

EQUILIBRI TERMODINAMICI APPLICATI AI FORNI A VUOTO

Elio Gianotti. Trattamenti Termici Ferioli e Gianotti. Torino 01-09-2000

Indice

<i>Dissociazione degli ossidi</i>	20
<i>Dissociazione dei nitruri di ferro</i>	25
<i>Grado di vuoto</i>	1
<i>Perdite del vuoto e desorbimento</i>	20
<i>Pompe del vuoto</i>	6
<i>Tensione di vapore</i>	14
<i>Vacuometri</i>	3

GRADO DI VUOTO

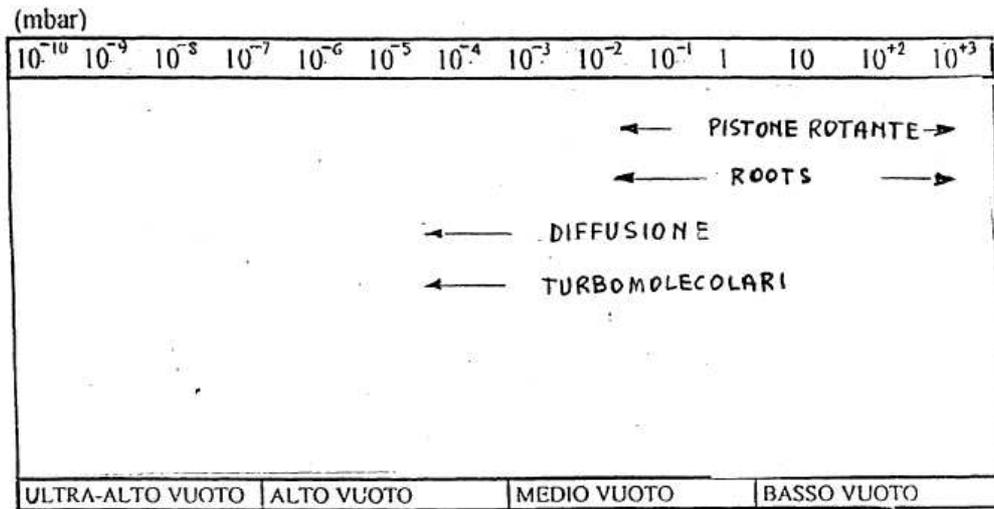
Un forno a vuoto è tanto migliore quanto più sono contenute le sue perdite di vuoto. Le principali fonti di perdite sono le guarnizioni che devono sigillare le chiusure delle aperture praticate nel forno per scopi funzionali. Il massimo grado di vuoto raggiungibile è legato ai tipi di pompe in dotazione del forno ed alle perdite del forno. Nel caso, puramente teorico, di un forno che non abbia perdite il grado di vuoto nel forno è identico a quello che può creare la pompa. In pratica esistono sempre delle perdite ed esiste un flusso continuo di aria attraverso le perdite, il forno e la pompa che la espelle.

Nel caso di perdita il grado di vuoto nel forno non raggiungerà mai quello potenziale della pompa.

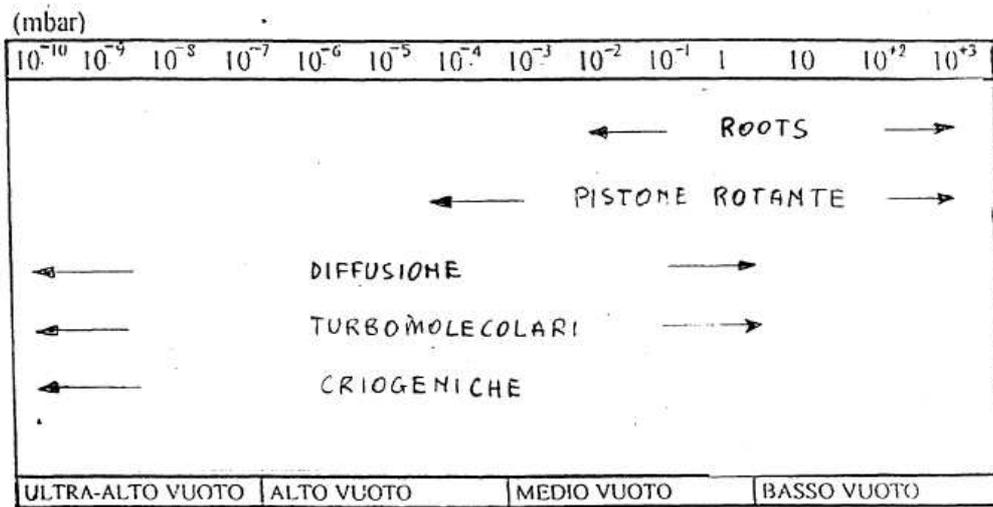
I gradi di vuoto che si possono raggiungere a livello industriale ed i tipi di pompe che possono realizzarli sono schematizzati nelle tab.2 e 3. I gradi di vuoto fino a qualche anno fa erano espressi in Torricelli. Attualmente sono espressi in mbar e la tendenza futura è l'uso del Pa. La relazione fra le tre unità di misura è $1 \text{ mbar} = 100 \text{ Pa} = 0.76 \text{ torr}$. Quindi $1 \text{ torr} = 1.316 \text{ mbar} = 131.6 \text{ Pa}$ (vedi tab.1).

