ i valori ottenuti in a, si avrà:}$$

$$= 3.43 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{401.5}{10^{3722/k} \cdot \sqrt{h}} = \frac{13.77}{10^{3722/k} \cdot \sqrt{h}} \quad \text{in Kg / m}^2\text{h}$$

Vedi diagramma fig.7 (Montevecchi)

Si può notare come per $h \rightarrow 0$ la velocità di assorbimento $\rightarrow \infty$, siccome questa condizione non è realizzabile, all'inizio della cementazione l'arricchimento in C dell'acciaio sarà più lento del teorico previsto e quindi in superficie non si raggiungerà immediatamente lo 0.9% di C. Il raggiungimento dello 0.9% è ostacolato dalla impossibilità materiale di dare tutto il gas aggiuntivo necessario in tempi brevissimi e dalla capacità delle miscele gassose cementanti di mettere in equilibrio il loro potenziale di C con la superficie dell'acciaio. Ci sono atmosfere che hanno reazioni di scambio di C. veloci (es: CO + H₂) ed altre molto lente (es. CH₄). Questa capacità viene chiamata attività e viene misurata con un coefficiente U del quale si parlerà più avanti.

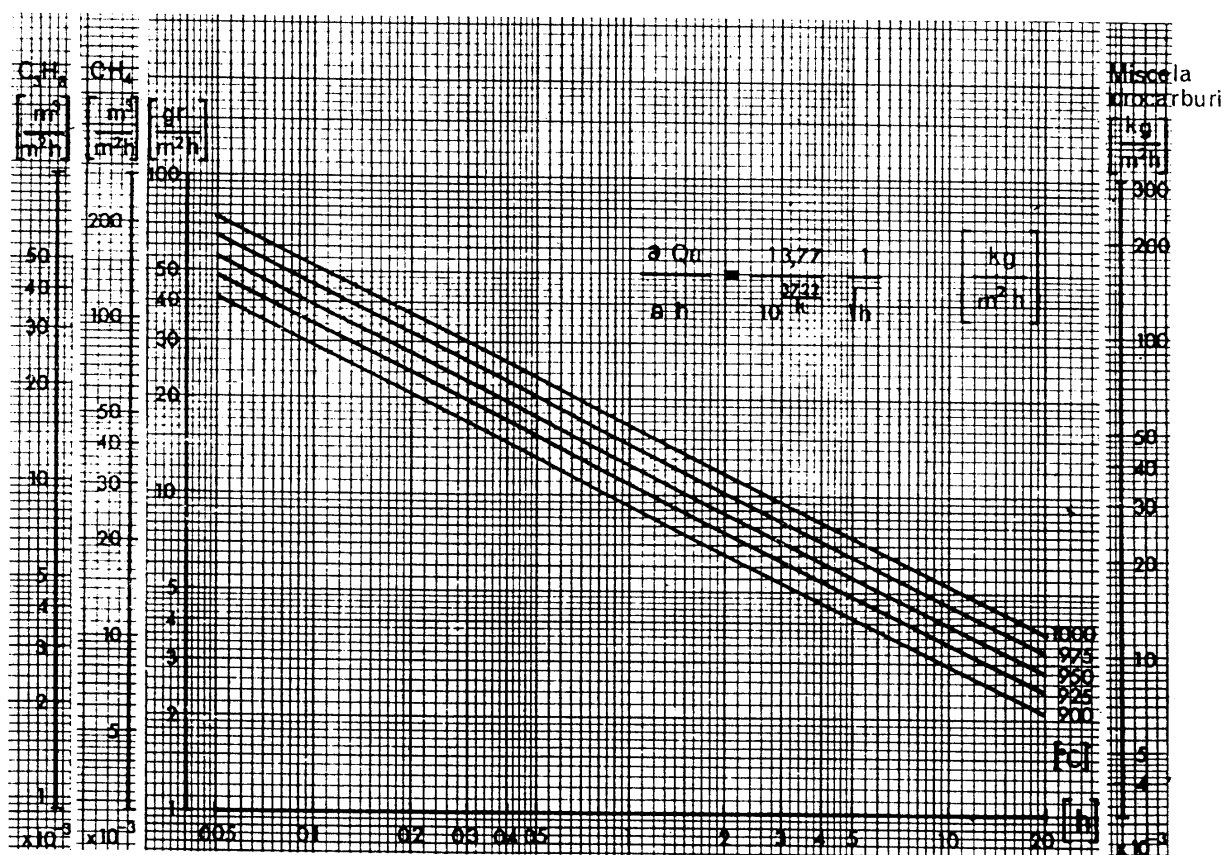


Fig. 7 - Velocità di assorbimento del Carbonio.

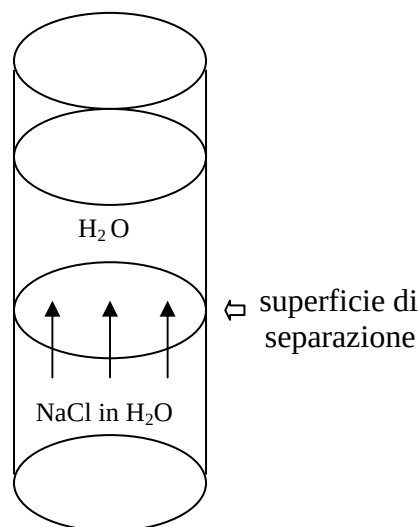
Coefficiente di diffusione D (misura il gradiente di C dalla superficie verso il cuore).

Per introdurre il concetto è meglio rifarsi ad un esempio molto semplice ed intuitivo.

Si prenda una soluzione di acqua e sale NaCl in un cilindro, sulla quale viene posata acqua pura molto lentamente, si formerà una stratificazione di soluzione di acqua e sale sotto (più pesante) e d'acqua pura sopra (più leggera), con una superficie di separazione attraverso la quale le molecole di sale diffondono nell'acqua pura. Le molecole di NaCl saliranno lentamente creando strati a concentrazione decrescente verso l'alto nell'acqua che era pura.

La quantità di soluto, espressa in moli, che passa attraverso la ipotetica superficie di contatto fra le due soluzioni è tanto maggiore quanto più alta è la temperatura (mobilità molecolare) e quanto maggiore è la superficie, la differenza di concentrazione fra i due liquidi ed il tempo passato.

A parità di queste condizioni, dopo un tempo t, ad una distanza x dalla superficie di separazione avremo una concentrazione di soluto c' tanto maggiore quanto più alto è il coefficiente di diffusione, che varia per ogni coppia di soluto-solvente.



Si può esprimere matematicamente il concetto :

$$M = D \frac{c - c'}{x} a t$$

M = moli di soluto
D = coefficiente di diffusione
c = concentrazione del soluto iniziale
c' = concentrazione di soluto alla distanza x
a = area della superficie di contatto
t = tempo
x = distanza dalla superficie di separazione

La dimensione di D sarà:

$$D = \frac{M x}{(c - c') a t} \rightarrow \frac{\text{moli} \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec}} = \frac{\text{moli}}{\text{cm} \cdot \text{sec}} \quad 1)$$

Conoscendo D si può risalire a c' alla distanza x dopo un tempo t.

$$c - c' = \frac{M \cdot x}{D \times a \times t} \quad ; \quad c' = c - \frac{M x}{D \times a \times t} \quad ; \quad c' \text{ è adimensionale : } \frac{\text{moli cm}}{\frac{\text{moli}}{\text{cm sec}} \text{ cm}^2 \text{ sec}} = \%$$

Variazione del coefficiente D con la temperatura

Il coefficiente D aumenta con l'aumentare della temperatura in quanto aumenta la mobilità molecolare.

L'aumento è già intuibile dall'esame dell'equazione che regola la velocità di assorbimento del C vista al punto c) di pag.18 e si può calcolare con l'equazione di Arrhenius:

$$2) \quad D = D_0 e^{-\frac{Q}{R T}} \quad \text{oppure} \quad D = \frac{D_0}{e^{\frac{Q}{R T}}} \quad \text{moli/cm}^2 \cdot \text{sec}$$

D₀ = fattore sperimentale per ogni coppia di elementi interessati alla diffusione e corrisponde al valore del coefficiente di diffusione D calcolato alla temperatura ∞, cioè K → ∞ (*)

(es. Fe_γ e C ≅ 0.25 cm²/sec con C ≅ 0.9%): (vedi tab.4)

Q = energia di attivazione del processo (vedi tab.4)

R = coefficiente pari a 1.987 cal / moli·K

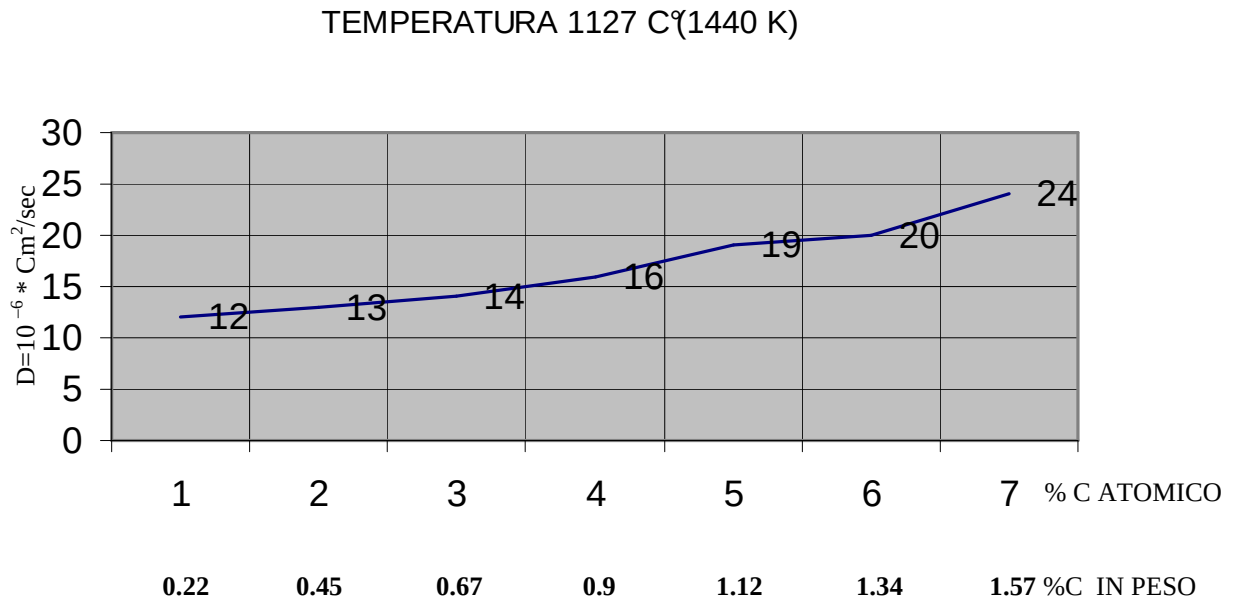
T = temperatura in gradi K alla quale avviene la diffusione.

Nel caso della cementazione il solvente è il Fe nella sua fase allotropica γ (austenite) mentre il soluto è il C che viene ceduto in concentrazione controllata tramite il potenziale di C dell'atmosfera cementante (normalmente 0.7-0.9% di C).

(*) Ponendo T = ∞ nella formula 2), $e^{-\frac{Q}{R T}}$ diventa uguale a 1, quindi D = D₀.

Variazione del coefficiente D con la variazione del tenore di C

La velocità di diffusione varia con la concentrazione del C alla superficie dell'acciaio (o del potenziale di C dell'atmosfera) ed aumenta con questa come si può vedere dal diagramma sperimentale della fig.8.



1 mole di Ce 99 moli di Fe corrispondono a 1% di C espresso in moli
 1 mole di C = 12 gr. e 99 moli di Fe = (54*9) = 5346 gr. corrispondono a 0.22% di C espresso in peso
 Fig.8

La variazione della velocità di diffusione nell'acciaio austenitico con la concentrazione del C può essere calcolata con la **formula di Wells**

$$D = (8.4 \times \% C - 1.5) e^{\frac{(6.6 \times \% C - 37.5)}{R T}} \quad \text{in cm}^2 / \text{min}; \quad T \text{ espressa in gradi K}$$

I valori che si ottengono con questa formula sono un po' diversi da quelli contenuti nella tab.4 Infatti ponendo $T = \infty$ si ottiene:

$$D_0 = (8.4 \times \% C - 1.5) e^{\frac{(6.6 \times \% C - 37.5)}{R \times \infty}} = (8.4 \times \% C - 1.5) \times 1$$

Ponendo $\% C = 1$ si ottiene $(8.4 - 1.5) / 60 = 0.115 \text{ cm}^2/\text{sec}$.

La tab.4 dà come valore: $D_0 = 0.25 \text{ cm}^2/\text{sec}$. quindi i valori sono alquanto discordanti.

Leggi di Fick sulla diffusione del C nell'acciaio.

L'acciaio possiede sempre una certa % di C per cui la capacità di passaggio dall'atmosfera cementante, con % di C determinato, è frenata; basti pensare che se l'acciaio ha un contenuto di C superiore al potenziale dell'atmosfera, addirittura si impoverisce di C cedendolo all'atmosfera.

Il coefficiente di diffusione può essere espresso con le due seguenti leggi di Fick:

I legge di Fick

$$\frac{V}{A} \cdot \frac{dC_c}{dt} = D \frac{(\delta C_c)}{(\delta x)} \quad x = 0 \quad \text{dalla quale si ricava:}$$

$$D = \frac{(V \cdot dC_c) \cdot \delta x}{A \cdot dt \cdot \delta C_c} = \frac{M \cdot \delta x}{A \cdot dt \cdot \delta C_c} \quad 2)$$

A = area di contatto

V = volume

dC_c = derivata della concentrazione del C

$(V \cdot dC_c)$ = quantità di C sciolto ad ogni istante (moli M)

δx = differenziale della distanza dalla superf.

δC_c = differenz. della conc. del C in x (c-c')

La prima legge di Fick si può anche esprimere più semplicemente con la formula:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad \text{dove J è il flusso proporzionale al gradiente di concentrazione secondo il fattore di diffusività.}$$

II legge di Fick

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \quad x = \text{profondità di cementazione}$$

Il differenziale del C sul differenziale del tempo t esprime la quantità di C che entra ad ogni istante nell'acciaio, tale rapporto è proporzionale secondo una costante D (coefficiente di diffusione), alla quantità di C che entra nell'acciaio ad ogni infinitesima profondità x elevata al quadrato. Si ricordi infatti che la penetrazione x è proporzionale alla $\sqrt{t}$ (vedi legge di Harris) quindi t è proporzionale ad x^2 .

Nel caso della cementazione la soluzione dell'equazione differenziale della II legge di Fick è resa possibile dal fatto che questo processo crea alla superficie dello strato una concentrazione costante di C, pari a circa 0.8-0.9 %, inducendo la diffusione degli atomi di C in un'unica direzione (strato semi infinito).

La dimensione di D sarà:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \quad \text{da cui} \quad D = \frac{\delta C}{\delta t} \cdot \frac{\delta x^2}{\delta^2 C} ; \quad D = \frac{\%C}{t} \cdot \frac{x^2}{\delta C} = \frac{\text{moli} \cdot \text{cm}^2}{\text{sec}}$$

La soluzione dell'equazione sarà:

$$1) \quad \frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf} \left[\frac{X}{2 \sqrt{D t}} \right]$$

C_s = concentrazione di C alla superficie

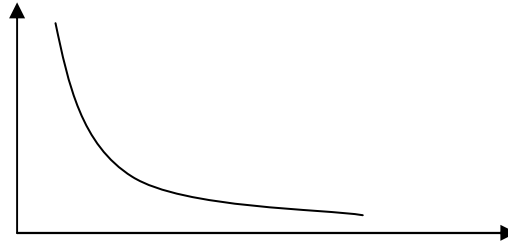
C_x = conc. di C alla distanza X dalla superficie

C_0 = concentrazione di C dell'acciaio

t = tempo in secondi

$\text{Erf} \left[\frac{X}{2 \sqrt{D t}} \right]$ = funzione gaussiana d'errore, si ricava dalle tabelle ed è ampiamente utilizzata negli studi statistici. Qui si applica perché la diffusione si comporta come una funzione statistica. La rappresentazione analitica della funzione

$$\frac{1}{\sqrt{Dx}} \text{ è}$$



Dalla **1)** si ricava $C_x = C_s - (C_s - C_0) \text{erf} \left[\frac{x}{2 \sqrt{D t}} \right]$

C_s : è il valore del potenziale di C del gas, quindi è costante ($\cong 0.90$)

C_0 : è il valore del C nell'acciaio, quindi è costante ($\cong 0.20$)

$C_s - C_0$: è quindi costante

L'unica variabile è erf (error function) che è tendente a zero per la distanza zero, per cui $C_x \rightarrow C_s$ mentre tende a 1 per distanza $x \rightarrow \infty$ per cui $C_x \rightarrow C_0$.

Vedi esempi, grafici e tabelle alle pagg. 24, 25, 26.

L'equazione **1)** è valida anche nel caso opposto: % di C nell'acciaio maggiore del potenziale di C dell'atmosfera. In questo caso la soluzione dell'equazione **1)** valida per un "pozzo infinito" è identica a quella di "sorgente infinita", come si può constatare dall'es. seguente:

Superficie di un acciaio con 0.8 % di C e 99.2 % di Fe, esposta a 1000°C per 100 min. ad un atmosfera con potenziale di C = 0.3 %.

Il coefficiente di diffusione D a 1000° è $0.31 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{sec.}$ per cui in 100 minuti (6000 sec.) la

diffusione interesserà $\sqrt{0.31 \cdot 10^{-6} \cdot 6000} = 0.043 \text{ cm} \rightarrow 0.43 \text{ mm.}$ Quindi:

let x = (poni x =)	$\frac{x}{2 \sqrt{Dt}}$	$\text{Erf} \frac{x}{2 \sqrt{Dt}}$ (da tabella5)	$C_x = C_s - (C_s - C_0) \text{erf} \left[\frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \right]$
0.172	2	0.995	$C_x = 0.30 - (0.30 - 0.80) \cdot 0.995 = 0.30 - (-0.49) = 0.79$
0.086	1	0.843	$C_x = 0.30 - (0.30 - 0.80) \cdot 0.843 = 0.72$
0.043	0.5	0.521	$C_x = 0.30 - (0.30 - 0.80) \cdot 0.521 = 0.56$
0	0	0	$C_x = 0.30 - (0.30 - 0.80) \cdot 0 = 0.30$

Per il relativo diagramma vedi pag.25.

Per il calcolo del coefficiente D e di erf vedi tab.4 e 5 a pag.26

ESEMPI

1) Esempio di carburazione

L'estremità di una lastra avente composizione percentuale in peso pari a 0.1 C – 99.9 Fe viene esposta alla temperatura di 1000°C ad un gas carburante che mantiene la superficie costantemente allo 0.93% in peso di C: si tracci il profilo del C sotto la superficie dopo un tempo di esposizione pari a: a) 10 minuti, b) 100 minuti. Si assuma che il coefficiente di diffusione sia costante per concentrazioni inferiori all'1% in peso di C.

Svolgimento:

Dalla tabella allegata 4 si ricava che $D = 10^{-6.5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} = 10^{-6} \cdot 10^{-0.5} = 10^{-6} \cdot 0.316$ (n° che dà

come $\log_{10} = -0.5$), oppure $10^{-0.5} = 10^{1/2} = \sqrt{10} = 0.316$

Caso a): 10 minuti = 600 sec. ; $\sqrt{Dt} = \sqrt{10^{-6} \cdot 0.316 \cdot 600} = 0.0137 \text{ cm}$. (profondità di diffusione corrispondente all'incirca a quella efficace di cementazione).

let x = (poni x =)	$\frac{x}{2 \sqrt{Dt}}$	$\text{Erf} \left[\frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \right]$ (da tabella 5)	$C_x = C_s - (C_s - C_0) \text{erf} \left[\frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \right]$ $C_x = \% \text{ di carbonio in peso}$
0.0548cm = $4\sqrt{Dt}$	2	0.995	$C_x = 0.93 - (0.93 - 0.10) \cdot 0.995 = 0.93 - 0.826 = 0.104$
0.0274cm = $2\sqrt{Dt}$	1	0.843	$C_x = 0.93 - (0.93 - 0.10) \cdot 0.843 = 0.23$
0.0137cm = $1\sqrt{Dt}$	0.5	0.521	$C_x = 0.93 - (0.93 - 0.10) \cdot 0.521 = 0.50$
0 cm = $0\sqrt{Dt}$	0	0	$C_x = 0.93 - (0.93 - 0.10) \cdot 0 = 0.93$

Caso b): 100 minuti = 6000 sec. ; $\sqrt{Dt} = 0.0431 \text{ cm}$.

let x = (poni x =)	$\frac{x}{2 \sqrt{Dt}}$	$\text{Erf} \left[\frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \right]$ (da tabella 5)	$C_x = C_s - (C_s - C_0) \text{erf} \left[\frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \right]$ $C_x = \% \text{ di carbonio in peso}$
0.20 cm	2.32	1.00	$C_x = 0.93 - (0.93 - 0.10) \cdot 1 = 0.93 - 0.83 = 0.10$
0.10 cm	1.16	0.894	$C_x = 0.93 - (0.93 - 0.10) \cdot 0.894 = 0.19$
0.05 cm	0.58	0.582	$C_x = 0.93 - (0.93 - 0.10) \cdot 0.582 = 0.45$
0.043 cm	0.5	0.521	$C_x = 0.93 - (0.93 - 0.10) \cdot 0.521 = 0.50$
0.0 cm	0	0.000	$C_x = 0.93 - (0.93 - 0.10) \cdot 0 = 0.93$

I valori ottenuti sono riportati nei grafici della pag. 25.

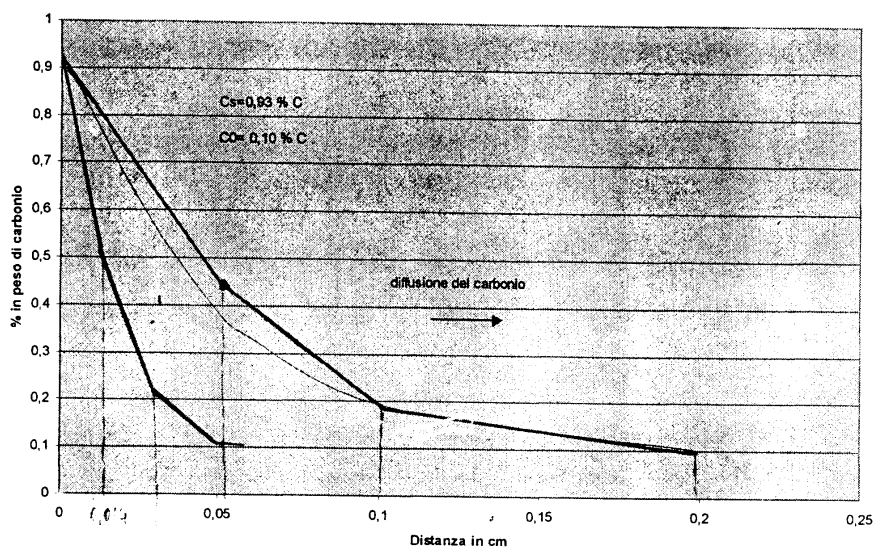
Diffusione del C, in un acciaio cementato, effettuata in forno a vuoto

La velocità di impoverimento di C alla superficie sarà determinata solo dalla diffusione del C verso l'interno dell'acciaio nella parte non cementata.

In questo caso non è possibile utilizzare la equazione di Fick in quanto, pur potendo assumere il cuore dell'acciaio a concentrazione costante di C come un esempio di "pozzo" infinito, la concentrazione del C in superficie diminuisce costantemente con il procedere del processo.

La velocità di impoverimento di C in superficie sarà proporzionale alla differenza di concentrazione fra superficie e cuore, alla temperatura ed inversamente proporzionale alla profondità di cementazione. Se ci sono carburi, si scioglieranno nell'austenite man mano che questa si impoverisce di C, ripristinando la sua saturazione fino alla loro completa soluzione.

Profili di carbonio durante carburazione



La soluzione dell'equazione (1) per un "pozzo" infinito è identica a quella di sorgente infinita; pertanto si applica ancora l'equazione (1). La costante della concentrazione superficiale è tuttavia inferiore alla composizione originale. Un esempio di "pozzo" infinito è presentato nella seguente figura, ove la superficie di un acciaio avente composizione pari a (% in peso) 0,8% C – 99,2% Fe viene esposto ad una atmosfera che ha un potenziale equivalente di carbonio pari a 0,3 % C in 99,7% Fe.

Profilo di carbonio durante decarburazione

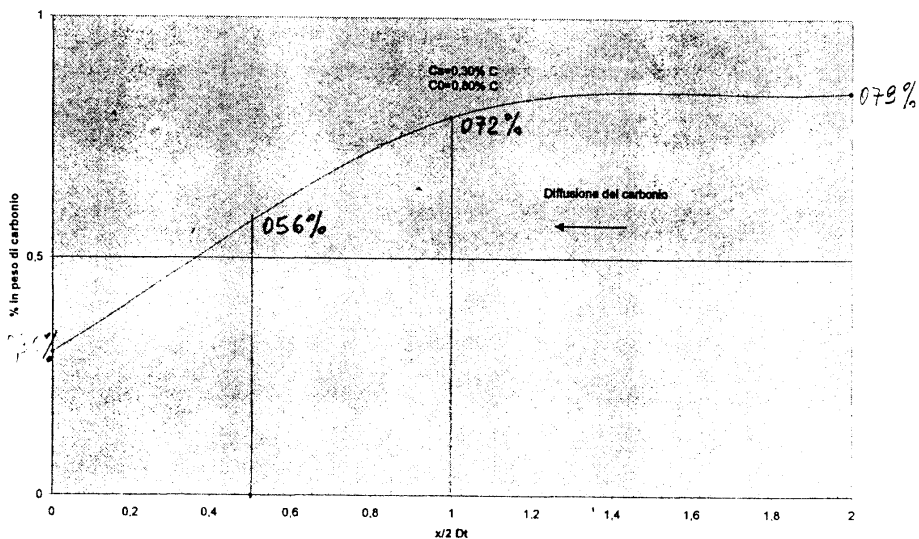


TABLE 4
DIFFUSION DATA

Solute	Solvent	D_0 , cm ² /sec	Q , cal/mole	$D_{500^\circ\text{C}}$, cm ² /sec	$D_{1000^\circ\text{C}}$, cm ² /sec	Reference*
1 C	fcc Fe	0.25	34,500	$[10^{-10.4}]$	$10^{-6.8A}$	(1)
2 C	bcc Fe	0.2	20,100	$10^{-6.4}$	$[10^{-4.1}]$	(1)
3 N	bcc Fe	0.14	17,700	$10^{-5.8}$	$[10^{-3.9}]$	(2)
4 Fe	fcc Fe	0.58	67,900	$[10^{-20.0}]$	$10^{-12.2}$	(2)
5 Fe	bcc Fe	118	67,200	$10^{-16.9}$	$[10^{-9.8}]$	(1)
6 Ni	fcc Fe	0.5	66,000	$[10^{-18.9}]$	$10^{-11.7}$	(3)
7 Mn	fcc Fe	0.35	67,500	$[10^{-19.6}]$	$10^{-12.1}$	(3)
8 C	hcp Ti	5.06	43,500	$10^{-11.6}$	$[10^{-6.8}]$	(2)
9 Cu	Al	0.08	32,600	$10^{-10.3}$	$10^{-6.7M}$	(2)
10 Al	Cu	0.38	43,000	$10^{-12.6}$	$10^{-7.8}$	(2)
11 Cu	Cu	0.2	47,100	$10^{-14.0}$	$10^{-8.8}$	(1),(2)
12 Zn	Cu	0.34	45,600	$10^{-13.4}$	$10^{-8.3}$	(2)
13 Ag	Cu	0.012	35,600	$10^{-12.0}$	$10^{-8.0}$	(2)
14 Au	Cu	0.01	44,900	$10^{-14.6}$	$10^{-9.7}$	(2)
15 Ag	Au	0.024	37,000	$10^{-12.1}$	$10^{-8.0}$	(2)
16 Au	Ag	0.26	45,500	$10^{-13.4}$	$10^{-8.4M}$	(2)
17 Cu	Ag	1.23	46,100	$10^{-13.0}$	$10^{-7.9M}$	(2)
18 Zn	Ag	0.54	41,700	$10^{-12.1}$	$10^{-7.4M}$	(2)
19 Ag	Ag	0.89	45,900	$10^{-13.0}$	$10^{-7.9M}$	(1),(2)
20 Th	W	1.0	120,000	$10^{-23.9}$	$10^{-20.6}$	(2)

[] Metastable at indicated temperature.

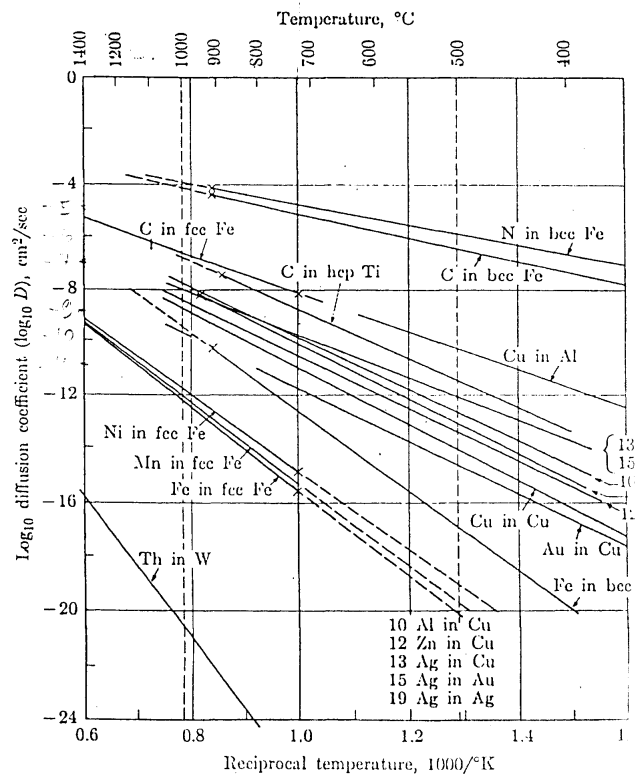
M Calculated, although temperature is above the melting point.

* References: (1) P. G. Shewmon, *Diffusion in Solids*. New York: McGraw-Hill, 1963. (2) C. J. Smithells, *Metals Reference Book*, third edition. Washington, D. C.: Butterworths, 1962, pp. 583 ff. (3) A. G. Guy, *Physical Metallurgy for Engineers*. Reading, Mass.: Addison-Wesley, 1962, p. 251.

TABLE 5
ERROR FUNCTIONS

$z/2\sqrt{Dt}$	$\text{erf}(z/2\sqrt{Dt})^*$
0	0
0.10	0.113
0.20	0.223
0.40	0.428
0.60	0.604
0.80	0.742
1.00	0.843
1.25	0.923
1.50	0.966
2.00	0.995
∞	1.000

* Also, $\text{erf}(-z) = -\text{erf}(z)$.



$$1000/1273\text{K} = 0.78, \quad 1000/1000\text{K} = 1$$

Velocità di cementazione

E' legata a 3 parametri.

Coefficiente U: è la velocità con la quale l'atmosfera cementante cede il C all'acciaio fino a raggiungere in superficie l'equilibrio con il potenziale cementante dell'atmosfera.

L'equilibrio sarà raggiunto quando la $p(C)$ dell'atmosfera sarà uguale alla tensione di evaporazione $p(C)$ sciolto nella superficie dell'acciaio. La tensione di evaporazione del C nell'acciaio varia con gli elementi leganti (es. con il Cr ha una tensione di evaporazione molto più bassa che con il Fe, per cui a parità di $p(C)$ dell'atmosfera, il % di C che ci ritroviamo nell'acciaio, in condizioni di equilibrio, sarà molto più alto negli acciai ricchi in Cr (vedi tabella 6 ed equazione di Gunnerson)

Acier Dénomination DIN	Température de traitement	Pot-C d'équilibre	%C de l'acier
X 105 CrMo 17	1070 °C	0,153	1,086
X 46 Cr 13	1030 °C	0,107	0,480
X 210 Cr 12	980 °C	0,461	1,994
" "	930 °C	0,410	1,994
X 38 CrMoV 51	1020 °C	0,271	0,399
" "	1050 °C	0,272	0,399

Tabella 6

Temperatura T: secondo l'equazione di Arrhenius, più è alta la temperatura e maggiore è la velocità di diffusione del C all'interno; per cui la superficie si impoverirà di C e sarà in condizioni di riceverne altro dal gas per ritornare in equilibrio.

Tenore del C: secondo le equazione di Wells e di Fick più è alto il tenore di C in superficie e maggiore è la velocità di diffusione, per cui succede come per la T.

Coefficiente U

Chiamato anche "carbon transfer coefficient" è il fattore di attività della reazione di cementazione.

Per chiarire il concetto è necessario rifarsi alla equazione di Arrhenius $K = a \cdot e^{\frac{-A}{RT}}$ dove:

K - è una costante legata alla velocità con la quale avviene una reazione chimica e che, secondo la formula, aumenta con l'aumentare della temperatura.

a - è detto fattore di frequenza o fattore preesponenziale, rappresenta essenzialmente la misura del numero di urti fra le molecole reagenti nell'unità di tempo.

A - è l'energia di attivazione che può essere definita come l'eccesso di energia che le molecole dei reagenti devono possedere in più dell'energia cinetica media per avere la possibilità di reagire.

Il calcolo dell'energia libera ΔG di una reazione può soltanto indicare se la reazione può avvenire o no, ma non è sufficiente che sia negativa perché avvenga.

Per es. l'O₂ e l'H₂ a temperatura ambiente non reagiscono, o meglio, la reazione è talmente lenta che in pratica non avviene. Perché avvenga è necessario che a e A aumentino, o intervenendo sulla temperatura o ricorrendo a catalizzatori o a scariche ioniche (plasma).

Attenzione: nessun catalizzatore può far avvenire una reazione con ΔG positivo.

Nel caso della cementazione è già stato detto che a parità di temperatura, fra le reazioni in grado di cedere C la più attiva è quella del CO+H₂ con un rapporto H₂/CO pari a 1.7.

Per classificare l'attività delle reazioni di cementazione è stato introdotto il coefficiente U che esprime la velocità con la quale un'atmosfera carburante riesce a far salire la concentrazione di C della superficie dell'acciaio fino al potenziale di C dell'atmosfera (fig.8).

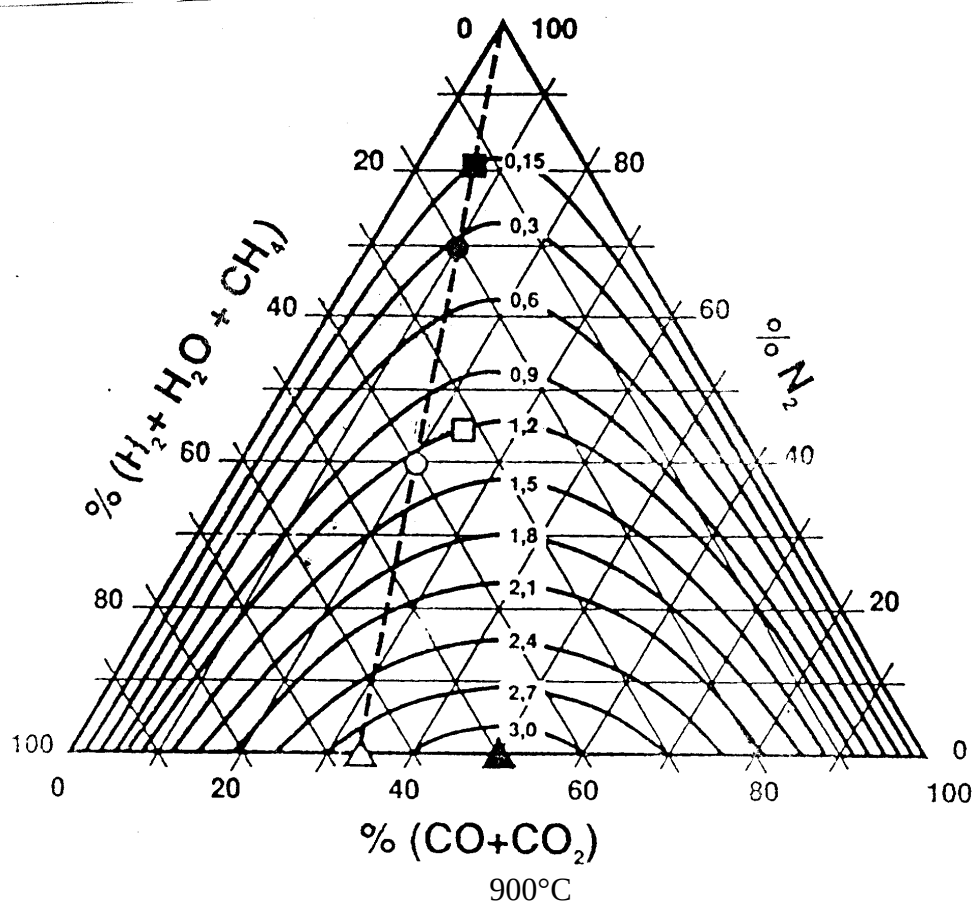
$$\%C_{\text{sup. acc.}} - \%C_0 \text{ iniziale acc.}$$

$$\text{In pratica } \frac{\%C_{\text{pot. c atm}} - \%C_0 \text{ iniziale acc.}}{\%C_{\text{pot. c atm}} - \%C_0 \text{ iniziale acc.}} = f(U, t)$$

$$\%C_{\text{pot. c atm}} - \%C_0 \text{ iniziale acc.}$$

dove U è il coefficiente di attività. (= Carbon Transfer Coefficient; 1/U = Carbon Transfer Resistance)

t è il tempo in minuti primi.