	Pa	mbar	torr mm Hg	lusec	Kgf/cm ² $4,02 \cdot 10^{-5}$	atm.	mm H ₂ O	inch Hg
1 Pa	1	0.01	$7,5 \cdot 10^{-3}$	7,5	$10,2 \cdot 10^{-6}$	$9,87 \cdot 10^{-6}$	0,1	$0,29 \cdot 10^{-6}$
1 mbar	100	1	0,75	750		$9,87 \cdot 10^{-4}$	10	
1 torr 1mm Hg	133	1,33	1	1000	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$1,32 \cdot 10^{-3}$	13,3	$3,49 \cdot 10^{-2}$
1 lusec	0,133	$1,3 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	1	$1,36 \cdot 10^{-6}$	$1,32 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$3,49 \cdot 10^{-5}$
1Kgf/cm ²	$98,1 \cdot 10^3$	981	736	$7,36 \cdot 10^5$	1	0,968	$7,36 \cdot 10^3$	29
1 atm	$1,013 \cdot 10^5$	1013	760	$7,6 \cdot 10^5$	1,033	1	$1 \cdot 10^4$	29,92
1mm H ₂ O	10	0,1	$7,5 \cdot 10^{-2}$	75	$10,2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	1	$0,29 \cdot 10^{-6}$
1inch Hg	$3,39 \cdot 10^3$	33,863	25,4	$2,54 \cdot 10^4$	$34,5 \cdot 10^{-3}$	$33,4 \cdot 10^{-3}$	$3,39 \cdot 10^2$	1

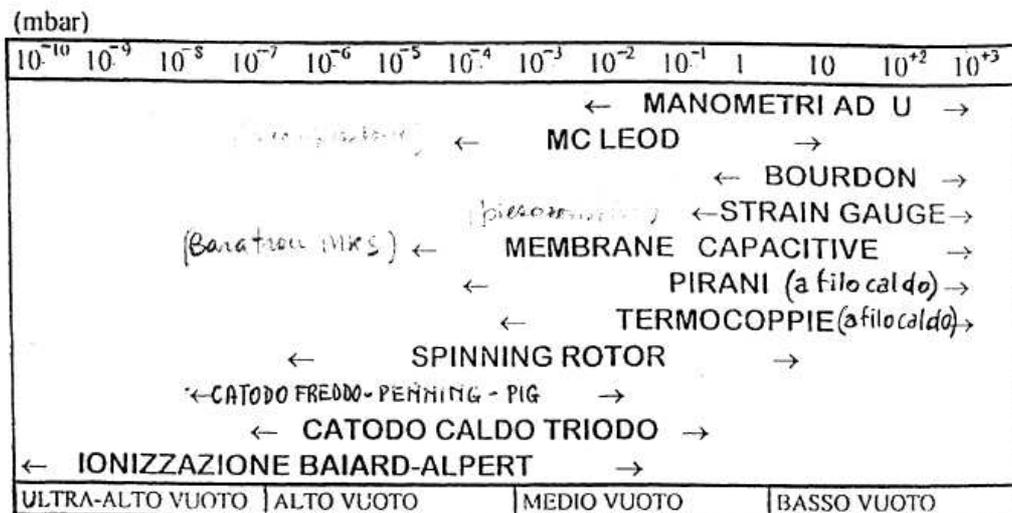
Tab.1 Fattori di conversione delle principali unità di pressione



Tab.2 Intervalli di vuoto normalmente raggiungibili nei forni con le pompe a vuoto



Tab.3 Intervalli di vuoto generalmente coperti dalle pompe del vuoto.



Tab.4 Intervalli di vuoto generalmente coperti dai comuni sensori di vuoto.

VACUOMETRI

Fra i vacuometri elencati in tab.4 quelli comunemente adottati a livello industriale sono

- A filo caldo → $\left\{ \begin{array}{l} \text{Tipo Pirani} \\ \text{Tipo termocoppia} \end{array} \right.$
- A catodo freddo (Penning o PIG)
- A membrana, capacitiva (Baratron MKS)
- A membrana, piezoresistivi

Filo caldo (Campo di misura $10^{-3} \div 10^{-4}$ mbar, accuratezza $\pm 10\%$)

Pirani. E' un filamento caldo alimentato con tensione costante. Più c'è vuoto più la temperatura sale perché ci sono meno molecole di gas che disperdono il calore per conduzione. Al variare della temperatura del filo varia la sua resistenza elettrica: misurandola si può avere una indicazione del vuoto (vuoto misurabile $10^{-3} \div 10^{-4}$ mbar).

Termocoppia. Come per il Pirani ma la temperatura del filo caldo viene misurata con una termocoppia.

Catodo freddo (Campo di misura $10^{-3} \div 10^{-7}$ mbar; accuratezza $\pm 50\%$ è quindi più che altro un indicatore di vuoto)

Chiamata anche **Penning** o **PIG** (Philips Ionisation Gauge).

Un filo caldo emette elettroni che vengono accelerati attraverso una griglia positiva e vanno ad alta velocità verso una placca negativa (catodo). Durante il percorso incontrano le molecole del gas rarefatto e le ionizzano positivamente. Le molecole ionizzate sono attratte dal catodo e gli elettroni dalla griglia positiva. La corrente che così si forma è tanto maggiore quanto meno è rarefatto il gas e serve a misurare il grado di vuoto (vedi fig.1).

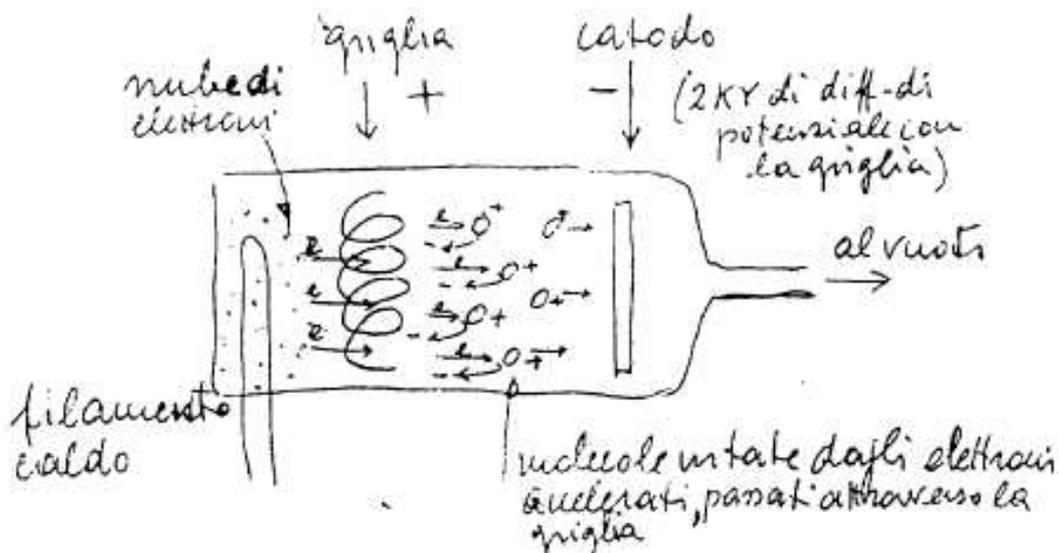


Fig.1 Principio di funzionamento della sonda a catodo freddo

Membrana capacitiva (Baratron MKS) (Campo di misura 1000 mbar – 10^{-5} mbar, accuratezza $\pm 1\%$)

Sono sensori meccanici con una membrana, di solito in inconnel, che separa il vuoto da misurare da una seconda camera posta in condizioni di vuoto, più o meno spinto. La variazione della flessione della membrana è proporzionale al grado di vuoto da misurare e può essere letta, con una precisione fino all'ordine di 10^{-9} cm, con la variazione di capacità che determina in uno o più elettrodi fissi posti in sua prossimità. La sensibilità della misura può creare errori significativi in caso di variazione di temperatura per cui lo strumento viene termostato, in genere, intorno ai 50°C .

La presenza della membrana che separa il vuoto da misurare dallo strumento che effettua la misura lo rende particolarmente adatto a lavorare in presenza di gas corrosivi, e comunque lo rende insensibile al tipo di gas da misurare.

Per questo motivo raggiunge una accuratezza molto spinta che va da $\pm 1\%$ nei modelli più comuni fino a $\pm 0.05\%$ per i più sofisticati, e quindi è per es. molto più preciso del Pirani.

Ne esistono di tre tipi, assoluti a camera singola, assoluti a camera doppia e differenziali.

Vacuometri a singola camera. La fig.2 mostra un manometro capacitivo di tipo assoluto che utilizza i due elettrodi di riferimento nella camera sigillata in vuoto. Un elettrodo è centrale mentre il secondo ha una forma circolare ed è posto attorno all'elettrodo centrale. Quando non vi è deflessione lo strumento s'intende azzerato. La deflessione della membrana genera un segnale lineare di tensione proporzionale alla pressione. Questo tipo di sensori pur essendo meno preciso dei vacuometri a doppia camera, ha il vantaggio di una estrema semplicità di utilizzo e se viene realizzato con materiali opportuni, può essere impiegato per applicazioni con gas corrosivi o comunque pericolosi dato che la superficie esposta non ha parti elettriche o altri dispositivi ma pareti metalliche.

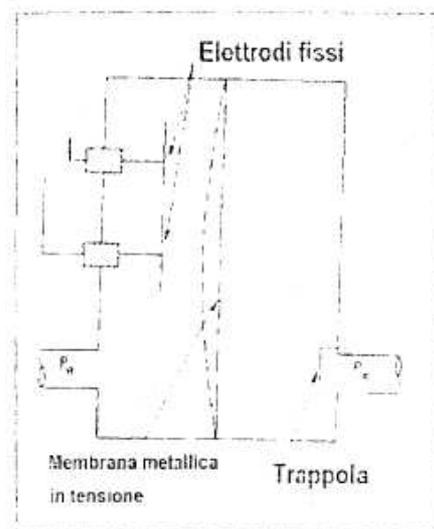


Fig.2 Schema di un manometro capacitivo a singola camera.

Vacuometri a doppia camera (assoluti o differenziali). La fig.3 mostra una tipica configurazione di un manometro a doppia camera. La membrana è saldata tra due elettrodi fissi. Variazioni di pressione nel sensore, deflettono il diaframma, la deflessione varia la capacità nella coppia di elettrodi fissi posti ad entrambi i lati della membrana. Il trasduttore può operare come lettore assoluto o differenziale. Se usato come lettore differenziale la pressione Px viene misurata come differenza dalla pressione Pr (pressione di riferimento).

Se viene usato come lettore assoluto, la pressione P_r deve essere ridotta a valori molto bassi (circa 10^{-7} mbar) rispetto alla pressione che si aspetta di misurare. Esistono modelli che hanno la seconda camera evacuata ad una pressione P_r e sigillata da costruttore: questi vacuometri possono operare solo come sensori assoluti.