■ 20% di CH ₃ OH dissociato in N ₂	(8% CO ; 12% H ₂ ; 80% N ₂)	→ U=0.15·10 ⁻⁵ cm/sec
● 30% di CH ₃ OH dissociato in N ₂	(10% CO ; 20% H ₂ ; 70% N ₂)	→ U=0.35·10 ⁻⁵ cm/sec
□ Endogas da C ₃ H ₈	(23% CO ; 32% H ₂ ; 45% N ₂)	→ U=1.2·10 ⁻⁵ cm/sec
○ Endogas da CH ₄	(20% CO ; 40% H ₂ ; 40% N ₂)	→ U=1.3·10 ⁻⁵ cm/sec
Δ CH ₃ OH dissociato	(33% CO ; 67% H ₂ ; 0% N ₂)	→ U=2.8·10 ⁻⁵ cm/sec
▲ CO + H ₂	(50% CO ; 50% H ₂ ; 0% N ₂)	→ U=3.1·10 ⁻⁵ cm/sec

Fig.8 Coefficiente di attività di alcune miscele cementanti.

E' da notare che in pratica la temperatura non ha influenza perché anche se aumenta l'attività di trasferimento, aumenta pure la velocità di diffusione del C nell'acciaio.

I due diagrammi di fig.9 illustrano alle temperature di 900° e 1000°C le curve di avvicinamento, nel tempo, del C della superficie dell'acciaio al potenziale di C della miscela cementante.

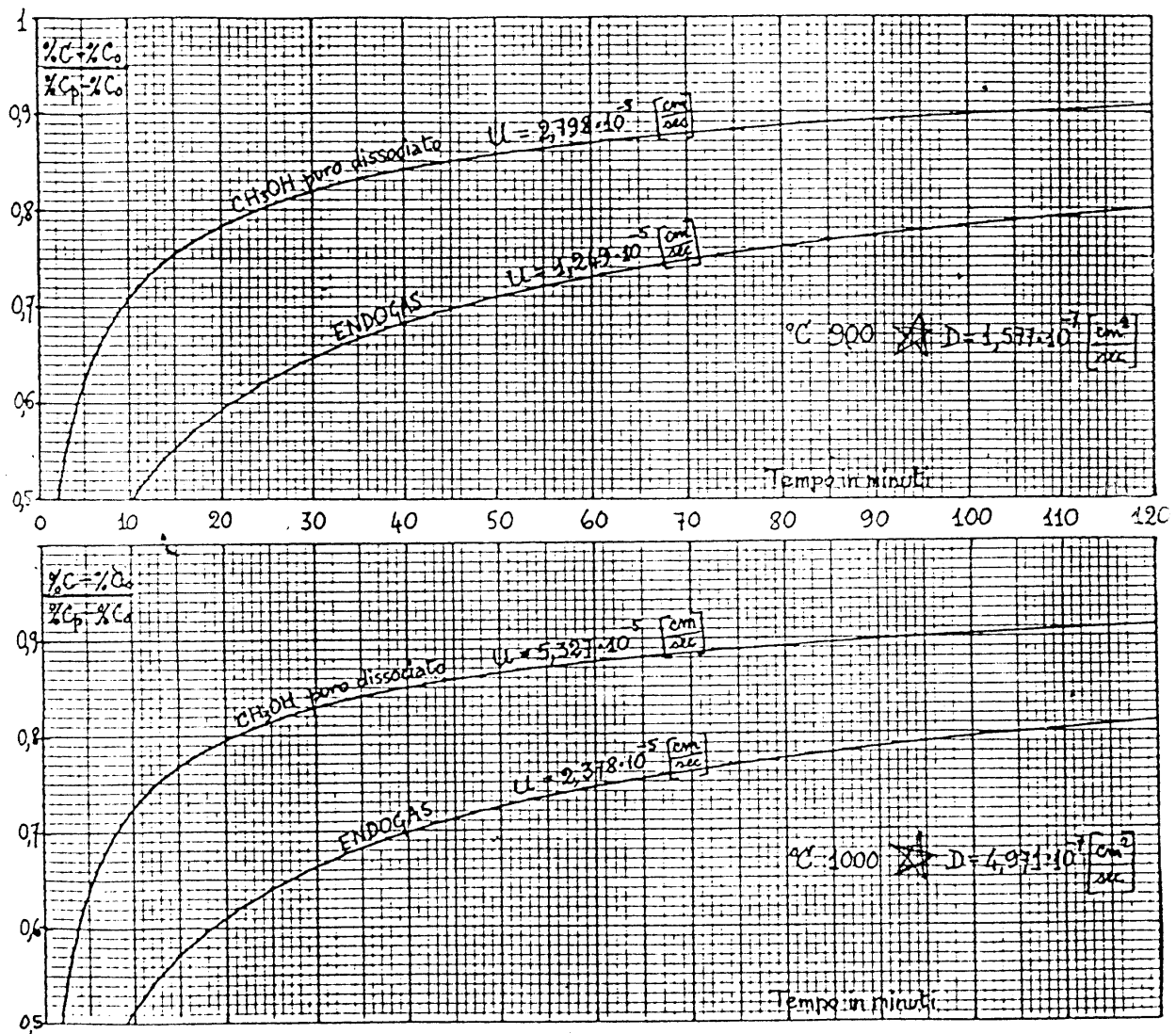


Fig.9 Curve di avvicinamento del C nell'acciaio rispetto al potenziale di C dell'atmosfera.

Risulta evidente che il diagramma che riporta la velocità di assorbimento del C, com'è fatto nel diagramma pag.30, è puramente teorico, almeno nella sua parte iniziale, perché in realtà l'assorbimento di C all'inizio della cementazione sarà condizionato non dalla capacità di assorbire il C dell'acciaio ma dalla disponibilità dell'atmosfera a cederlo.

In realtà quindi il diagramma sarà modificato, a seconda del valore del coefficiente U dell'atmosfera cementante, come indicano le linee continue riportate nei diagrammi n°10 (6A e 6B).

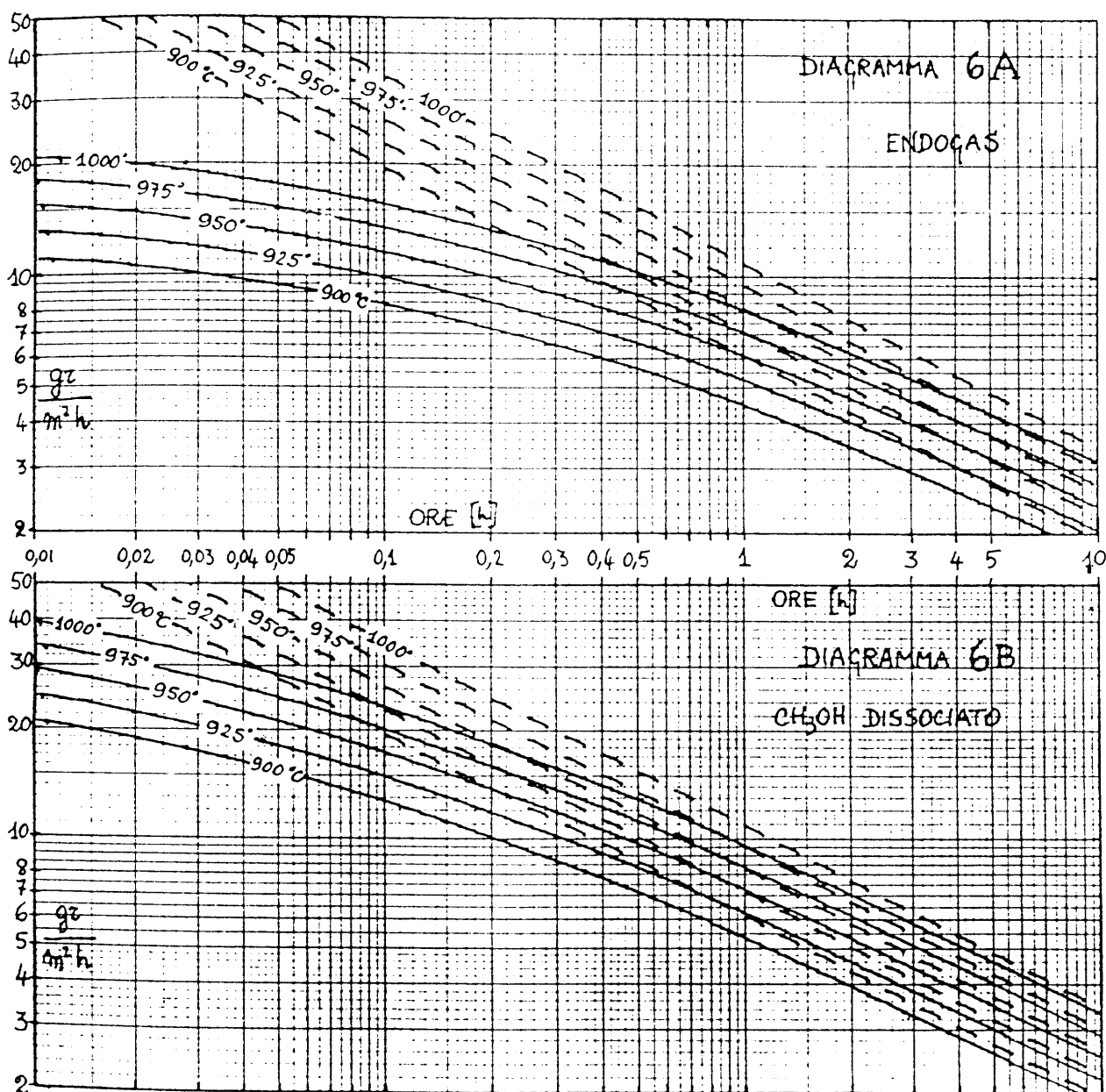


Fig.10 Diagramma dell'assorbimento reale del C da parte dell'acciaio (linee continue).

Quantità assolute di C assorbito dall'acciaio durante la cementazione

Conoscendo la velocità di assorbimento del C da parte dell'acciaio è sufficiente calcolare l'integrale da 0 al tempo h dell'equazione che la esprime.

Nel caso più semplice che si riferisce all'equazione c) di pag.18 potremo scrivere:

$$\text{Kg/m}^2 = \int_0^h \frac{13.77 \, dh}{10^{3722/k} \sqrt{h}} = \frac{13.77}{10^{3722/k}} \cdot \left[\frac{1}{-\frac{1}{2} h^{-1/2}} \right] = \frac{13.77 \sqrt{h} \cdot 2}{10^{3722/k}}$$

Tenendo conto degli assorbimenti evidenziati dalle linee continue dei diagrammi 6A e 6B della fig.10 si sono tracciate le curve del diagramma di fig.11.

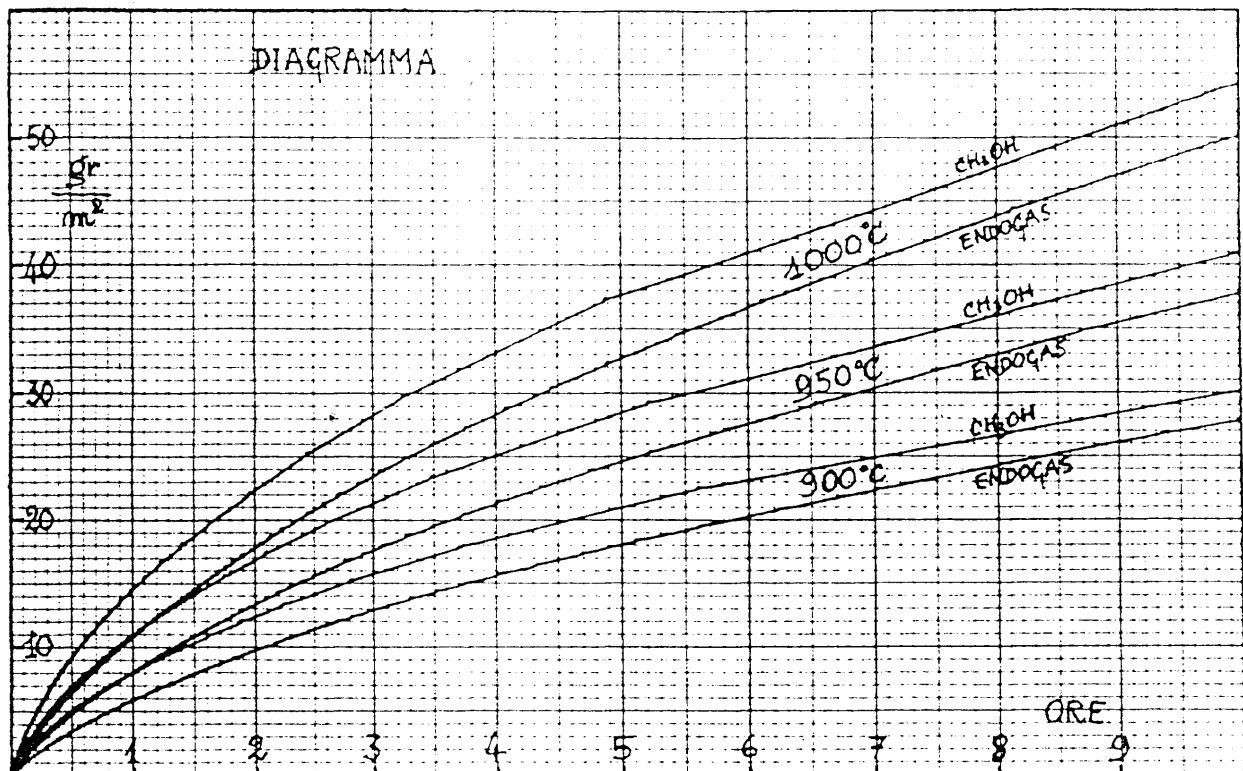


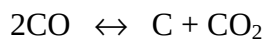
Fig.11 Assorbimento reale di C da parte dell'acciaio durante la cementazione.

Altri sistemi di calcolo della costante K

Negli esempi seguenti viene a volte calcolato il valore di K invertendo numeratore e denominatore dell'equilibrio chimico considerato. Agli effetti dei valori ottenuti non cambia nulla, è sufficiente fare l'inverso se si vogliono i valori di K dell'equilibrio corretto.

Harris

Harris ha trovato un'equazione molto semplice che riguarda l'equilibrio della reazione



$$K = \frac{p(\text{CO}_2)}{p^2(\text{CO})} = 10^{\left[\frac{8870}{K} - 9.06 \right]}$$

$$\text{Es: } K_{927^\circ\text{C}} = 10^{\left[\frac{8870}{1200} - 9.06 \right]} = 0.021 \quad (\text{calcolato con } \Delta G \text{ della tab.3 si ottiene } 0.0175)$$

Barin e Knacke

1) Un altro sistema di calcolo del K semplificato è stato messo a punto elaborando delle tabelle che accanto ai valori di energia libera ΔG alle varie temperature K di ogni sostanza vengono calcolati i rispettivi valori divisi per R, K, $\lg_e 10$. E' quindi sufficiente fare la somma di tali valori per ottenere direttamente $\lg_{10} K$ della reazione, avendo cura di ritenere negativi i valori a sinistra e positivi quelli a destra della reazione. (Vedi tabb, a fondo volume).

Sempre nelle stesse tabelle vengono riportate, alle varie temperature K, i seguenti valori

C_p: i calori molari a pressione costante in cal / mole·K
H: entalpia Kcal/mole
S: entropia cal / mole·K
G: energia libera Kcal/mole
BT: $G / R \cdot K \cdot \ln 10$ (R = 1.987 cal)

I valori riportati in queste tabelle possono essere diversi da quelli esposti in altre tabelle, in quanto i dati disponibili in letteratura sono soggetti a continui aggiornamenti dovuti alla maggiore accuratezza di misura e variano quindi a seconda degli autori.

Tali variazioni non influiscono normalmente sulla validità dei calcoli nelle applicazioni pratiche.

E' importante notare che usando il BT di queste tabelle per il calcolo del log di K si ottiene il $\log_{10}$ di K che per essere trasformato in ln va moltiplicato per il ln di 10 che è 2.3026.

Esempi:

a) calcolo di $K = \frac{p^2(\text{CO})}{p(\text{CO}_2)}$ usando la colonna BT a 1200 K

$$\lg_{10} K = 2 \cdot 16149 (\text{CO}) - 29789 (\text{CO}_2) - 0.784 (\text{C}) = 1.725 ; K = 10^{1.725} = 53.09$$

b) calcolo di K usando la colonna G a 1200 K

$$\begin{array}{l} G \text{ della } \text{CO}_2 -163544 \quad G \text{ del CO} - 88658 \cdot 2 \quad G \text{ del C} - 4305 \\ +9467 \\ \lg_{10} K = \frac{\quad}{1.987 \cdot \ln 10 \cdot 1200} = 1.724; K = 10^{1.724} = 52.97 \end{array}$$

2) Si è già visto a pag.7 il calcolo della costante K in funzione della sola temperatura utilizzando dei parametri specifici per ogni reazione. Tali parametri, elaborati da Montevicchi, sono disponibili, per alcune reazioni, nelle tabelle allegate, altri, elaborati da Beiss per le reazioni di ossidazione, sono anch'essi disponibili al fondo del volume:

Es; $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$

$$K = \frac{p^2(\text{CO})}{p(\text{CO}_2)} = 53.7 \quad (\text{a } 927^\circ\text{C})$$

$$\lg_{10} K = -21.7943 + 3.9694 \cdot 10^{-2} \cdot T - 2.2269 \cdot 10^{-5} T^2 + 4.6042 \cdot 10^{-9} T^3$$

Calcolato a 1200 K dà 1.73 per cui $K = 53.7$

Il calcolo di tali parametri non è particolarmente laboriosa in quanto il $\lg_{10} K$ è praticamente una funzione lineare (vedi diagramma 1 di pag.8) della reazione, dopo di che si può impostare un

sistema di 4 equazioni a 4 incognite per trovare i 4 parametri che risolvono il sistema. Vedi esempio qui sotto riportato.

E' evidente che si può ridurre il sistema a 3 o 2 equazioni ma i valori lgK ottenuti saranno più approssimati.