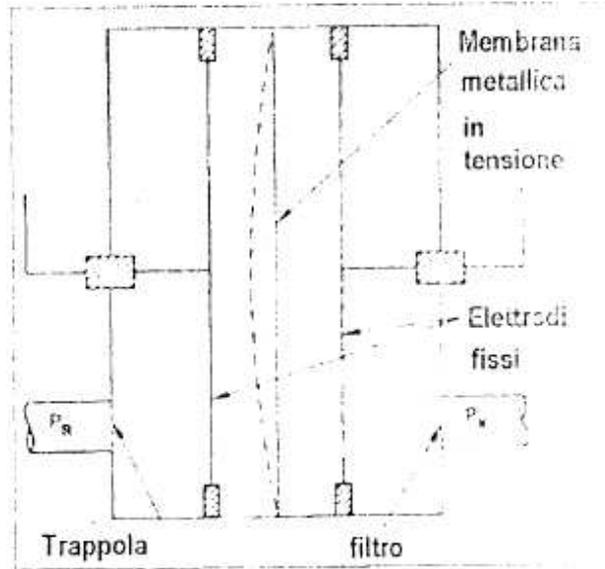


Fig.3 Schema di un manometro capacitivo a doppia camera.

Membrana piezoresistiva (Campo di misura 2000 mbar – 1 mbar, accuratezza $\pm 1\%$)

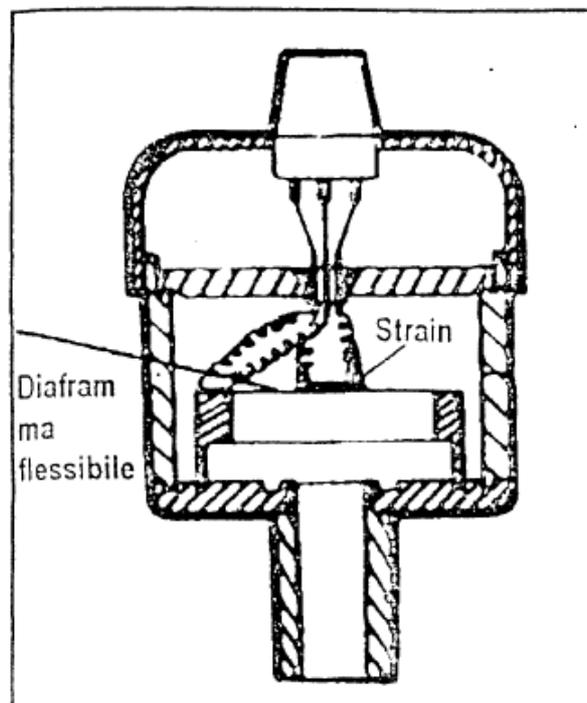


Fig.4 Sensore piezoresistivo.

Piezoresistivi sono alcuni cristalli (quarzo, tormalina) che quando sono deformati generano elettricità. Questa proprietà viene sfruttata per leggere la deformazione della membrana in strumenti del tipo di quelli usati per le membrane capacitive.

I vantaggi sono uguali a quelli a membrana capacitiva, salvo una minore precisione.

POMPE DEL VUOTO

Esistono molti tipi di pompe per vuoto che possono essere classificate secondo il grado di vuoto che raggiungono e secondo il principio di funzionamento. La tab.5 elenca in modo completo tutta la vasta gamma esistente. Le fig.4-5 i gradi di vuoto raggiungibili da quelle più comunemente usate a livello industriale, che verranno qui di seguito illustrate nelle loro principali caratteristiche:

- rotative a palette, fino a 0.5 mbar
- di Roots, fino a $1 \cdot 10^{-2}$ mbar
- a pistone rotante, fino a $1 \cdot 10^{-4}$ mbar
- a diffusione, fino a $1 \cdot 10^{-10}$ mbar
- turbomolecolari, fino a $1 \cdot 10^{-10}$ mbar
- criogeniche, fino a $1 \cdot 10^{-10}$ mbar

Vedi tabelle 2-3.

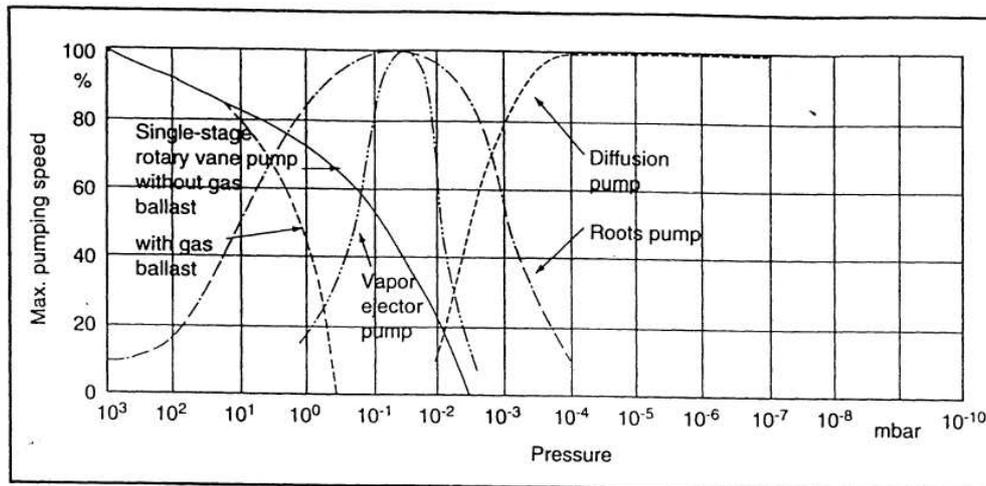


Fig.4 Campi operativi per differenti pompe per vuoto

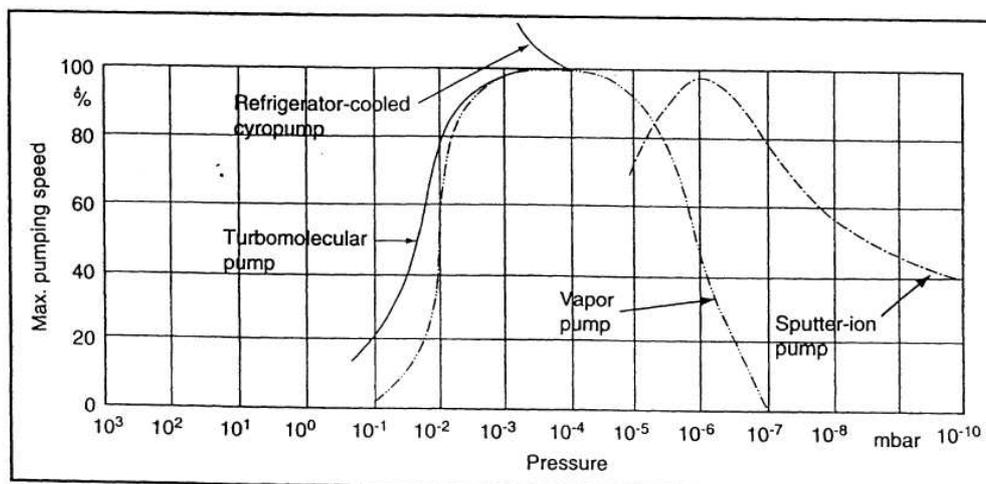
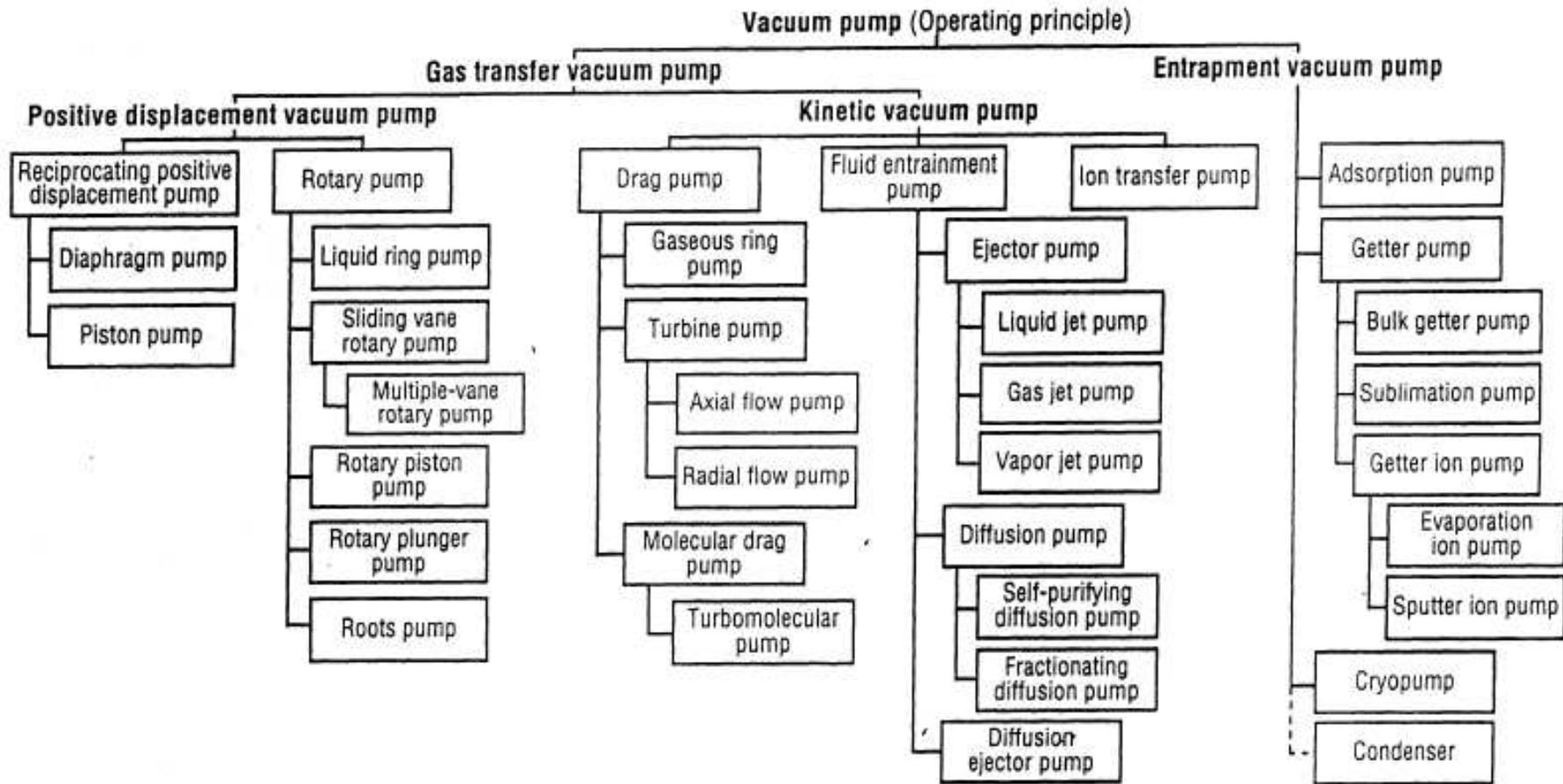


Fig.5 Campi operativi per differenti pompe per vuoto

CLASSIFICATION OF VACUUM PUMPS

(Reprinted with permission from "Vacuum" pocket handbook, published by Leybold Vacuum Products, Inc., Export, PA and Köln, Germany, 1997.)



Tab.5

POMPE PER VUOTO ROTATIVE a PALETTE (vuoto ottenibile 0.5 mbar).