Es. sia dato l'equilibrio: $\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$

Si cercano i valori del lg di K a quattro temperature crescenti, utilizzando per esempio le tabelle di Barin-Knacke alla colonna BT

T°C	T°K	BT (CH ₄)	BT (½ O ₂)	BT(CO)	BT (2H ₂)	log K
627	900	-15.084	-5.708	+ 17.421	+ 14.968	= +11.597
827	1100	-14.693	-5.825	+ 16.481	+ 15.402	= +11.365
1027	1300	-14.532	-5.932	+ 15.879	+ 15.794	= +11.209
1227	1500	-14.502	-6.030	+ 15.473	+ 16.148	= +11.089

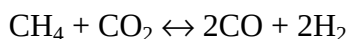
e si imposta un sistema di quattro equazioni a quattro incognite $A_0 A_1 A_2 A_3$

$$\left\{ \begin{array}{l} A_0 \cdot 1 + A_1 \cdot T + A_2 \cdot T^2 + A_3 \cdot T^3 = \text{Log K} \\ A_0 \cdot 1 + A_1 \cdot 900 + A_2 \cdot 900^2 + A_3 \cdot 900^3 = 1.597 \\ A_0 \cdot 1 + A_1 \cdot 1100 + A_2 \cdot 1100^2 + A_3 \cdot 1100^3 = 11.365 \\ A_0 \cdot 1 + A_1 \cdot 1300 + A_2 \cdot 1300^2 + A_3 \cdot 1300^3 = 11.209 \\ A_0 \cdot 1 + A_1 \cdot 1500 + A_2 \cdot 1500^2 + A_3 \cdot 1500^3 = 11.089 \end{array} \right.$$

Risolvendo il sistema si trova:

$$14.654 - (6.0517 \cdot 10^{-3}) \cdot T + (3.7 \cdot 10^{-6}) \cdot T^2 - (8.3333 \cdot 10^{-10}) \cdot T^3 = \log K$$

Altro esempio:



°C	K						log K
627	900	-15.084	- 34.992	+	34.842	+ 14.968	= -0.266
827	1100	-14.693	-31.185	+	32.962	+ 15.402	= +2.486
1027	1300	-14.532	-28.627	+	31.758	+ 15.794	= +4.393
1227	1500	-14.502	-26.811	+	30.946	+ 16.148	= +5.781

$$\left\{ \begin{array}{l} A_0 \cdot 1 + A_1 \cdot 900 + A_2 \cdot 900^2 + A_3 \cdot 900^3 = -0.266 \\ A_0 \cdot 1 + A_1 \cdot 1100 + A_2 \cdot 1100^2 + A_3 \cdot 1100^3 = +2.486 \\ A_0 \cdot 1 + A_1 \cdot 1300 + A_2 \cdot 1300^2 + A_3 \cdot 1300^3 = +4.393 \\ A_0 \cdot 1 + A_1 \cdot 1500 + A_2 \cdot 1500^2 + A_3 \cdot 1500^3 = +5.781 \end{array} \right.$$

Risolvendo il sistema si trova:

$$-31.8477 + 5.9267 \cdot 10^{-2} \cdot T - 3.2975 \cdot 10 \cdot T^2 + 6.7917 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 = \log K$$

Carbonio di saturazione dell'austenite negli acciai legati

Fino ad ora tutti i calcoli fatti erano riferiti ad acciai al C contenenti gli elementi leganti limitati alle pure necessità di elaborazione dell'acciaio.

Gli elementi leganti condizionano, aumentandolo o diminuendolo, il campo dell'austenite, modificando quindi il C_{sat} della stessa.

In queste condizioni il potenziale di C usato per cementare un acciaio al C non dà più gli stessi incrementi di C sulla superficie di un acciaio legato.

Gli esempi più eclatanti riguardano gli acciai fortemente legati al Cr e nella tab.6 pag.27 viene confrontato il potenziale di C dell'atmosfera (riferito agli acciai al C) e la concentrazione di C ottenuta sulla superficie dell'acciaio.

Formula di Gunnarson

Gunnarson ha elaborato una formula con la quale si può quantificare l'influenza dei vari elementi leganti sulla percentuale di C necessario a saturare l'austenite

$$\log_{10} \frac{\%C_{sat} \cdot \text{acciai legati}}{\%C_{sat} \cdot \text{acciai al C}} = \%Si \cdot 0.055 - \%Mn \cdot 0.013 - \%Cr \cdot 0.04 + \%Ni \cdot 0.014 - \%Mo \cdot 0.013$$

$$\text{da cui } \frac{\%C_{sat} \cdot \text{acc. leg.}}{\%C_{sat} \cdot \text{acc. C}} = 10^{(\%Si \cdot 0.055 - \%Mn \cdot 0.013 - \%Cr \cdot 0.04 + \%Ni \cdot 0.014 - \%Mo \cdot 0.013)}$$

Dalla formula si evince che se il valore del $\log_{10}$ è 0 il rapporto è 1 (come è intuibile), se la somma è > di 0 il $\log_{10}$ diventa maggiore di 1 e quindi il % C_{sat} acciai legati deve essere maggiore di quello degli acciai al C per avere la stessa % di C in superficie, viceversa se la somma è < di 0.

Si può notare come gli elementi carburogeni siano tutti preceduti dal segno – mentre gli altri dal segno +. Questo significa che a parità di potenziale di C dell'atmosfera gli acciai contenenti elementi carburogeni subiscono un arricchimento maggiore di C in superficie, come d'altronde già evidenziato nella tabella degli acciai al cromo.

Metodo sperimentale

Nel caso in cui l'applicazione della formula di Gunnarson non sia possibile per la presenza di elementi non considerati o che siano presenti elementi in tenori molto elevati, si può seguire un metodo sperimentale che permette di ricavare un fattore di correzione affidabile.

Si devono caricare in un forno ad atmosfera controllata, con potenziale di C al valore desiderato, un provino di acciaio al C ed uno dell'acciaio da esaminare. Dopo una permanenza in forno di almeno due ore per permettere alla superficie dei provini di entrare in equilibrio con l'atmosfera, si estraggono e si analizza il tenore di C delle superfici. Il loro rapporto corrisponde al coefficiente di Gunnarson.

Regolazione automatica del potenziale di C in un forno.

La regolazione automatica del C è possibile, in tempo reale, memorizzando in un calcolatore le costanti di equilibrio K alle varie temperature della reazione che viene presa in considerazione.

Una termocoppia inserita nel forno richiama la K di equilibrio relativa alla temperatura alla quale si trova il forno, o addirittura lo fa calcolare dal calcolatore usando l'equazione illustrata a pag.7.

Un segnale dell'analizzatore indica la concentrazione di CO₂ (o di O₂) che viene inserita nell'algoritmo dell'equilibrio K, modificato dal coefficiente di attività **a**, che viene impostato come set point della % di C desiderata.

Se la concentrazione di CO₂ è più alta o più bassa di quella corrispondente all'equilibrio così impostato, il segnale che darà il calcolatore come potenziale di C sarà più basso o più alto di quello impostato come set point, partirà quindi un segnale di apertura o chiusura del metano di arricchimento dell'endogas di cementazione.

$$K_T \cdot a = \frac{p(\text{CO}_2)}{p^2(\text{CO})} \quad ; \quad K_T = \frac{p(\text{CO}_2)}{p^2(\text{CO})} \cdot \frac{1}{a}$$

Es: Nel caso di utilizzo di endogas per cementare a 927°C, con fattore **a** trovato sperimentalmente uguale a 1.96 per ottenere un potenziale di C pari a 0.8%, si avrà:

$$K_T 927^\circ\text{C} = 0.0175$$

$$P^2(\text{CO}) = 0.2^2 = 0.04$$

$$P(\text{CO}_2) = \text{valore dell'analizzatore a raggi infrarossi}$$

Quando l'equilibrio : $\frac{p(\text{CO}_2)}{p^2(\text{CO})}$ sarà uguale a $(0.0175 \cdot 1.96) = 0.034$ il potenz. di C letto sarà 0.8%

Quando sul set point del regolatore di C della cementazione impostiamo 0.80%C in realtà il regolatore introduce il fattore 1.96. Dopo di ché, se il valore di K che andrà a calcolare è maggiore di 0.034, darà ordine di aprire il metano di arricchimento, altrimenti di chiuderlo.

Automazione completa del ciclo di cementazione

A) Tenore di C superficiale

E' possibile automatizzare tutta l'impostazione della regolazione del C mettendo a set point solo la temperatura e la % di C desiderata.

Impostando la temperatura il calcolatore può andarsi a cercare il valore di K teorico dell'equilibrio dei gas di cementazione e memorizzarlo (vedi pag.7)

$$1) K = e^{a + bT + cT^2 + dT^3} \quad e = \text{base dei logaritmi naturali}$$

Sempre in base alla temperatura può calcolarsi il valore del C di saturazione dell'austenite (vedi pag.13)

$$2) \% \text{C}_{\text{sat}} = 1.6667 \cdot 10^{-10} T^3 + 6.1345 \cdot 10^{-7} T^2 + 7.211 \cdot 10^{-4} \cdot T - 0.706$$

Conoscendo la % C_{sat} ed il valore del %C messo a set point è possibile calcolare il valore della costante di attività **a** relativa all'equilibrio $K = \frac{p^2(\text{CO})}{p(\text{CO}_2)}$ che è il K che si ottiene con la 1)

$$3) a = 10^{\lg \left[\frac{\% C}{\% \text{C}_{\text{sat}}} - 0.26 \left(1 - \frac{\% C}{\% \text{C}_{\text{sat}}} \right) \right]}$$

Se si cementano acciai legati bisognerà tenere conto che il potenziale di C dell'atmosfera andrà corretto secondo i parametri dell'equazione di Gunnarson.

$$4) \% C \text{ acc.legati} = \% C \cdot \text{acc.al c} \cdot 10^{(\% \text{ Si } 0.055 - \% \text{ Mn } 0.013 - \% \text{ Cr } 0.04 + \% \text{ Ni } 0.014 - \% \text{ Mo } 0.013)}$$

e quindi il coefficiente **a** andrà corretto moltiplicandolo per 10 elevato secondo Gunnarson

Nel caso di utilizzo di endogas e quindi lavorando con $p^2(\text{CO})$ costante, impostando la temperatura t , il $\% C$ che si vuole ottenere e l'analisi dell'acciaio da cementare, il calcolatore potrà ricavarsi automaticamente il valore della $p(\text{CO}_2)$ in equilibrio con la $\%C$ impostata e regolare la condotta dell'arricchimento.

$$p(\text{CO}_2) = K_t \cdot p^2(\text{CO}) \cdot a$$

$p(\text{CO}_2)$ = segnale che arriva al calcolatore dall'analizzatore a infrarossi del gas cementante

$$K_t = e^{a+bT+cT^2+dT^3}$$

t : temperatura impostata

$$T = t + 273$$

$p^2(\text{CO}) = 0.04$ per l'endogas da CH_4

$$a = 10 \left[\lg_{10} \frac{\%C \cdot G}{\%C_{\text{sat}}} - 0.26 \left[1 - \frac{\%C \cdot G}{\%C_{\text{sat}}} \right] \right]$$

$\%C$ = carbonio impostato

G = coefficiente ricavato dalla formula di Gunnarson: $10^{(\% \text{ Si } 0.055 - \% \text{ Mn } 0.013 - \text{ecc.})}$

$\%C_{\text{sat}}$ = vedi 2-

Seguendo lo stesso criterio è possibile fare la regolazione analizzando la $p(\text{O}_2)$ con la sonda ad ossigeno.

$$p^2(\text{CO})$$

Volendo è possibile assumere come set point del processo ----- usando due analizzatori,

$$p(\text{CO}_2)$$

per evitare che variazioni nella composizione dell'endogas creino scompensi nel calcolo.

E' molto più razionale però mettere un controllo di $p(\text{O}_2)$ nel generatore di endogas tramite una sonda ad ossigeno, che è estremamente semplice ed affidabile, al fine di avere un endogas con $p(\text{CO})$ costante ed al tempo stesso un controllo della condotta del generatore per evitare depositi di fuliggine ed inquinamento dei catalizzatori. Il generatore lavora a temperatura costante e $p(\text{CO})$ costante per cui il segnale della sonda del generatore può essere inviato ad un semplice regolatore di temperatura che accetti segnali da 0 a 2000 millivolt, senza nessuna necessità di elaborazione matematica.

B) Profondità di cementazione

E' abbastanza semplice prevedere la durata di un ciclo di cementazione adottando la formula di Harris

$$P = \frac{803 \sqrt{h}}{10^{3722/T}} \quad \text{dalla quale si ricava} \quad h = \frac{p^2 \cdot 10^{7444/T}}{803^2}$$

L'uso del calcolatore, con l'estrema versatilità che presenta, induce ad escogitare sistemi per abbreviare la durata della cementazione.

Si è già visto che la velocità è legata a 3 fattori:

- coefficiente di attività dell'atmosfera U, sul quale non è possibile intervenire col calcolatore.
- temperatura T. L'unico vantaggio che può dare il calcolatore è l'abbassamento automatico alla temperatura di tempra quando si è raggiunta la profondità di cementazione.

Invece il tentativo di arricchire di C i pezzi già in fase di riscaldamento, quando si oltrepassa la temperatura di 800°C, non dà grossi vantaggi. Semmai crea dei problemi di disuniformità di profondità in quanto i pezzi all'esterno del cestello di carica arrivano a 800°C prima di quelli a cuore e quindi avranno profondità maggiori, mentre sui pezzi a cuore si corre il rischio di avere depositi di fuliggine perché non sono ancora in temperatura quando comincia l'arricchimento del gas cementante.

- Tenore di C superficiale o potenziale di C dell'atmosfera che aumenta la velocità di diffusione del C.

Questa è l'unica strada percorribile con successo sfruttando le capacità di calcolo dell'elaboratore.

Si tratta quindi di iniziare la cementazione con un potenziale di C vicino a quello di saturazione dell'austenite per poi abbassarlo al valore nominale di 0.8 – 0.9 % in tempo utile affinché per diffusione, il C si attesti su tale percentuale in modo uniforme fino alla zona di inizio diffusione.

Il diagramma mostra in modo schematico questo andamento

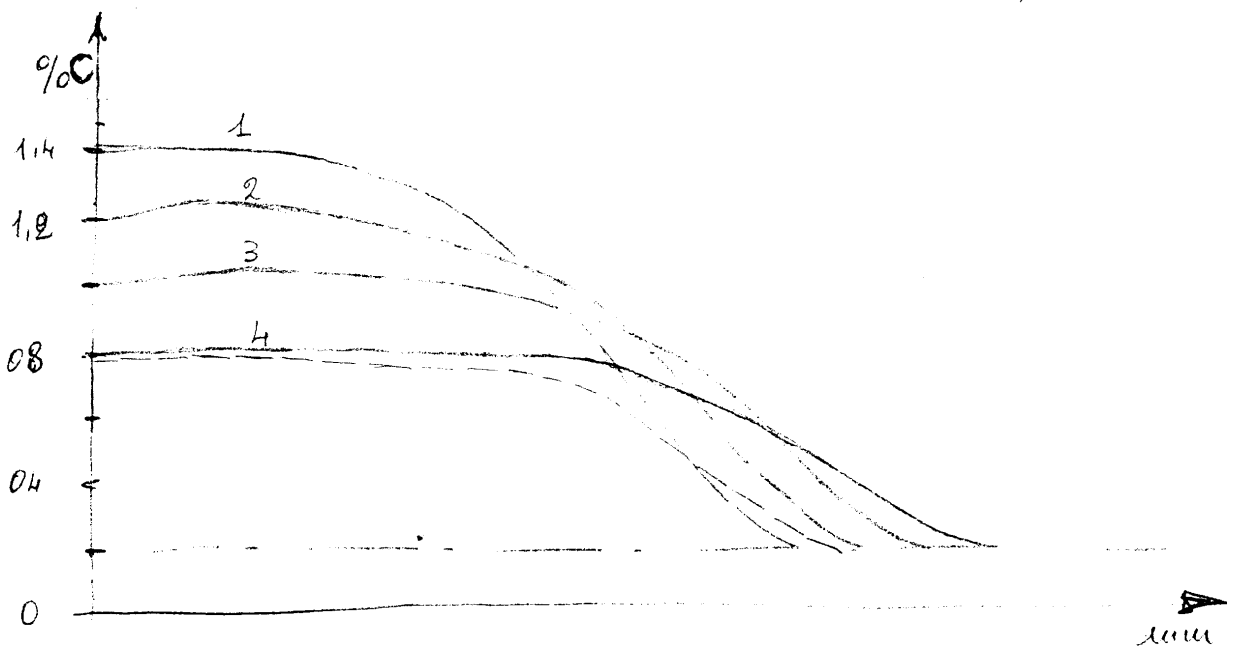


Fig.12 Curva 1: inizio cementazione C = 1.4%

Curve 2-3-4: comportamento del gradiente di C nell'acciaio quando si passa dal potenziale 1.4% al 0.8% di C

Curva 4 tratteggiata: curva ottenibile cementando con potenziale di C = 0.8% a parità di tempo

Giocando sui tempi di arricchimento con saturazione dell'austenite (fase chiamata comunemente boost, dall'inglese) e sui tempi di diffusione è anche possibile pilotare la forma delle curve di arricchimento dando (entro certi limiti) degli incrementi di C diversi da quelli classici.

Il guadagno di tempo dipende dall'aumento della velocità di diffusione con l'aumento del tenore di C.

Passando da valori di 0.8% a 1.4% C l'incremento è da 14 a 19 mol · 10⁷ / cm² sec., ma questa economia incide solo nella fase di boost.

Tenendo conto del tempo di salita in temperatura, del tempo di diffusione e dell'abbassamento di temperatura per la tempra, questo risparmio non ha praticamente incidenza nelle cementazioni poco profonde (<0,5 mm), diventa invece un risparmio notevole nelle cementazioni lunghe (2 – 3 mm di profondità).

Il tempo di diffusione rispetto al tempo di boost è legato, come si è già detto, alla forma della curva %C /mm che si vuole ottenere.

Bisogna tenere presente inoltre che nel periodo di diffusione il C superficiale diminuisce non solo perché diffonde verso l'interno ma anche perché essendo in equilibrio con il gas, viene ceduto all'atmosfera cementante realizzando quindi un fenomeno di decarburazione.

Tenendo conto delle considerazioni fatte non è possibile trovare un modello generico per stabilire le durate del boost e della diffusione per ottenere una certa profondità di carburazione. In pratica si adotta un tempo di diffusione pari al 20% del boost e tenendo conto dell'aumento della velocità di diffusione in quella fase l'equazione di Harris si può modificare in:

$$\text{Boost } h = 0.8 \cdot 14/19 \cdot \frac{P^2 \cdot 10^{7444/T}}{803^2} ; \quad \text{diffusione } h = 0.2 \cdot \frac{P^2 \cdot 10^{7444/T}}{803^2}$$

Tempo totale della cementazione

$$h = (0.8 \cdot 14/19 + 0.2) \cdot \frac{P^2 \cdot 10^{7444/T}}{803^2} = 0.789 \cdot \frac{P^2 \cdot 10^{7444/T}}{803^2}$$

Il risparmio del tempo di cementazione è quindi di circa il 20% ed è a tale limite che si avvicina il risparmio totale del ciclo se la cementazione è molto profonda.

Considerazioni pratiche

Il calcolatore elettronico ha una enorme potenza di calcolo che permette di poter sfruttare tutte le elaborazioni teoriche sugli equilibri chimici che interessano la cementazione.