Le pompe per vuoto rotative riuniscono elevati standard di rendimento e caratteristiche di economicità d'impiego quali:

- alta velocità di pompaggio nel campo di vuoto assoluto compreso tra 1000 mbar 0.5 mbar;
- elevata tolleranza al vapore d'acqua;
- rumorosità contenuta;
- assenza d'inquinamento;
- raffreddamento ad aria;
- ridotta manutenzione.

Le pompe per vuoto rotative a palette in esecuzione monostadio con sistema di lubrificazione automatico a riciclo d'olio vengono utilizzate soprattutto per l'aspirazione di aria anche in presenza di vapore acqueo e per uso industriale continuativo.

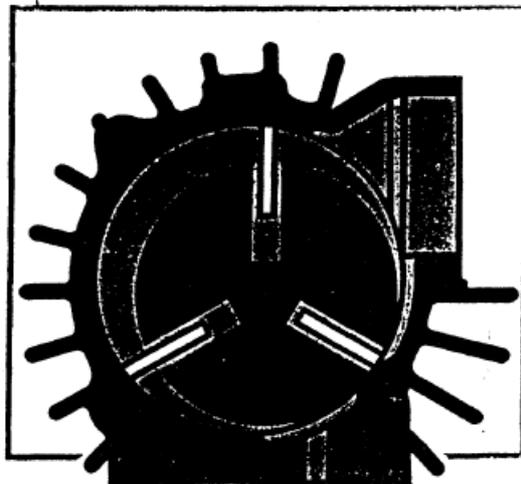


Fig.6 Pompa rotativa a palette

POMPE PER VUOTO "ROOTS" (vuoto ottenibile $1 \cdot 10^{-2}$ mbar)

Le pompe per vuoto Roots sono principalmente utilizzate nelle tecnologie dei processi nel campo del basso e medio vuoto.

Ne risulta, infatti, particolarmente conveniente l'utilizzo nel campo di vuoto assoluto da 80 a 0.01 mbar in quanto si ottiene un elevato potere di aspirazione con bassi consumi di energia.

Per poter operare in questo campo di vuoto le pompe Roots devono essere collegate in serie a pompe preliminari, generalmente pompe per vuoto rotative a palette a sigillo d'olio (vedi fig.6).

Il flusso aspirato viene convogliato dall'alto verso il basso per facilitare lo smaltimento di particelle liquide o solide eventualmente trascinate.

A richiesta e per il tipo di applicazione, le pompe Roots possono essere equipaggiate esternamente di valvola limitatrice di flusso (by pass) che rende possibile l'avviamento delle pompe Roots contemporaneamente alla pompa per vuoto preliminare riducendo notevolmente il tempo di evacuazione. Inoltre limita il consumo di energia e protegge la pompa da sovraccarichi termici.

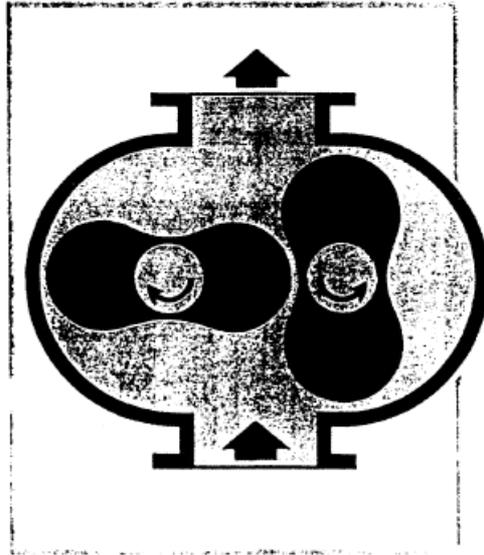


Fig.7 Pompa per vuoto di Roots.

POMPE A PISTONE ROTANTE (vuoto ottenibile $1 \cdot 10^{-4}$ mbar)

Sono comunemente usate in coppia con le pompe di diffusione e con le pompe di Roots. In entrambi i casi vengono messe a valle delle pompe principali. Nel caso delle pompe di diffusione servono da drenaggio ai gas di scarico di quest' ultime durante il funzionamento a regime, mentre all'inizio hanno lo scopo di creare nel forno il vuoto necessario perché possa innescarsi la pompa di diffusione (normalmente < 3 mbar)

In coppia con le pompe Roots servono a migliorare il grado di vuoto raggiungibile singolarmente.