Quindi la possibilità di inserire tutte le equazioni viste può far pensare che il processo sia diventato di assoluta affidabilità e possa essere condotto con la migliore ottimizzazione e ripetibilità senza più bisogno di controlli intermedi e finali. In realtà è vero che condurre una cementazione con l'ausilio del computer offre grossi vantaggi, ma è altrettanto vero che il risultato finale non sempre è raggiunto in modo conforme ai dati inseriti.

Molte variabili non sono ancora state modellizzate matematicamente e possono condurre a delle deviazioni notevoli; per citarne alcune: grossezza del grano cristallino, impurezze, contenuto di Al libero e sotto forma di nitruri ai bordi dei grani, stato superficiale dei particolari lavorati alle macchine utensili con relative tensioni di incrudimento superficiale, presenza di oli da taglio, pulizia delle superfici, preparazione delle superfici con sgrassanti o detersivi che possono lasciare uno strato di fosfati che accelerano lo scambio del C con l'atmosfera, ossidazione superficiale precementante che agisce allo stesso modo.

A questo elenco di dati che interessa direttamente l'equilibrio termochimico del processo, si devono aggiungere altre variabili relative agli impianti: deriva degli analizzatori (a raggi infrarossi o sonde a O₂), manutenzione del sistema di riscaldamento e di isolamento termico del forno, pulizia delle pareti, efficienza delle ventole di agitazione dell'atmosfera e uniformità della temperatura del forno.

E' necessario quindi considerare il computer come un valido mezzo per il controllo dei parametri di processo ma si deve anche tenere conto che è pur sempre una macchina e quindi non può sopperire da solo alla complessità delle variabili che entrano in gioco in un ciclo di cementazione.

La complessità delle variabili può essere tenuta sotto controllo solo con l'applicazione completa delle norme che regolano l'organizzazione aziendale per la qualità. In questo ambito il computer va considerato come un garante del controllo di alcune fasi importanti del "processo speciale", che è la cementazione, come è richiesto dalle norme ISO 9000.

Sostanza	ΔH°	Sostanza	ΔH°	Sostanza	ΔH°
$\text{Al}_2\text{O}_3(s)$	-400,4	$\text{HF}(g)$	- 64,2	$\text{NaCl}(s)$	- 98,2
$\text{CH}_4(g)$	- 17,9	$\text{HNO}_3(l)$	- 41,4	$\text{NaNO}_3(s)$	-101,5
$\text{C}_2\text{H}_6(g)$	- 20,2	$\text{H}_2\text{O}(l)$	- 68,3	$\text{NaOH}(s)$	-102,0
$\text{CH}_3\text{OH}(l)$	- 57,0	$\text{H}_2\text{O}(g)$	- 57,8	$\text{NiO}(s)$	- 58,4
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)$	- 66,4	$\text{H}_2\text{O}_2(l)$	- 44,8	$\text{O}_3(g)$	+ 34,0
$\text{CO}(g)$	- 26,4	$\text{H}_2\text{S}(g)$	- 4,8	$\text{PbO}(s, \text{rosso})$	- 52,4
$\text{CO}_2(g)$	- 94,0	$\text{H}_2\text{SO}_4(l)$	-193,9	$\text{SO}_2(g)$	- 71,0
$\text{CaCO}_3(s)$	-288,4	$\text{KCl}(s)$	-104,2	$\text{SO}_3(g)$	- 94,4
$\text{CaO}(s)$	-151,9	$\text{KClO}_3(s)$	- 93,5	$\text{SiF}_4(g)$	-370,0
$\text{Ca}(\text{OH})_2(s)$	-235,8	$\text{MgCO}_3(s)$	-266,0	$\text{SiO}_2(s, \text{quarzo})$	-205,4
$\text{CoO}(s)$	- 57,2	$\text{MgO}(s)$	-143,8	$\text{SrO}(s)$	-141,1
$\text{Cr}_2\text{O}_3(s)$	-272,7	$\text{NH}_3(g)$	- 11,0	$\text{SrCO}_3(s)$	-291,2
$\text{CuO}(s)$	- 37,1	$\text{N}_2\text{H}_4(l)$	+ 12,0	$\text{UF}_4(s)$	-443,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$	-196,5	$\text{NH}_4\text{Cl}(s)$	- 75,4	$\text{UO}_2(s)$	-270,0
$\text{Fe}_3\text{O}_4(s)$	-267,0	$\text{NO}(g)$	+ 21,6	$\text{UO}_3(s)$	-302,0
$\text{HCl}(g)$	- 22,1	$\text{Na}_2\text{CO}_3(s)$	-270,3	$\text{ZnO}(s)$	- 83,2

Tab.1 Valori dell'entalpia standard per alcuni composti a 25°C.

Sostanza	S°	Sostanza	S°	Sostanza	S°
$\text{Al}(s)$	6,8	$\text{Fe}(s)$	6,5	$\text{NaCl}(s)$	17,3
$\text{Al}_2\text{O}_3(s)$	12,2	$\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$	21,5	$\text{NaOH}(s)$	15,3
$\text{C}(s, \text{grafite})$	1,4	$\text{H}_2(g)$	31,2	$\text{Ni}(s)$	7,2
$\text{CH}_4(g)$	44,5	$\text{H}_2\text{O}(l)$	16,7	$\text{NiO}(s)$	9,2
$\text{CO}(g)$	47,3	$\text{H}_2\text{O}(g)$	45,1	$\text{O}_2(g)$	49,0
$\text{CO}_2(g)$	51,1	$\text{HCl}(g)$	44,6	$\text{O}_3(g)$	56,8
$\text{Ca}(s)$	9,9	$\text{HF}(g)$	41,5	$\text{Pb}(s)$	15,5
$\text{CaCO}_3(s, \text{calcite})$	22,2	$\text{I}_2(s)$	27,9	$\text{PbO}(s, \text{rosso})$	16,2
$\text{CaO}(s)$	9,5	$\text{K}(s)$	15,2	$\text{S}(s, \text{rombico})$	7,6
$\text{Ca}(\text{OH})_2(s)$	18,2	$\text{KCl}(s)$	19,8	$\text{SO}_2(g)$	59,4
$\text{Co}(s)$	6,8	$\text{Mg}(s)$	7,8	$\text{SO}_3(g)$	61,2
$\text{CoO}(s)$	10,5	$\text{MgCO}_3(s)$	15,7	$\text{Si}(s)$	4,5
$\text{Cr}(s)$	5,7	$\text{MgO}(s)$	6,4	$\text{SiO}_2(s, \text{quarzo})$	10,0
$\text{Cr}_2\text{O}_3(s)$	19,4	$\text{N}_2(g)$	45,8	$\text{U}(s)$	12,0
$\text{Cu}(s)$	8,0	$\text{NH}_3(g)$	46,0	$\text{UO}_2(s)$	18,6
$\text{CuO}(s)$	10,4	$\text{NH}_4\text{Cl}(s)$	22,6	$\text{UO}_3(s)$	23,6
$\text{CuSO}_4(s)$	27,1	$\text{NO}(g)$	50,3	$\text{Zn}(s)$	9,9
$\text{F}_2(g)$	48,6	$\text{Na}(s)$	12,2	$\text{ZnO}(s)$	10,5

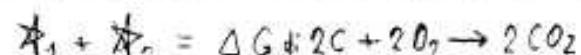
Tab.2 Valori dell'entropia molare standard per alcuni composti a 25°C.

Tab.3 Valori di G_0 .

$$\Delta G^\circ = A + BT + CT^2 + D/T + ET^3 + FT \ln T$$

	reaction	validity K	A	B	C $\cdot 10^{-3}$	D $\cdot 10^6$	E	F
ΔG°_1	$2Ag_2O = 4Ag + O_2$	298 - 460	+ 64 824	- 108.3258	+ 32.0735 (E-3)	- 0.3680 (E6)	- 1.7217 E-6	- 7.380
	$\frac{2}{3} Al_2O_3 = \frac{4}{3} Al + O_2$	298 - 933	+ 1 130 871	- 366.7098	- 8.5572 E-3	- 1.1670 E6	+ 0.1695 E-6	+ 22.360
		933 - 2790	+ 1 138 261	- 276.6752	+ 0.2202 E-3	- 1.1450 E6	+ 0.1695 E-6	+ 6.83467
	$2CaO = 2Ca + O_2$	298 - 716	+ 1 286 758	- 471.4798	- 21.1665 E-3	- 1.0210 E6	+ 0.1695 E-6	+ 38.920
		716 - 1115	+ 1 300 002	- 613.9368	- 31.4385 E-3	- 1.8030 E6	+ 0.1695 E-6	+ 59.128
		1115 - 1774	+ 1 291 412	- 240.1062	+ 0.9455 E-3	- 0.7570 E6	+ 0.1695 E-6	+ 1.682
	$2CoO = 2Co + O_2$	298 - 700	+ 477 058	- 299.0298	- 13.0125 E-3	+ 0.6940 E6	+ 1.7301 E-6	+ 23.112
		700 - 1000	+ 499 930	- 511.1674	- 22.5315 E-3	- 1.8210 E6	+ 0.1695 E-6	+ 52.424
		1000 - 1400	+ 505 842	- 673.6578	- 35.8155 E-3	+ 0.6940 E6	+ 0.1695 E-6	+ 76.650
		1400 - 1768	+ 1 079 233	- 2 948.0434	- 65.1455 E-3	- 171.2270 E6	+ 0.1695 E-6	+ 351.848
		1768 - 3200	+ 487 284	- 18.7490	+ 7.4555 E-3	+ 0.6940 E6	+ 0.1695 E-6	- 19.640
	$\frac{2}{3} Cr_2O_3 = \frac{4}{3} Cr + O_2$	298 - 2000	+ 762 295	- 255.6059	+ 0.5468 E-3	+ 0.2120 E6	- 1.1528 E-6	+ 11.2246
	$2Cu_2O = 4Cu + O_2$	298 - 1358	+ 345 799	- 193.7430	+ 3.5135 E-3	- 0.3770 E6	+ 0.1695 E-6	+ 5.120
		1358 - 1517	+ 362 766	+ 125.4994	+ 20.7355 E-3	- 0.0670 E6	+ 0.1695 E-6	- 44.132
		1517 - 2000	+ 305 936	- 419.1748	- 3.2385 E-3	+ 0.0920 E6	+ 0.1695 E-6	+ 40.302
	$2CuO = 2Cu + O_2$	298 - 1358	+ 325 305	- 373.6574	- 4.4225 E-3	- 0.8240 E6	+ 0.1695 E-6	+ 26.978
		1358 - 1364	+ 333 788	- 214.0362	+ 4.1885 E-3	- 0.6690 E6	+ 0.1695 E-6	+ 2.352

	reaction	validity K	A	B	C	D	E	F
ΔG°_1	$\text{TiO}_2 = \text{Ti} + \text{O}_2$	298 - 1166	+ 955 764	- 336.8010	- 6.8140 E-3	- 0.7555 E6	+ 0.1695 E-6	+ 21.9540
		1166 - 1939	+ 962 244	- 376.4553	- 6.8685 E-3	- 0.7115 E6	+ 0.1695 E-6	+ 26.787
		1939 - 2130	+ 937 985	- 148.1043	-1.7115 E-3	- 0.7595 E6	+ 0.1695 E-6	- 3.045
	$\frac{2}{3} \text{V}_2\text{O}_3 = \frac{4}{3} \text{V} + \text{O}_2$	298 - 2000	+ 817 769	- 256.4907	+ 3.2802 E-3	- 0.2793 E6	- 0.63943 E-6	+ 10.41533
	$\text{WO}_2 = \text{W} + \text{O}_2$	298 - 1803	+ 602 454	- 249.9520	+ 3.9085 E-3	- 0.3285 E6	+ 0.14167 E-6	+ 8.452
	$\frac{2}{3} \text{WO}_3 = \frac{2}{3} \text{W} + \text{O}_2$	298 - 1050	+ 569 066	- 269.0864	+ 1.23683 E-3	- 0.46467 E6	+ 0.15095 E-6	+ 12.9540
		1050 - 1745	+ 562 324	- 232.2455	+ 1.30517 E-3	+ 0.11833 E6	+ 0.15095 E-6	+ 8.49067
		1745 - 2000	+ 555 892	- 472.0142	- 4.15217 E-3	+ 0.11833 E6	+ 0.15095 E-6	+ 42.38133
	$2\text{ZnO} = 2\text{Zn} + \text{O}_2$	298 - 693	+ 649 782	- 328.9338	- 7.5975 E-3	- 0.5350 E6	+ 0.1695 E-6	+ 18.854
		693 - 1179	+ 655 940	- 214.5834	+ 4.0505 E-3	- 0.4810 E6	+ 0.1695 E-6	- 1.238
ΔG°_4	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$	298 - 2000	-482 512	- 0.4662	- 1.0165 E-3	+ 0.4360 E6	- 0.1695 E-6	+ 14.1660
ΔG°_5	$\text{O}_2 + 2\text{CO} = 2\text{CO}_2$ $\star_1$	298 - 2000	- 576 570	+ 259.3246	+ 1.3095 E-3	+ 1.0970 E6	- 0.1695 E-6	- 11.1780
ΔG°_w	$2\text{H}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}$	298 - 2000	+ 94 058	- 259.7908	-2.3260 E-3	- 0.6610 E6	0	+ 25.3440
ΔG°_6	$2(\text{C}) + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ $\star_2$	298 - 1100	-227 826	+ 17.6872	+ 39.7395 E-3	+ 0.0420 E6	- 5.9645 E-6	- 32.5520
		1100 - 2000	-199 988	-310.4962	+ 1.2345 E-3	- 2.9750 E6	- 0.1695 E-6	+ 16.1000
ΔG°_7	$(\text{C}) + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$	298 - 1100	+ 127 343	+ 9.09'4	+ 20.3780 E-3	- 0.1970 E6	- 2.8975 E-6	- 23.3590
		1100 - 2000	+ 141 262	- 155.0003	+ 1.1255 E-3	- 1.7055 E6	0	+ 0.9670
ΔG°_8	$(\text{C}) + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$	298 - 1100	+ 174 372	- 120.8040	+ 19.2150 E-3	- 0.5275 E6	- 2.8975 E-6	- 10.6870
		1100 - 2000	+ 188 291	- 284.8957	- 0.0375 E-3	- 2.0360 E6	0	+ 13.6390



	reaction	validity K	A	B	C	D	E	F	ΔG
ΔG°_1	$2\text{NiO} = 2\text{Ni} + \text{O}_2$	127°C 400 - 152°C 525	+ 455 889	+ 336.7730	+ 110.5325 E-3	+ 1.1130 E6	+ 0.1695 E-6	- 86.374	127°C + 590.080
		525 - 565	+ 440 629	+ 699.8556	+ 147.7455 E-3	+ 0.0920 E6	+ 0.1695 E-6	- 142.230	
		565 - 700	+ 466 780	- 205.0422	- 8.3345 E-3	+ 2.2800 E6	+ 0.1695 E-6	+ 6.100	
		700 - 1728	+ 477 353	- 244.2238	- 1.02950 E-3	+ 0.6650 E6	+ 0.1695 E-6	+ 9.498	
		1728 - 2000	+ 477 441	+ 10.8000	+ 9.1295 E-3	+ 2.2800 E6	+ 0.1695 E-6	- 27.146	
	$2\text{PbO} = 2\text{Pb} + \text{O}_2$	298 - 601	+ 452 715	- 392.0168	- 3.2385 E-3	- 0.7280 E6	+ 0.1695 E-6	+ 27.172	
		601 - 762	+ 453 283	- 252.2620	+ 15.1585 E-3	- 0.4480 E6	- 0.9090 E-6	+ 3.370	
		762 - 1159	+ 442 055	- 147.1750	+ 19.3005 E-3	+ 0.0710 E6	- 0.9090 E-6	- 10.856	
		1159 - 1897	+ 417 569	- 392.9268	+ 6.4975 E-3	+ 0.3720 E6	- 0.9090 E6	+ 29.042	
	$2\text{PdO} = 2\text{Pd} + \text{O}_2$	298 - 1148	+ 232 796	- 299.4110	- 2.3895 E-3	- 0.0930 E6	- 0.2951 E-6	+ 14.058	
	$\text{SiO}_2 = 2\text{Si} + \text{O}_2 (\text{Q})$	298 - 847	+ 909 951	- 117.6090	+ 17.1270 E-3	- 0.1465 E6	+ 0.1695 E-6	- 11.468	
		847 - 1685	+ 916 279	- 290.4399	- 3.8850 E-3	+ 0.2010 E6	+ 0.1695 E-6	+ 15.628	
		1685 - 1823	+ 964 794	- 289.8518	- 1.9500 E-3	+ 0.0230 E6	+ 0.1695 E-6	+ 11.243	
	$2\text{SnO} = 2\text{Sn} + \text{O}_2$	298 - 505	+ 581 970	- 382.3186	- 12.2265 E-3	- 0.3930 E6	+ 0.1695 E-6	+ 28.654	
		505 - 700	+ 604 094	- 425.8844	- 0.2135 E-3	- 1.6820 E6	+ 0.1695 E-6	+ 28.452	
		700 - 1250	+ 593 957	- 329.7524	+ 5.9325 E-3	- 0.3930 E6	+ 0.1695 E-6	+ 14.930	
		1250 - 2000	+ 567 679	- 472.5260	- 3.2385 E-3	+ 0.0920 E6	+ 0.1695 E-6	+ 39.464	
	$\frac{2}{5} \text{Ta}_2\text{O}_5 = \frac{4}{5} \text{Ta} + \text{O}_2$	298 - 2000	+ 827 463	- 302.8940	- 0.8781 E-3	- 0.5960 E6	+ 0.1695 E-6	+ 17.25320	

$$\Delta G^{\circ}_K = \frac{366143}{8314 - 1325}$$

at non 1,987 redipag 2 perché spesso in J e non in cal

	reaction	validity K	A	B	C	D	E	F
ΔG°_1	$2\text{Fe}_{0.947}\text{O} = 1.894\text{Fe} + \text{O}_2$	298 - 1033	+ 552 671	- 364.5062	-17.1926 E-3	- 0.1969 E6	0	+ 34.5131
		1033 - 1183	+ 547 749	- 118.7143	+ 6.2803 E-3	- 0.1969 E6	0	- 3.7097
Δ	$a_{1323K} = 1050^\circ\text{C}, \Delta = 366143$	1183 - 1650	+ 590 805	- 535.0081	- 12.1968 E-3	- 0.1969 E6	0	+ 53.0694
	$\frac{1}{2}\text{Fe}_3\text{O}_4 = \frac{3}{2}\text{Fe} + \text{O}_2$	298 - 866	+ 567 609	- 103.0392	+ 31.582 E-3	+ 0.08374 E6	0	- 13.0674
		866 - 1033	+ 578 055	- 457.5660	- 20.6835 E-3	+ 0.08374 E6	0	+ 44.2559
		1033 - 1183	+ 574 157	- 262.9050	- 2.0935 E-3	+ 0.08374 E6	0	+ 13.9844
		1183 - 1673	+ 608 256	- 592.5992	- 16.7269 E-3	+ 0.08374 E6	0	+ 58.9520
		1673 - 1809	+ 559 539	- 184.2750	- 2.0935 E-3	+ 0.08374 E6	0	+ 4.56375
	$2\text{MgO} = 2\text{Mg} + \text{O}_2$	298 - 923	+ 1 217 140	- 396.0026	- 11.5855 E-3	- 1.0420 E6	+ 0.1695 E-6	+ 26.058
		923 - 1366	+ 1 220 276	- 233.8452	+ 0.1925 E-3	- 1.0420 E6	+ 0.1695 E-6	+ 0.218
	$2\text{MnO} = 2\text{Mn} + \text{O}_2$	298 - 980	+ 768 067	- 235.9660	- 7.8705 E-3	+ 0.0500 E6	+ 0.1695 E-6	+ 13.438
		980 - 1361	+ 765 288	- 128.3126	+ 0.6105 E-3	- 0.2760 E6	+ 0.1695 E-6	- 2.938
		1361 - 1412	+ 768 818	- 172.4642	- 4.7485 E-3	- 0.2760 E6	+ 0.1695 E-6	+ 3.832
		1412 - 1519	+ 765 114	- 119.0374	- 3.3345 E-3	- 0.2760 E6	+ 0.1695 E-6	- 3.448
		1519 - 2083	+ 770 530	+ 46.4988	+ 4.8785 E-3	- 0.2760 E6	+ 0.1695 E-6	- 28.234
	$\text{MoO}_2 = \text{Mo} + \text{O}_2$	298 - 2000	+ 591 116	- 215.6083	+ 10.0335 E-3	- 0.2260 E6	- 0.6080 E-6	+ 2.979
	$\frac{2}{5}\text{Nb}_2\text{O}_5 = \frac{6}{5}\text{Nb} + \text{O}_2$	298 - 1783	+ 766 740	- 275.1158	+ 1.2585 E-3	- 0.4186 E6	- 0.31074 E-6	+ 13.48920
		1783 - 2000	+ 772 077	- 512.8199	- 1.70370 E-3	+ 0.1940 E6	- 0.31074 E-6	+ 45.522
	$2\text{NiO} = 2\text{Ni} + \text{O}_2$	298 - 400	+ 457 521	+ 299.6484	+ 105.5405 E-3	+ 1.0960 E6	+ 0.1695 E-6	- 80.508

Tab.4 Tabelle di Barin e Knacke

CO (g)

CARBON MONOXIDE (GAS)

		A	B	C	D	RANGE
		-----	-----	-----	-----	
GAS	CP	6.79	0.98	-0.11		298-2500
		<i>temp. K</i>	<i>Entalpia kcal/mol</i>	<i>Entropia Cal/mol K</i>	<i>Energia libera kcal/mol</i>	<i>adimensionale</i>
		<i>calore molare a press. cost</i>	<i>↓ H</i>			
PHASE	T	CP	H	S	G	BT
		<i>cal/mol.K</i>				
GAS	298	6.958	-26.42	47.216	-40.497	29.689
	300	6.962	-26.407	47.259	-40.585	29.570
	400	7.113	-25.703	49.284	-45.416	24.818
	500	7.236	-24.985	50.884	-50.428	22.045
	600	7.347	-24.256	52.214	-55.584	20.249
	700	7.454	-23.516	53.354	-60.864	19.005
	800	7.557	-22.766	54.356	-66.251	18.101
	900	7.658	-22.005	55.252	-71.732	17.421
	1000	7.759	-21.234	56.064	-77.298	16.896
	1100	7.859	-20.453	56.800	-82.942	16.481
	1200	7.958	-19.662	57.497	-88.658	16.149
	1300	8.057	-18.861	58.138	-94.440	15.879
	1400	8.156	-18.051	58.738	-100.284	15.657
	1500	8.255	-17.230	59.304	-106.187	15.473
	1600	8.354	-16.400	59.840	-112.144	15.320
	1700	8.452	-15.559	60.350	-118.154	15.192
	1800	8.551	-14.709	60.836	-124.213	15.084
	1900	8.649	-13.849	61.301	-130.320	14.992
	2000	8.747	-12.979	61.747	-136.473	14.915
	2100	8.846	-12.100	62.176	-142.669	14.850
	2200	8.944	-11.210	62.590	-148.908	14.795
	2300	9.042	-10.311	62.989	-155.187	14.748
	2400	9.140	-9.402	63.376	-161.505	14.709
	2500	9.238	-8.483	63.751	-167.862	14.676

Fe₂N

DIIRON NITRIDE

		A	B	C	D	RANGE
		-----	-----	-----	-----	
SOL	CP	14.91	6.09			273-1000
PHASE	T	CP	H	S	G	BT
SOL	298	16.726	-0.9	24.2	-8.115	5.949
	300	16.737	-0.869	24.303	-8.160	5.945
	400	17.346	-0.835	29.202	-10.846	5.927
	500	17.955	-2.600	33.138	-13.969	6.107
	600	18.564	-4.426	36.465	-17.453	6.358
	700	19.173	-6.313	39.373	-21.248	6.635
	800	19.782	-8.261	41.973	-25.317	6.917
	900	20.391	-10.269	44.338	-29.635	7.197
	1000	21.000	-12.339	46.518	-34.179	7.471

Fe₄N

TETRAIRON NITRIDE

		A	B	C	D	RANGE
		-----	-----	-----	-----	
SOL	CP	26.84	8.16			273-1000

PHASE	T	CP	H	S	G	BT
SOL	298	29.273	-2.6	37.3	-13.721	10.059
	300	29.288	-2.546	37.481	-13.790	10.047
	400	30.104	.424	46.019	-17.984	9.827
	500	30.920	3.475	52.824	-22.937	10.027
	600	31.736	6.608	58.533	-28.512	10.387
	700	32.552	9.822	63.487	-34.618	10.810
	800	33.368	13.118	67.887	-41.191	11.254
	900	34.184	16.496	71.864	-48.182	11.702
	1000	35.000	19.955	75.508	-55.553	12.143

WATER (GAS)

H₂O(g)

		A	B	C	D	RANGE	REF.
		-----	-----	-----	-----		
AS	CP	7.17	2.56	0.08		298-2500	1

HASE	T	CP	H	S	G	BT	
AS	298	8.023	-57.95	45.106	-71.398	52.343	40
	300	8.027	-57.935	45.156	-71.482	52.081	
	400	8.244	-57.122	47.494	-76.119	41.595	
	500	8.482	-56.286	49.359	-80.965	35.395	
	600	8.728	-55.425	50.927	-85.981	31.323	
	700	8.978	-54.540	52.291	-91.144	28.460	
	800	9.230	-53.629	53.506	-96.435	26.348	
	900	9.484	-52.694	54.608	-101.841	24.734	
	1000	9.738	-51.733	55.621	-107.353	23.465	
	1100	9.993	-50.746	56.561	-112.963	22.447	
	1200	10.248	-49.734	57.441	-118.663	21.614	
	1300	10.503	-48.697	58.271	-124.449	20.925	
	1400	10.758	-47.634	59.059	-130.316	20.346	
	1500	11.014	-46.545	59.810	-136.260	19.856	
	1600	11.269	-45.431	60.529	-142.277	19.437	
	1700	11.525	-44.291	61.220	-148.365	19.076	
	1800	11.780	-43.126	61.886	-154.520	18.764	
	1900	12.036	-41.935	62.530	-160.741	18.492	
	2000	12.292	-40.719	63.153	-167.026	18.254	
	2100	12.548	-39.477	63.759	-173.371	18.045	
	2200	12.804	-38.209	64.349	-179.777	17.862	
	2300	13.060	-36.916	64.924	-186.241	17.699	
	2400	13.315	-35.597	65.485	-192.761	17.556	
	2500	13.571	-34.253	66.034	-199.33	17.428	

212 7-

NH₃ (g)

AMMONIA (GAS)

	A	B	C	D	RANGE
	-----	-----	-----	-----	
GAS	CP	7.11	6.00	-0.37	298-1800
	**	MPT=195, L=1.352, 8PT=239.65, L=5.58			

PHASE	T	CP	H	SAN	G	BT
GAS	298	8.483	-11.0	45.97	-24.706	18.112
	300	8.499	-10.984	46.023	-24.791	18.063
	400	9.279	-10.094	48.578	-29.525	16.134
	500	9.962	-9.132	50.723	-34.493	15.079
	600	10.607	-8.103	52.597	-39.661	14.448
	700	11.234	-7.011	54.279	-45.006	14.053
	800	11.852	-5.856	55.820	-50.512	13.801
	900	12.464	-4.641	57.251	-56.166	13.641
	2111	24E134	.4E475	69.6A7	.71EA5AN	24E654
	1100	13.679	-2.026	59.870	-67.883	13.489
	1200	14.284	-.628	61.086	-73.931	13.467
	1300	14.888	.831	62.254	-80.099	13.468
	1400	15.491	2.350	63.379	-86.381	13.486
	1500	16.094	3.929	64.468	-92.773	13.519
	1600	16.696	5.568	65.526	-99.273	13.562
	1700	17.297	7.268	66.556	-105.878	13.613
	1800	17.899	9.028	67.562	-112.584	13.671

METHANE (GAS)

CH₄ (g)

	A	B	C	D	RANGE	REF.
	-----	-----	-----	-----		
CP	2.975	18.329	.346	-4.303	298-2000	3

T	CP	H	S	G	BT	C ₂ H ₂ G	BT
298	8.447	-17.88	44.5	-31.148	22.835	+39.8781	-28.990
300	8.471	-17.864	44.552	-31.230	22.754	+39.789	
400	9.834	-16.950	47.175	-35.819	19.573	+34.814	
500	11.202	-15.897	49.517	-40.656	17.773	+28.537	
600	12.519	-14.711	51.676	-45.717	16.655	+23.996	
700	13.767	-13.396	53.701	-50.987	15.921	+18.222	
800	14.938	-11.960	55.617	-56.453	15.424	+12.240	
900	16.028	-10.411	57.440	-62.107	15.084	+6.066	
1000	17.036	-8.757	59.181	-67.939	14.850	-0.283	
1100	17.959	-7.007	60.849	-73.941	14.693		
1200	18.798	-5.168	62.448	-80.106	14.591		
1300	19.551	-3.250	63.983	-86.428	14.532		
1400	20.219	-1.261	65.457	-92.901	14.504		
1500	20.802	.791	66.872	-99.518	14.502		
1600	21.299	2.897	68.231	-106.273	14.518		
1700	21.711	5.048	69.535	-113.162	14.550		
1800	22.036	7.236	70.786	-120.179	14.594		
1900	22.276	9.452	71.984	-127.318	14.647		
2000	22.430	11.688	73.131	-134.574	14.708		

C

CARBON (GRAPHITE)

		A	B	C	D	RANGE
		-----	-----	-----	-----	
SOL	CP	.026	9.307	-.354	-4.155	298-1100
	CP	5.841	.104	-7.559		1100-4073
	** MPT=4073					

PHASE	T	CP	H	S	G	BT
SOL	298	2.033	0	1.372	-.409	.300
	300	2.051	.004	1.385	-.412	.300
	400	2.863	.251	2.091	-.585	.320
	500	3.499	.571	2.801	-.830	.363
	600	4.016	.947	3.486	-1.145	.417
	700	4.433	1.370	4.138	-1.526	.477
	800	4.757	1.831	4.752	-1.971	.538
	900	4.993	2.319	5.327	-2.475	.601
	1000	5.143	2.826	5.861	-3.035	.663
	1100	5.207	3.345	6.355	-3.646	.725
	1100	5.331	3.345	6.355	-3.646	.725
	1200	5.441	3.883	6.824	-4.305	.784
	1300	5.529	4.432	7.263	-5.010	.842
	1400	5.601	4.989	7.675	-5.757	.899
	1500	5.661	5.552	8.064	-6.544	.954
	1600	5.712	6.121	8.431	-7.369	1.007
	1700	5.756	6.694	8.779	-8.230	1.058
	1800	5.795	7.272	9.109	-9.124	1.108
	1900	5.829	7.853	9.423	-10.051	1.156
	2000	5.860	8.437	9.723	-11.008	1.203
	2100	5.888	9.025	10.009	-11.995	1.249
	2200	5.914	9.615	10.284	-13.010	1.293
	2300	5.937	10.207	10.547	-14.052	1.335
	2400	5.959	10.802	10.801	-15.119	1.377
	2500	5.980	11.399	11.044	-16.211	1.417
	2600	6.000	11.998	11.279	-17.328	1.457
	2700	6.018	12.599	11.506	-18.467	1.495
	2800	6.036	13.202	11.725	-19.628	1.532
	2900	6.053	13.806	11.937	-20.812	1.569
	3000	6.069	14.412	12.143	-22.016	1.604
	3100	6.085	15.020	12.342	-23.240	1.639
	3200	6.100	15.629	12.535	-24.484	1.672
	3300	6.115	16.240	12.723	-25.747	1.705
	3400	6.129	16.852	12.906	-27.028	1.738
	3500	6.143	17.466	13.084	-28.328	1.769
	3600	6.157	18.081	13.257	-29.645	1.800
	3700	6.171	18.697	13.426	-30.979	1.830
	3800	6.184	19.315	13.591	-32.330	1.860
	3900	6.197	19.934	13.752	-33.697	1.889
	4000	6.210	20.554	13.909	-35.080	1.917
	4073	6.219	21.008	14.021	-36.100	1.937

TRIIRON CARBIDE

Fe₃C

		A	B	C	D	RANGE
SOL-A	CP	19.64	20.00			273- 463
SOL-B	CP	25.62	3.00			463-1500
LIO	CP	29.				1500-2000
	** DEC:					

PHASE	T	CP	H	S	G	BT
SOL-A	298	25.603	5.4	24.2	-1.815	1.331
	300	25.640	5.447	24.358	-1.860	1.355
	400	27.640	8.111	32.009	-4.692	2.564
	463	28.900	9.892	36.141	-6.841	3.230
			0.18	.389		
SOL-B	463	27.009	10.072	36.530	-6.841	3.230
	500	27.120	11.074	38.611	-8.232	3.598
	600	27.420	13.801	43.582	-12.348	4.498
	700	27.720	16.558	47.831	-16.924	5.285
	800	28.020	19.345	51.552	-21.897	5.983
	900	28.320	22.162	54.870	-27.221	6.611
	1000	28.620	25.009	57.869	-32.860	7.183
	1100	28.920	27.886	60.611	-38.786	7.707
	1200	29.220	30.793	63.140	-44.975	8.192
	1300	29.520	33.730	65.491	-51.408	8.644
	1400	29.820	36.697	67.689	-58.068	9.066
	1500	30.120	39.694	69.757	-64.942	9.463
			12.3	8.200		
LIO	1500	29.000	51.994	77.957	-64.942	9.463
	1600	29.000	54.894	79.829	-72.832	9.950
	1700	29.000	57.794	81.587	-80.904	10.402
	1800	29.000	60.694	83.244	-89.146	10.825
	1900	29.000	63.594	84.812	-97.550	11.222
	2000	29.000	66.494	86.300	-106.106	11.596

		IRON				Fe	
		A	B	C	D	RANGE	REF.
SOL-A	CP	4.18	5.92			273-1033	1
SOL-B	CP	9.0				1033-1183	1
SOL-C	CP	1.84	4.66			1183-1673	1
SOL-D	CP	10.5				1673-1809	1
LIO	CP	9.78	0.4			1809-3148	21
GAS	CP	3.784	.796	9.403	-2.243	298-4000	3
SOL-D	LP	-21.08	-2.14		16.89	298-1809	1
IO	LP	-18.978			8.91	1809-3148	21,*

PHASE	T	CP	H	S	G	BT	P →
OL-A	298	5.945	0	6.49	-1.935	1.419	minimum divergence in ton.
	300	5.956	.011	6.527	-1.947	1.419	1
	400	6.548	.636	8.321	-2.692	1.471	
	500	7.140	1.321	9.846	-3.602	1.575	
	600	7.732	2.064	11.200	-4.656	1.696	
	700	8.324	2.867	12.437	-5.839	1.823	
	800	8.916	3.729	13.587	-7.140	1.951	
	900	9.508	4.650	14.671	-8.554	2.077	
	1000	10.100	5.631	15.703	-10.073	2.202	
	1033	10.295	5.967	16.034	-10.596	2.242	
			1.2	1.162			
OL-B	1033	9.000	7.167	17.196	-10.596	2.242	1
	1100	9.000	7.770	17.762	-11.768	2.338	
	1183	9.000	8.517	18.416	-13.270	2.452	
			0.22	.186			
L-C	1183	7.353	8.737	18.602	-13.270	.452	1
	1200	7.432	8.863	18.708	-13.587	2.475	
	1300	7.898	9.629	19.321	-15.48	2.604	
	1400	8.364	10.442	19.924	-17.451	2.725	
	1500	8.830	11.302	20.516	-19.473	2.838	
	1600	9.296	12.208	21.101	-21.554	2.944	
	1673	9.636	12.899	21.523	-23.109	3.019	
			0.21	.126			
-D	1673	10.500	13.109	21.649	-23.109	3.019	.002
	1700	10.500	13.393	21.817	-23.696	3.047	.004
	1800	10.500	14.443	22.417	-25.908	3.146	.016

NITROGEN (GAS)

N₂(g)

		A	B	C	D	RANGE	REF.
		-----	-----	-----	-----		
	CP	6.66	1.02			298-2500	1
E	T	CP	H	S	G	BT	
	298	6.964	0	45.77	-13.646	10.004	1,40
	300	6.966	.013	45.813	-13.731	10.004	
	400	7.068	.715	47.831	-18.418	10.064	
	500	7.170	1.426	49.419	-23.283	10.178	
	600	7.272	2.149	50.735	-28.293	10.307	
	700	7.374	2.881	51.864	-33.424	10.437	
	800	7.476	3.623	52.855	-38.661	10.563	
	900	7.578	4.376	53.742	-43.992	10.684	
	1000	7.680	5.139	54.546	-49.407	10.799	
	1100	7.782	5.912	55.282	-54.898	10.909	
	1200	7.884	6.695	55.964	-60.461	11.013	
	1300	7.986	7.489	56.599	-66.090	11.112	
	1400	8.088	8.293	57.194	-71.780	11.207	
	1500	8.190	9.106	57.756	-77.527	11.297	
	1600	8.292	9.931	58.288	-83.330	11.384	
	1700	8.394	10.765	58.794	-89.184	11.467	
	1800	8.496	11.609	59.276	-95.088	11.547	
	1900	8.598	12.464	59.738	-101.039	11.624	
	2000	8.700	13.329	60.182	-107.035	11.698	
	2100	8.802	14.204	60.609	-113.074	11.769	
	2200	8.904	15.089	61.021	-119.156	11.839	
	2300	9.006	15.985	61.419	-125.27	11.906	
	2400	9.108	16.891	61.804	-131.4	11.971	
	2500	9.210	17.806	62.178	-137.6	12.034	

H₂(g)

HYDROGEN (GAS)