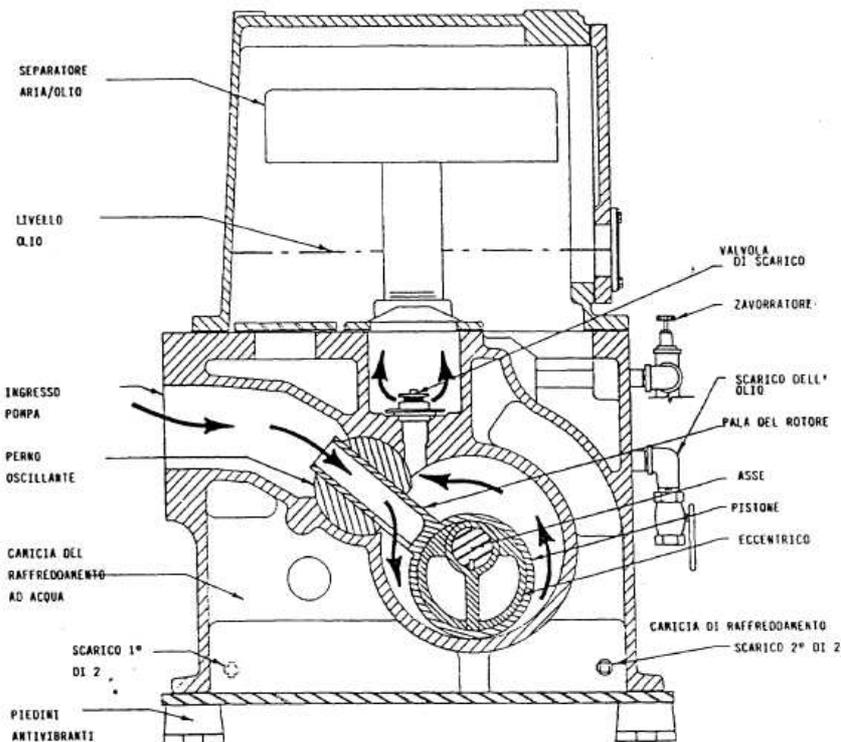


Fig.8 Pompa a pistone rotante

POMPE DI DIFFUSIONE (vuoto ottenibile 10^{-10} mbar)

Il limite di vuoto raggiungibile è dato dalla tensione di vapore del liquido utilizzato per la diffusione (mercurio, olio, ecc.)

Il funzionamento è ottimo quando il diametro del tubo di aspirazione della pompa è dell'ordine di grandezza del cammino medio libero delle molecole dell'aria. Alla pressione di 1 bar il diametro di aspirazione della pompa dovrebbe quindi essere di $10^{-4} \div 10^{-5}$ cm, cioè così piccolo che la pompa non avrebbe praticamente portata. E' necessario quindi fare un vuoto preliminare con una pompa meccanica per far sì che il cammino medio libero delle molecole dell'aria raggiunga valori delle decine di cm. In genere una pompa di diffusione si innesca ad una pressione di circa 3 mbar.

I vapori di olio spinti in alto dalla ebollizione attraverso il tubo centrale, vengono direzionati verso il basso lungo le pareti della pompa dal deflettore posto alla sommità del tubo. La corrente verso il basso dei vapori d'olio trascina le molecole dell'aria che incontra nel suo percorso, diminuendo quindi la pressione parziale dell'aria in quella zona rispetto a quella del forno.

Altra aria viene quindi chiamata "per diffusione" dal forno se il diametro del tubo di collegamento è tale da permettere alle molecole durante il loro percorso libero di poter entrare.

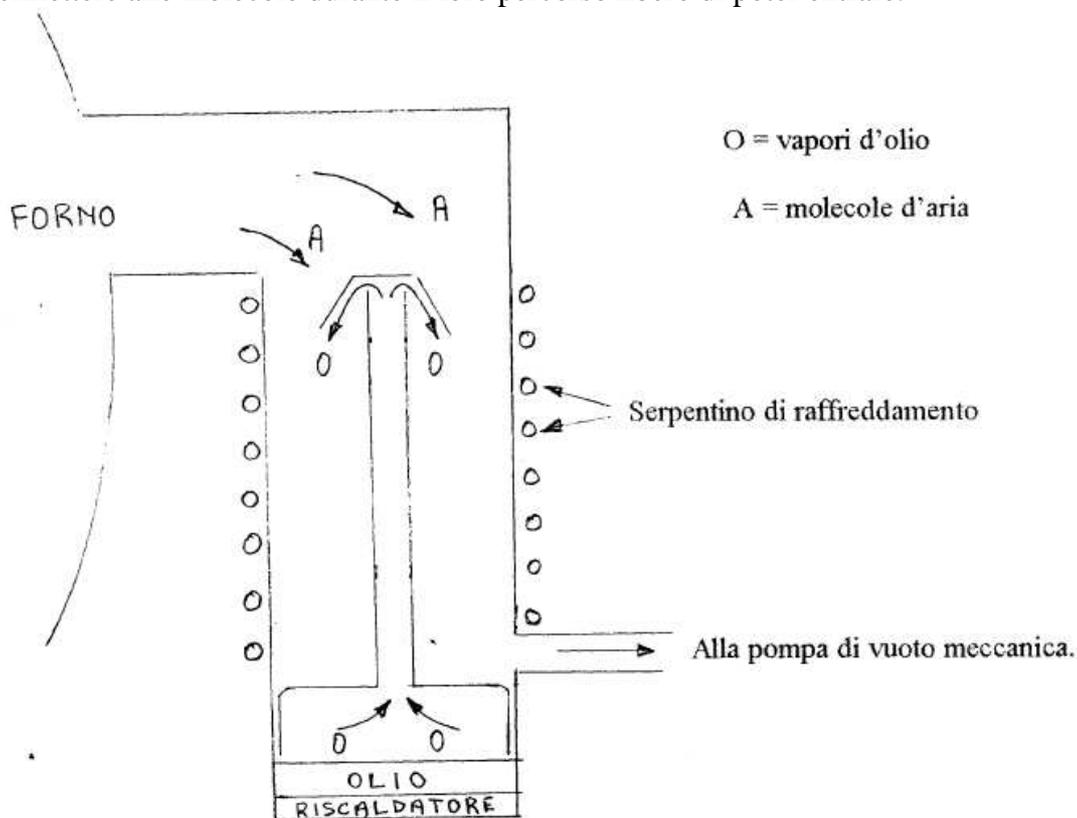


Fig.9 Pompa a diffusione

I vapori d'olio scendendo verso il basso vengono raffreddati dalla parete esterna della pompa a sua volta raffreddata da un serpentino percorso da acqua posto all'esterno e una volta condensati ritornano nel serbatoio di ebollizione.

Per aumentare l'efficienza della pompa i deflettori dei vapori di olio possono essere più di uno.