		A	B	C	D	RANGE
		-----	-----	-----	-----	
GAS	CP	6.52	0.78	0.12		298-3000

PHASE	T	CP	H	S	G	BT
GAS	298	6.888	0	31.21	-9.305	6.822
	300	6.887	.013	31.253	-9.363	6.822
	400	6.907	.702	33.235	-12.592	6.881
	500	6.958	1.395	34.782	-15.996	6.993
	600	7.021	2.094	36.056	-19.540	7.118
	700	7.090	2.800	37.143	-23.201	7.245
	800	7.163	3.512	38.095	-26.964	7.367
	900	7.237	4.232	38.943	-30.816	7.484
	1000	7.312	4.	39.709	-34.750	7.596
	1100	7.388	5.	40.410	-38.756	7.701
	1200	7.464	5.	41.056	-42.830	7.801
	1300	7.541	7.	41.656	-46.966	7.897
	1400	7.618	7.5	42.218	-51.160	7.987
	1500	7.695	8.711	42.746	-55.408	8.074
	1600	7.773	9.5	43.245	-59.708	8.157
	1700	7.850	10.	43.719	-64.056	8.236
	1800	7.928	11.	44.170	-68.451	8.312
	1900	8.005	11.601	44.600	-72.890	8.385
	2000	8.083	12.656	45.013	-77.370	8.456
	2100	8.161	13.468	45.409	-81.892	8.524
	2200	8.238	14.288	45.791	-86.452	8.589
	2300	8.316	15.116	46.159	-91.049	8.653
	2400	8.394	15.951	46.514	-95.683	8.714
	2500	8.472	16.794	46.858	-100.352	8.774
	2600	8.550	17.645	47.192	-105.054	8.832
	2700	8.628	18.504	47.516	-109.790	8.888
	2800	8.706	19.371	47.832	-114.557	8.943
	2900	8.783	20.245	48.138	-119.356	8.996
	3000	8.861	21.128	48.437	-124.185	9.048

CARBON DIOXIDE (GAS)

CO₂ (g)

GAS	CP	A	B	C	D	RANGE	REF.
		10.55	2.16	-2.04			

298-2500

1

PHASE	T	CP	H	S	G	BT	
GAS	298	8.899	-94.05	51.066	-109.275	80.112	40
	300	8.931	-94.034	51.121	-109.370	79.687	
	400	10.139	-93.073	53.876	-114.623	62.636	
	500	10.814	-92.023	56.217	-120.131	52.516	
	600	11.279	-90.917	58.232	-125.856	45.849	
	700	11.646	-89.770	59.999	-131.769	41.146	
	800	11.959	-88.590	61.575	-137.849	37.664	
	900	12.242	-87.379	63.000	-144.079	34.992	
	1000	12.506	-86.142	64.304	-150.445	32.884	
	1100	12.757	-84.878	65.508	-156.937	31.185	
	1200	13.000	-83.591	66.628	-163.544	29.789	
	1300	13.237	-82.279	67.678	-170.260	28.627	
	1400	13.470	-80.943	68.668	-177.078	27.647	
	1500	13.699	-79.585	69.605	-183.992	26.811	
	1600	13.926	-78.203	70.496	-190.997	26.093	
	1700	14.151	-76.800	71.347	-198.090	25.470	
	1800	14.375	-75.373	72.162	-205.265	24.926	
	1900	14.597	-73.925	72.946	-212.521	24.449	
	2000	14.819	-72.454	73.700	-219.854	24.028	
	2100	15.040	-70.961	74.428	-227.260	23.654	
	2200	15.260	-69.446	75.133	-234.738	23.322	
	2300	15.479	-67.909	75.816	-242.286	23.026	
	2400	15.699	-66.350	76.480	-249.901	22.760	
	2500	15.917	-64.769	77.125	-257.581	22.521	

O₂ (g)

OXYGEN (GAS)

		A	B	C	D	RANGE
		-----	-----	-----	-----	
GAS	CP	7.16	1.00	-0.40		298-3000

PHASE	T	CP	H	S	G	BT
GAS	298	7.008	0	49.005	-14.611	10.711
	300	7.016	.013	49.048	-14.702	10.712
	400	7.310	.731	51.111	-19.714	10.773
	500	7.500	1.472	52.764	-24.910	10.890
	600	7.649	2.229	54.145	-30.257	11.023
	700	7.778	3.001	55.334	-35.733	11.158
	800	7.897	3.785	56.380	-41.319	11.289
	900	8.011	4.580	57.317	-47.005	11.416
	1000	8.120	5.387	58.167	-52.780	11.537
	1100	8.227	6.204	58.946	-58.636	11.651
	1200	8.332	7.032	59.666	-64.567	11.761
	1300	8.436	7.870	60.337	-70.568	11.865
	1400	8.540	8.719	60.966	-76.633	11.965
	1500	8.642	9.578	61.559	-82.760	12.060
	1600	8.744	10.448	62.120	-88.944	12.151
	1700	8.846	11.327	62.653	-95.183	12.238
	1800	8.948	12.217	63.161	-101.474	12.322
	1900	9.049	13.117	63.648	-107.814	12.403
	2000	9.150	14.027	64.115	-114.202	12.481
	2100	9.251	14.947	64.563	-120.636	12.556
	2200	9.352	15.877	64.996	-127.115	12.629
	2300	9.452	16.817	65.414	-133.635	12.700
	2400	9.553	17.767	65.818	-140.197	12.768
	2500	9.654	18.728	66.210	-146.798	12.835
	2600	9.754	19.698	66.591	-153.439	12.899
	2700	9.855	20.678	66.961	-160.116	12.962
	2800	9.955	21.669	67.321	-166.830	13.023
	2900	10.055	22.669	67.672	-173.580	13.083
	3000	10.156	23.680	68.015	-180.365	13.141

ACETYLENE (GAS)

 $C_2H_2(g)$

		A	B	C	D	RANGE	REF.
		-----	-----	-----	-----		
GAS	CP	10.427	7.565	-1.794	-1.508	298-2000	3

PHASE	T	CP	H	S	G	BT	
GAS	298	10.530	54.19	48.004	39.878	-29.235	3
	300	10.567	54.210	48.069	39.789	-28.990	
	400	12.090	55.349	51.337	34.814	-19.024	
	500	13.115	56.612	54.150	29.537	-12.912	
	600	13.925	57.965	56.615	23.996	-8.742	
	700	14.617	59.393	58.815	18.222	-5.690	
	800	15.234	60.886	60.808	12.240	-3.344	
	900	15.793	62.438	62.635	6.066	-1.473	
	1000	16.305	64.043	64.325	-2.283	.062	
	1100	16.776	65.697	65.902	-6.795	1.350	
	1200	17.209	67.397	67.380	-13.460	2.452	
	1300	17.607	69.138	68.774	-20.268	3.408	
	1400	17.971	70.917	70.092	-27.212	4.249	
	1500	18.302	72.731	71.343	-34.284	4.996	
	1600	18.600	74.576	72.534	-41.479	5.666	
	1700	18.867	76.450	73.670	-48.789	6.273	
	1800	19.103	78.349	74.755	-56.211	6.826	
	1900	19.307	80.269	75.794	-63.739	7.333	
	2000	19.480	82.209	76.789	-71.368	7.800	

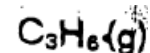
 $C_4H_{10}(g)$

BUTANE (GAS)

		A	B	C	D	RANGE
		-----	-----	-----	-----	
GAS	CP	9.62	63.355	-3.026	-18.251	298-1500

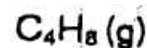
PHASE	T	CP	H	S	G	BT
GAS	298	23.483	-29.80	74.09	-51.890	38.041
	300	23.622	-29.756	74.236	-52.027	37.907
	400	30.151	-27.054	81.964	-59.840	32.699
	500	35.524	-23.764	89.285	-68.406	29.904
	600	40.222	-19.972	96.186	-77.683	28.300
	700	44.408	-15.736	102.706	-87.631	27.363
	800	48.151	-11.105	108.885	-98.213	26.834
	900	51.483	-6.120	114.753	-109.397	26.569
	1000	54.421	-1.821	120.332	-121.154	26.482
	1100	56.977	4.752	125.642	-133.455	26.519
	1200	59.154	10.561	130.696	-146.274	26.644
	1300	60.958	16.570	135.504	-159.586	26.832
	1400	62.391	22.741	140.077	-173.367	27.067
	1500	63.453	29.036	144.420	-187.593	27.336

CYCLOPROPANE (GAS)



		A	B	C	D	RANGE	REF.
		-----	-----	-----	-----		
GAS	CP	1.222	54.411	2.064	20.147	298-1000	2
	**	BPT=240.30, L=4.972					2
PHASE	T	CP	H	S	G	BT	
GAS	200	21.557	12.72	56.86	-4.233	3.103	2
	300	21.652	12.760	56.994	-4.338	3.161	
	400	27.500	15.207	63.993	-10.390	5.678	
	500	34.290	18.291	70.846	-17.132	7.690	
	600	41.895	22.085	77.744	-24.561	8.948	
	700	49.603	26.646	84.759	-32.685	10.206	
	800	57.967	32.021	91.924	-41.518	11.344	
	900	66.766	38.254	99.255	-51.075	12.404	
	1000	75.986	45.388	106.763	-61.375	13.415	

CYCLOBUTANE (GAS)



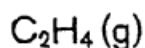
		A	B	C	D	RANGE	REF.
		-----	-----	-----	-----		
GAS	CP	5.182	62.147	4.395	18.649	298-1500	2
	**	BPT=265.7, G=5.782					2
PHASE	T	CP	H	S	G	BT	
GAS	200	30.313	-36.47	63.432	-55.382	40.602	2
	300	30.388	-36.414	63.620	-55.500	40.437	
	400	35.772	-33.124	73.046	-62.343	34.067	
	500	42.676	-29.210	81.751	-70.086	30.639	
	600	50.405	-24.562	90.205	-78.685	28.665	
	700	58.720	-19.110	98.592	-88.125	27.517	
	800	67.522	-12.802	107.003	-98.404	26.886	
	900	76.763	-5.591	115.485	-109.528	26.601	
	1000	86.417	2.564	124.069	-121.504	26.558	
	1100	96.472	11.706	132.774	-134.345	26.696	
	1200	106.918	21.872	141.613	-148.064	26.970	
	1300	117.750	33.102	150.596	-162.673	27.351	
	1400	128.964	45.435	159.730	-178.188	27.820	
	1500	140.558	58.908	169.021	-194.624	28.361	

Cr

CHROMIUM

		A	B	C	D	RANGE
		-----	-----	-----	-----	
SOL	OP	4.730	3.07	-0.062		298-2176
LIQ	OP	9.40				2176-2938
GAS	CP	2.320	1.653	9.538		900-3200
SOL	LP	-19.775			9.848	298-2176
LIQ	LP	-17.838			8.952	2176-2938

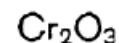
PHASE	T	OP	H	S	G	BT	P
SOL	298	5.576	0	5.68	-1.693	1.242	
	300	5.582	.010	5.715	-1.704	1.242	
	400	5.919	.586	7.367	-2.361	1.290	
	500	6.240	1.194	8.723	-3.168	1.385	
	600	6.555	1.833	9.888	-4.100	1.493	
	700	6.866	2.505	10.922	-5.141	1.605	
	800	7.176	3.207	11.859	-6.281	1.716	
	900	7.485	3.940	12.722	-7.510	1.824	
	1000	7.794	4.704	13.527	-8.823	1.929	
	1100	8.102	5.498	14.284	-10.214	2.030	
	1200	8.410	6.324	15.002	-11.679	2.127	
	1300	8.717	7.180	15.688	-13.214	2.222	
	1400	9.025	8.068	16.345	-14.815	2.313	
	1500	9.332	8.985	16.978	-16.482	2.402	
	1600	9.640	9.934	17.590	-18.210	2.488	.003
	1700	9.947	10.913	18.184	-19.999	2.571	.016
	1800	10.254	11.923	18.761	-21.847	2.653	.073
	1900	10.561	12.964	19.324	-23.751	2.732	.275
	2000	10.868	14.036	19.873	-25.711	2.810	.913
	2100	11.176	15.138	20.411	-27.725	2.886	2.700
LIQ	2176	11.409	15.996	20.812	-29.292	2.942	5.757
			5.0	2.298			
	2176	9.400	20.996	23.110	-29.292	2.942	5.681
	2200	9.400	21.222	23.213	-29.848	2.965	6.979
	2300	9.400	22.162	23.631	-32.190	3.059	15.716
	2400	9.400	23.182	24.031	-34.573	3.149	33.075
	2500	9.400	24.042	24.415	-36.996	3.235	65.584
	2600	9.400	24.982	24.784	-39.456	3.317	123.376
	2700	9.400	25.922	25.138	-41.952	3.396	221.479
	2800	9.400	26.862	25.480	-44.483	3.473	381.317
	2900	9.400	27.802	25.810	-47.047	3.546	632.362
	2938	9.400	28.159	25.932	-48.031	3.573	759.491
			81.294	27.670			
	GAS	2938	7.287	109.453	53.602	3.573	
		3000	7.385	109.908	53.755	3.742	



ETHYLENE (GAS)

		A	B	C	D	RANGE
		-----	-----	-----	-----	
GAS	CP	7.8	14.3			298-1200
		<i>calore indax a press. cost</i>	<i>Entalpia Kcal/mol</i>	<i>Entropia Cal/mol K</i>	<i>Energia libera Kcal/mol</i>	
PHASE	T	CP Cal/mol.K	H	S	G	BT' = $\frac{G}{1,987 \cdot \ln 10 \cdot K}$
GAS	298	12.064	12.54	52.396	-3.082	2.259
	300	12.090	12.562	52.471	-3.179	2.316
	400	13.520	13.843	56.145	-8.615	4.708
	500	14.950	15.266	59.315	-14.391	6.291
	600	16.380	16.833	62.167	-20.468	7.456
	700	17.810	18.542	64.800	-26.817	8.374
	800	19.240	20.395	67.271	-33.422	9.132
	900	20.670	22.390	69.620	-40.268	9.780
	1000	22.100	24.529	71.872	-47.343	10.348
	1100	23.530	26.810	74.045	-54.639	10.857
	1200	24.960	29.235	76.154	-62.150	11.321

CHROMIUM(3) OXIDE



		A	B	C	D	RANGE	REF.
		-----	-----	-----	-----		
SOL	CP	28.53	2.20	-3.74		298-1800	1
	**	CRO(1.5-1.54) / TPT=305.8 / MPT=2673					1/2/1
PHASE	T	CP	H	S	G	BT	
SOL	298	24.979	-270.0	19.4	-275.784	202.182	1
	300	25.034	-269.954	19.555	-275.820	200.962	
	400	27.072	-267.335	27.073	-278.165	152.003	
	500	28.134	-264.570	33.239	-281.190	122.924	
	600	28.811	-261.721	38.432	-284.780	103.745	
	700	29.307	-258.814	42.912	-288.852	90.196	
	800	29.706	-255.863	46.852	-293.345	80.149	
	900	30.048	-252.875	50.371	-298.209	72.425	
	1000	30.356	-249.854	53.553	-303.408	66.319	
	1100	30.641	-246.804	56.460	-308.910	61.383	
	1200	30.910	-243.727	59.138	-314.692	57.321	
	1300	31.169	-240.623	61.622	-320.732	53.927	
	1400	31.419	-237.493	63.941	-327.011	51.056	
	1500	31.664	-234.339	66.117	-333.515	48.600	
	1600	31.904	-231.161	68.169	-340.230	46.480	
	1700	32.141	-227.958	70.110	-347.145	44.635	
	1800	32.375	-224.733	71.954	-354.249	43.017	

Cr₄C

TETRACHROMIUM CARBIDE

		A	B	C	D	RANGE
		-----	-----	-----	-----	
SOL	CP	29.35	7.40	-5.02		298-1700
	** HPT=1793					

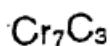
PHASE	T	CP	H	S	G	BT
SOL	298	25.909	-23.5	25.3	-31.043	22.758
	300	25.992	-23.452	25.461	-31.090	22.652
	400	29.172	-20.676	33.424	-34.046	18.604
	500	31.042	-17.659	40.148	-37.734	16.496
	600	32.396	-14.485	45.933	-42.044	15.317
	700	33.506	-11.188	51.012	-46.897	14.644
	800	34.486	-7.788	55.551	-52.229	14.270
	900	35.390	-4.294	59.666	-57.993	14.084
	1000	36.248	-1.711	63.439	-64.151	14.022
	1100	37.075	2.955	66.933	-70.671	14.043
	1200	37.881	6.703	70.194	-77.529	14.122
	1300	38.673	10.531	73.257	-84.703	14.242
	1400	39.454	14.437	76.152	-92.175	14.391
	1500	40.227	18.421	78.900	-99.929	14.562
	1600	40.994	22.482	81.521	-107.951	14.747
	1700	41.756	26.620	84.029	-116.229	14.944
	1793	42.462	30.536	86.272	-124.149	15.135

23-CHROMIUM 6-CARBIDE

Cr₂₃C₆

		A	B	C	D	RANGE	REF.
		-----	-----	-----	-----		
SOL	CP	169.16	42.66	-28.93		298-1823	25
	** HPT=1823						25

PHASE	T	CP	H	S	G	BT	
SOL	298	149.334	-94.7	145.8	-138.170	101.295	25
	300	149.814	-94.423	146.725	-138.441	100.868	
	400	168.143	-78.425	192.624	-155.475	84.959	
	500	178.918	-61.036	231.382	-176.727	77.258	
	600	186.720	-42.738	264.722	-201.571	73.432	
	700	193.118	-23.738	293.998	-229.536	71.674	
	800	198.768	-4.139	320.160	-260.267	71.111	
	900	203.982	16.001	343.876	-293.487	71.278	
	1000	208.927	36.649	365.626	-328.977	71.908	
	1100	213.695	57.781	385.763	-366.559	72.838	
	1200	218.343	79.384	404.557	-406.085	73.968	
	1300	222.906	101.447	422.215	-447.432	75.230	
	1400	227.408	123.963	438.899	-490.495	76.580	
	1500	231.864	146.927	454.740	-535.184	77.987	
	1600	236.286	170.335	469.846	-581.419	79.429	
	1700	240.681	194.183	484.303	-629.131	80.891	
	1800	245.055	218.470	498.183	-678.260	82.363	
	1823	246.059	224.118	501.301	-689.754	82.702	



7-CHROMIUM 3-CARBIDE

		A	B	C	D	RANGE
		-----	-----	-----	-----	
SOL	CP	56.96	14.56	-10.15		298-1500
	** MPT=1938					

PHASE	T	CP	H	S	G	BT
SOL	298	49.883	-43.3	48.0	-57.611	42.236
	300	50.050	-43.208	48.309	-57.700	42.040
	400	56.440	-37.848	63.684	-63.322	34.602
	500	60.180	-32.004	76.709	-70.359	30.758
	600	62.877	-25.846	87.930	-78.603	28.635
	700	65.081	-19.445	97.792	-87.899	27.447
	800	67.022	-12.838	106.611	-98.127	26.811
	900	68.811	-6.046	114.610	-109.194	26.520
	1000	70.505	.921	121.948	-121.027	26.454
	1100	72.137	8.053	128.745	-133.566	26.541
	1200	73.727	15.347	135.090	-146.761	26.732
	1300	75.287	22.798	141.053	-160.571	26.998
	1400	76.826	30.404	146.889	-174.961	27.316
	1500	78.349	38.163	152.041	-189.899	27.672

3-CHROMIUM 2-CARBIDE



		A	B	C	D	RANGE	REF.
		-----	-----	-----	-----		
SOL	CP	30.03	5.58	-7.4		298-1600	25
	** MPT=2168						25

PHASE	T	CP	H	S	G	BT	
SOL	298	23.369	-22.5	20.42	-28.588	20.959	25
	300	23.482	-22.457	20.565	-28.626	20.857	
	400	27.637	-19.875	27.963	-31.060	16.973	
	500	29.860	-16.991	34.390	-34.186	14.945	
	600	31.322	-13.928	39.971	-37.910	13.811	
	700	32.426	-10.738	44.885	-42.158	13.164	
	800	33.338	-7.449	49.276	-46.870	12.806	
	900	34.138	-4.074	53.250	-51.999	12.629	
	1000	34.870	-.623	56.885	-57.509	12.570	
	1100	35.556	2.898	60.241	-63.367	12.592	
	1200	36.212	6.487	63.363	-69.549	12.668	
	1300	36.846	10.140	66.287	-76.033	12.784	
	1400	37.464	13.856	69.040	-82.801	12.928	
	1500	38.071	17.632	71.646	-89.836	13.091	
	1600	38.669	21.469	74.122	-97.125	13.269	

CHROMIUM HEXACARBONYL

Cr(CO)₆

		A	B	C	D	RANGE	REF.
		-----	-----	-----	-----		
SOL	CP	48.7	18.0			293- 329	1
	**	SPT=421.5, L=17.2					1,*/1
SOL	LP	-3.738			11.75	274- 311	1

PHASE	T	CP	H	S	G	BT	P	
SOL	298	54.067	-257.409	70.028	-278.288	204.018	.163	2
	300	54.100	-257.309	70.363	-278.418	202.854	.195	
	400	55.900	-251.809	86.173	-286.278	156.436	254.097	
	421	56.287	-250.603	89.109	-288.163	149.434	761.505	

IRON(2) OXIDE

		A	B	C	D	RANGE	REF.
		-----	-----	-----	-----		
SOL	CP	12.142	2.059	-.791		298-1650	3
LIQ	CP	16.3				1650-3687	3
	** DPT=3687						3
PHASE	T	CP	H	S	G	BT	
SOL	298	11.866	-65.02	14.52	-69.349	50.841	3
	300	11.881	-64.998	14.593	-69.376	50.547	
	400	12.471	-63.778	18.100	-71.018	38.808	
	500	12.855	-62.510	20.926	-72.974	31.901	
	600	13.158	-61.209	23.298	-75.188	27.391	
	700	13.422	-59.880	25.346	-77.622	24.238	
	800	13.666	-58.526	27.155	-80.249	21.926	
	900	13.897	-57.147	28.778	-83.047	20.169	
	1000	14.122	-55.746	30.253	-86.000	18.798	
	1100	14.342	-54.323	31.610	-89.094	17.704	
	1200	14.558	-52.878	32.867	-92.319	16.816	
	1300	14.772	-51.412	34.041	-95.665	16.085	
	1400	14.984	-49.924	35.143	-99.124	15.476	
	1500	15.195	-48.415	36.184	-102.691	14.964	
	1600	15.406	-46.885	37.172	-106.359	14.530	
	1650	15.510	-46.112	37.647	-108.230	14.337	
			5.75	3.485			
LIQ	1650	16.300	-40.362	41.132	-108.230	14.337	3
	1700	16.300	-39.547	41.619	-110.299	14.182	
	1800	16.300	-37.917	42.550	-114.508	13.905	
	1900	16.300	-36.287	43.432	-118.807	13.668	
	2000	16.300	-34.657	44.268	-123.192	13.464	
	2100	16.300	-33.027	45.063	-127.659	13.287	
	2200	16.300	-31.397	45.821	-132.204	13.135	
	2300	16.300	-29.767	46.546	-136.822	13.003	
	2400	16.300	-28.137	47.240	-141.512	12.888	
	2500	16.300	-26.507	47.905	-146.269	12.789	
	2600	16.300	-24.877	48.544	-151.092	12.702	
	2700	16.300	-23.247	49.159	-155.977	12.627	
	2800	16.300	-21.617	49.752	-160.923	12.562	
	2900	16.300	-19.987	50.324	-165.927	12.506	
	3000	16.300	-18.357	50.877	-170.987	12.458	
	3100	16.300	-16.727	51.411	-176.102	12.417	
	3200	16.300	-15.097	51.929	-181.269	12.382	
	3300	16.300	-13.467	52.430	-186.487	12.352	
	3400	16.300	-11.837	52.917	-191.755	12.328	
	3500	16.300	-10.207	53.389	-197.070	12.307	
	3600	16.300	-8.577	53.849	-202.432	12.291	
	3687	16.300	-7.159	54.238	-207.134	12.280	

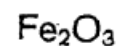


IRON(2,3) OXIDE (MAGNETITE)

		A	B	C	D	RANGE
SOL-A	CP	20.618	49.932			298- 866
SOL-B	CP	48.00				866-1870
LIQ	CP	51.				1870-2000

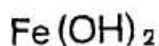
PHASE	T	CP	H	S	G	BT
SOL-A	298	35.505	-267.3	35.0	-277.735	203.613
	300	35.598	-267.234	35.220	-277.800	202.405
	400	40.591	-263.425	46.145	-281.883	154.034
	500	45.584	-259.116	55.739	-286.985	125.458
	600	50.577	-254.308	64.491	-293.003	106.740
	700	55.570	-249.001	72.662	-299.864	93.634
	800	60.564	-243.194	80.409	-307.521	84.022
	866	63.859	-239.088	85.339	-312.991	78.999
SOL-B	866	48.000	-239.088	85.339	-312.991	78.999
	900	48.000	-237.456	87.187	-315.924	76.727
	1000	48.000	-232.656	92.244	-324.900	71.016
	1100	48.000	-227.856	96.819	-334.357	66.440
	1200	48.000	-223.056	100.996	-344.251	62.705
	1300	48.000	-218.256	104.838	-354.545	59.612
	1400	48.000	-213.456	108.395	-365.209	57.019
	1500	48.000	-208.656	111.707	-376.216	54.822
	1600	48.000	-203.856	114.805	-387.543	52.943
	1700	48.000	-199.056	117.715	-399.171	51.324
	1800	48.000	-194.256	120.458	-411.081	49.919
	1870	48.000	-190.896	122.289	-419.577	49.043
LIQ			33.	17.647		
	1870	51.000	-157.896	139.936	-419.577	49.043
	1900	51.000	-156.366	140.748	-423.788	48.753
	2000	51.000	-151.266	143.364	-437.994	47.868

IRON(3) OXIDE (HEMATITE)



		A	B	C	D	RANGE	REF.
SOL-A	CP	23.49	18.6	-3.55		298- 953	1,3,20
SOL-B	CP	36.0				953-1053	1,3,20
SOL-C	CP	31.71	1.76			1053-1730	1,3,20
	** DPT=1735						3

PHASE	T	CP	H	S	G	BT	
SOL-A	298	25.042	-197.3	20.9	-203.531	149.213	3
	300	25.126	-197.254	21.055	-203.570	148.321	
	400	28.711	-194.549	28.810	-206.073	112.608	
	500	31.370	-191.541	35.512	-209.297	91.496	
	600	33.664	-188.287	41.438	-213.150	77.650	
	700	35.786	-184.814	46.788	-217.566	67.936	
	800	37.815	-181.133	51.700	-222.493	60.790	
	900	39.792	-177.252	56.268	-227.894	55.348	
	953	40.825	-175.116	58.575	-230.938	52.968	
			0.16	.168			1,20
SOL-B	953	36.000	-174.956	58.743	-230.938	52.968	
	1000	36.000	-173.264	60.476	-233.740	51.091	
	1053	36.000	-171.356	62.335	-236.995	49.195	
							1,20
SOL-C	1053	33.563	-171.356	62.335	-236.995	49.195	
	1100	33.646	-169.777	63.802	-239.959	47.682	
	1200	33.822	-166.403	66.737	-246.488	44.898	
	1300	33.998	-163.012	69.451	-253.299	42.589	
	1400	34.174	-159.604	71.977	-260.372	40.651	
	1500	34.350	-156.177	74.341	-267.689	39.008	
	1600	34.526	-152.734	76.564	-275.236	37.600	
	1700	34.702	-149.272	78.662	-282.998	36.387	
	1735	34.764	-148.057	79.370	-285.763	36.001	



IRON(2) HYDROXIDE

		A	B	C	D	RANGE
SOL	CP	17.567	19.487	.438	-7.623	298-1000

PHASE	T	CP	H	S	G	BT
SOL	298	23.192	-137.2	21.	-143.461	105.174
	300	23.214	-137.157	21.144	-143.500	104.554
	400	24.416	-134.776	27.986	-145.970	79.765
	500	25.580	-132.275	33.560	-149.056	65.161
	600	26.637	-129.663	38.320	-152.655	55.612
	700	27.562	-126.952	42.497	-156.700	48.931
	800	28.346	-124.156	46.230	-161.140	44.027
	900	28.985	-121.288	49.607	-165.934	40.300
	1000	29.475	-118.364	52.688	-171.051	37.388

Fe(OH)₃

IRON(3) HYDROXIDE

		A	B	C	D	RANGE
		-----	-----	-----	-----	
SOL	CP	20.438	29.455	-3.614	-10.101	298-1000

PHASE	T	CP	H	S	G	BT
SOL	298	24.257	-199.	25.	-206.454	151.355
	300	24.350	-198.955	25.150	-206.500	150.455
	400	28.345	-196.306	32.744	-209.403	114.428
	500	31.195	-193.323	39.389	-213.017	93.122
	600	33.471	-190.088	45.284	-217.256	79.146
	700	35.369	-186.641	50.590	-222.054	69.338
	800	36.973	-183.022	55.421	-227.358	62.120
	900	38.320	-179.255	59.856	-233.125	56.618
	1000	39.431	-175.366	63.953	-239.318	52.310

SiO₂

SILICON DIOXIDE (QUARTZ)

		A	B	C	D	RANGE	REF.
		-----	-----	-----	-----		
SOL-A	OP	10.496	9.277	-2.313		298- 847	3
SOL-B	CP	14.080	2.400			847-1696	3
	** MPT=1646-1746						3

PHASE	T	CP	H	S	G	BT
SOL-A	298	10.660	-217.7	9.91	-220.655	161.766
	300	10.709	-217.680	9.976	-220.673	160.782
	400	12.761	-216.499	13.361	-221.843	121.226
	500	14.209	-215.147	16.371	-223.333	97.632
	600	15.420	-213.665	19.071	-225.107	82.006
	700	16.518	-212.067	21.531	-227.139	70.925
	800	17.556	-210.363	23.805	-229.407	62.680
	847	18.031	-209.527	24.821	-230.550	59.496
			0.174	.205		
SOL-B	847	16.113	-209.353	25.026	-230.550	59.496
	900	16.240	-208.495	26.008	-231.902	56.321
	1000	16.480	-206.859	27.731	-234.591	51.277
	1100	16.720	-205.199	29.313	-237.444	47.182
	1200	16.960	-203.515	30.779	-240.450	43.798
	1300	17.200	-201.807	32.146	-243.597	40.958
	1400	17.440	-200.075	33.429	-246.876	38.544
	1500	17.680	-198.319	34.640	-250.280	36.471
	1600	17.920	-196.539	35.789	-253.802	34.672
	1696	18.150	-194.808	36.840	-257.288	33.159



SILICON DIOXIDE (CRISTOBALITE)

		A	B	C	D	RANGE
		-----	-----	-----	-----	
SOL-A	CP	11.209	7.529	-2.412		298- 543
SOL-B	CP	17.119	.452	-9.335		543-1996
LIQ	CP	20.5				1996-3000

PHASE	T	CP	H	S	G	BT
SOL-A	298	10.740	-217.1	10.372	-220.192	161.427
	300	10.788	-217.080	10.439	-220.212	160.446
	400	12.713	-215.897	13.830	-221.429	120.999
	500	14.009	-214.558	16.813	-222.964	97.471
	543	14.479	-213.945	17.988	-223.712	90.053
SOL-B			0.321	.591		
	543	14.198	-213.624	18.579	-223.712	90.053
	600	14.797	-212.797	20.027	-224.813	81.899
	700	15.530	-211.278	22.367	-226.935	70.862
	800	16.022	-209.699	24.475	-229.279	62.644
	900	16.373	-208.078	26.383	-231.823	56.302
	1000	16.637	-206.427	28.123	-234.550	51.268
	1100	16.845	-204.752	29.719	-237.443	47.182
	1200	17.013	-203.059	31.192	-240.489	43.805
	1300	17.154	-201.351	32.559	-243.678	40.971
	1400	17.276	-199.629	33.835	-246.998	38.563
	1500	17.382	-197.896	35.031	-250.442	36.494
	1600	17.478	-196.153	36.156	-254.002	34.700
	1700	17.564	-194.401	37.218	-257.671	33.130
	1800	17.644	-192.640	38.224	-261.444	31.748
	1900	17.719	-190.872	39.180	-265.314	30.522
	1996	17.787	-189.168	40.055	-269.118	29.471
LIQ			2.29	1.147		
	1996	20.500	-185.878	41.202	-269.118	29.471
	2000	20.500	-186.796	41.244	-269.283	29.430
	2100	20.500	-184.746	42.244	-273.458	28.463
	2200	20.500	-182.696	43.197	-277.730	27.594
	2300	20.500	-180.646	44.109	-282.096	26.809
	2400	20.500	-178.596	44.981	-286.550	26.097
	2500	20.500	-176.546	45.818	-291.091	25.451
	2600	20.500	-174.496	46.622	-295.713	24.860
	2700	20.500	-172.446	47.396	-300.414	24.320
	2800	20.500	-170.396	48.141	-305.191	23.824
	2900	20.500	-168.346	48.861	-310.041	23.368
	3000	20.500	-166.296	49.556	-314.962	22.948

SiC

SILICON CARBIDE (CUBIC)

		A	B	C	D	RANGE
		-----	-----	-----	-----	
SOL	CP	12.139	.466	-11.760	1.961	298-3259
	**	DPT=3259				

PHASE	T	CP	H	S	G	BT
SOL	298	6.448	-17.5	3.97	-18.684	13.697
	300	6.475	-17.488	4.010	-18.691	13.618
	400	8.039	-16.761	6.090	-19.197	10.490
	500	9.237	-15.894	8.021	-19.904	8.701
	600	10.060	-14.926	9.782	-20.796	7.576
	700	10.637	-13.890	11.379	-21.855	6.824
	800	11.057	-12.804	12.828	-23.067	6.302
	900	11.376	-11.682	14.150	-24.416	5.930
	1000	11.625	-10.531	15.361	-25.893	5.660
	1100	11.827	-9.358	16.479	-27.486	5.462
	1200	11.995	-8.167	17.516	-29.186	5.316
	1300	12.138	-6.960	18.482	-30.986	5.210
	1400	12.263	-5.740	19.386	-32.880	5.134
	1500	12.373	-4.508	20.236	-34.862	5.080
	1600	12.473	-3.266	21.038	-36.926	5.045
	1700	12.564	-2.014	21.797	-39.068	5.023
	1800	12.648	-.753	22.517	-41.284	5.013
	1900	12.727	.516	23.203	-43.570	5.012
	2000	12.802	1.792	23.858	-45.923	5.019
	2100	12.872	3.076	24.484	-48.341	5.032
	2200	12.940	4.367	25.084	-50.819	5.049
	2300	13.005	5.664	25.661	-53.357	5.071
	2400	13.067	6.967	26.216	-55.951	5.096
	2500	13.128	8.277	26.751	-58.599	5.123
	2600	13.188	9.593	27.267	-61.300	5.153
	2700	13.246	10.915	27.765	-64.052	5.185
	2800	13.303	12.242	28.248	-66.853	5.219
	2900	13.359	13.575	28.716	-69.701	5.254
	3000	13.414	14.914	29.170	-72.596	5.289
	3100	13.468	16.258	29.611	-75.535	5.326
	3200	13.521	17.607	30.039	-78.517	5.363
	3259	13.553	18.406	30.286	-80.297	5.385

FORMULE UTILI PER I CALCOLI NEL PROCESSO DI CEMENTAZIONE

Harris: 1) Profondità di cementazione.
$$P = \frac{803 \sqrt{h}}{10^{3722/T}}$$
 P = prof.di cement.totale
h = ore di cementazione
T = temp. in Kelvin .

2) Costante K corrispondente alla % di C di saturazione dell'austenite relativa all'equilibrio CO/CO₂

$$K = \frac{p^2(\text{CO})}{p(\text{CO}_2)} = 10^{(-8870/T + 9.06)} = \frac{1}{10^{(8870/T - 9.06)}}$$

Gunnarson: %C di saturazione dell'austenite negli acciai legati rispetto agli acciai al C.

$$\text{Lg}_{10} \left[\frac{\%C \text{ saturaz. acciai al C}}{\%C \text{ saturaz. acc. legati}} \right] = \%Si \ 0.055 - \%Mn \ 0.013 - \%Cr \ 0.04 + \%Ni \ 0.014 - \%Mo \ 0.013$$

Arrhenius : 1) Influenza della temperatura sulla velocità di reazione.

$$K = a \cdot e^{-A/RT}$$

A ; a = fattori di attività
e = base dei log. Naturali
R = costante dei gas = 1.987 cal/(K·mol)

2) Velocità di diffusione del C nel ferro γ.

$$D = D_0 e^{-Q/RT}$$

D₀ = moli (o g) /cm² sec.
Q = Kcal / mole = 32.5

K : Costante di equilibrio delle reazioni a pressione p costante.

$$\text{Ln}_e K_p = \frac{-\Delta G}{R T}$$

Δ G = energia libera della reazione
R = costante dei gas = 1.987 in cal
T = temperatura in Kelvin

Fick : Coefficiente di diffusione D del carbonio nell'austenite

I Legge.
$$\frac{V}{A} \cdot \frac{dC_c}{dt} = D \cdot \frac{\delta C_c}{dx} ; \text{semplificata : } J = - D \frac{dC}{dx}$$

J è il flusso proporzionale al gradiente di concentrazione secondo il fattore di diffusività.

II Legge. Pag.23
$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \cdot \frac{\delta^2 C}{\delta x^2}$$

Guinier Preston (zone di...) Elementi metallici presenti nell'acciaio che si aggregano in forma di placchette del diametro di una decina di micron.

Gibbs : Equilibri termodinamici delle reazioni chimiche e regola delle fasi.