Le pompe di diffusione, rispetto alle meccaniche, sono molto semplici e non hanno parti in movimento, per cui necessitano di pochissima manutenzione. Quando una pompa di diffusione non funziona è sufficiente controllare l'efficienza delle resistenze elettriche di riscaldamento dell'olio ed il livello dell'olio.

POMPE TURBOMOLECOLARI (vuoto ottenibile 10^{-10} mbar)

Sono pompe meccaniche con delle giranti interne multiple che hanno un gioco molto ristretto rispetto alla camera nella quale ruotano. Le altissime velocità di rotazione sono quelle che permettono di raggiungere gradi di vuoto molto spinti. I giri al minuto primo delle giranti vanno da 9000 per quelle più grandi, fino a 60000 per le più piccole.

Punto debole della pompa sono i cuscinetti che periodicamente vanno sostituiti.

La pompa entra in funzione dopo che nel forno è già stato fatto un vuoto parziale ottenuto con una pompa a pistone rotante o di Roots, le quali servono successivamente da drenaggio dei gas aspirati dalla turbomolecolare.

Le pompe turbomolecolari sono in grado di realizzare un vuoto quasi completamente esente da idrocarburi purché semplici norme operative vengano rispettate. Inoltre con opportuni accorgimenti la medesima pompa può passare da gradi di vuoto da 10^{-10} mbar a qualche mbar senza che patisca meccanicamente e questo la rende particolarmente adatta negli impianti a plasma per il PVD dove è richiesto un grado di vuoto iniziale molto alto per ottenere una perfetta pulizia della camera del forno e la dissociazione degli ossidi metallici dei materiali da rivestire e successivamente una pressione di qualche mbar per far scoccare la scintilla luminescente del plasma.

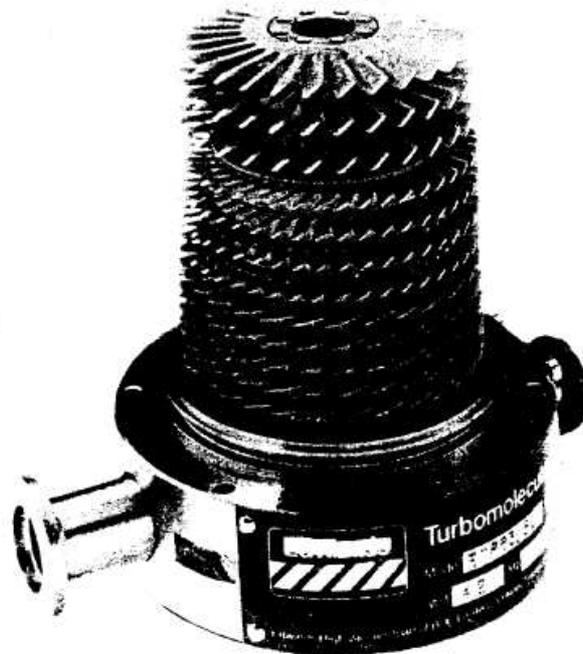


Fig.10 Pompa turbomolecolare senza coperchio per rendere visibili le giranti.

POMPE CRIOGENICHE (vuoto ottenibile 10^{-10} mbar)

Le pompe criogeniche lavorano sul principio di “congelare” il gas fuori dal sistema, su superfici molto fredde. Ad una temperatura di 20 K, le tensioni di vapore di tutti i gas atmosferici sono al disotto di 10^{-10} mbar. Il pompaggio ad assorbimento criogenico è usato per eliminare i gas “condensabili” da quelli “non condensabili” che sono elio, idrogeno e neon. Dato che non ci sono parti in movimento o fluidi nel sistema, non esiste alcuna possibilità di contaminazione.

Le pompe criogeniche sono raffreddate utilizzando un piccolo refrigeratore di elio a circuito chiuso (generatore criogenico). Un raffreddamento a due stadi elimina la necessità di azoto liquido per raffreddare lo schermo antiradiazioni. I pannelli criogenici sono mantenuti ad una temperatura di 12-15 K nelle operazioni normali, assicurando basse pressioni finali. Il gas fornito alla pompa criogenica giunge da un piccolo compressore d’elio collegato al generatore criogenico da linee

flessibili di gas a temperatura ambiente. Un principio semplice che fornisce una grande affidabilità a lunghi intervalli di manutenzione.

Tutte le pompe criogeniche devono essere riscaldate periodicamente per rimuovere i gas condensati (rigenerazione).

Le pompe criogeniche hanno elevate capacità e possono quindi funzionare per lunghi periodi tra i cicli di rigenerazione.

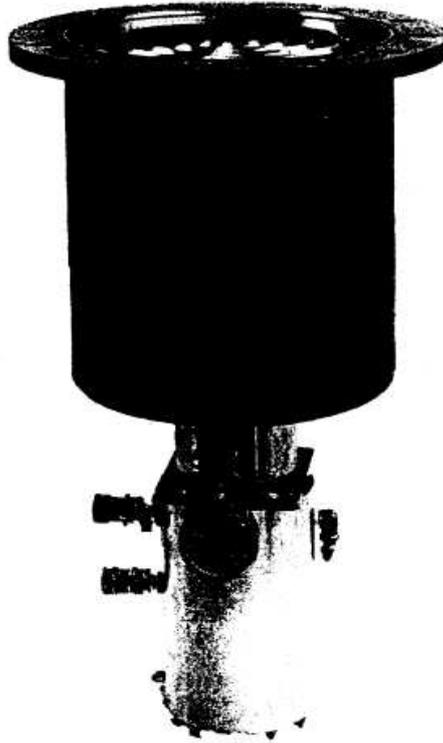


Fig.11 Pompa criogenica

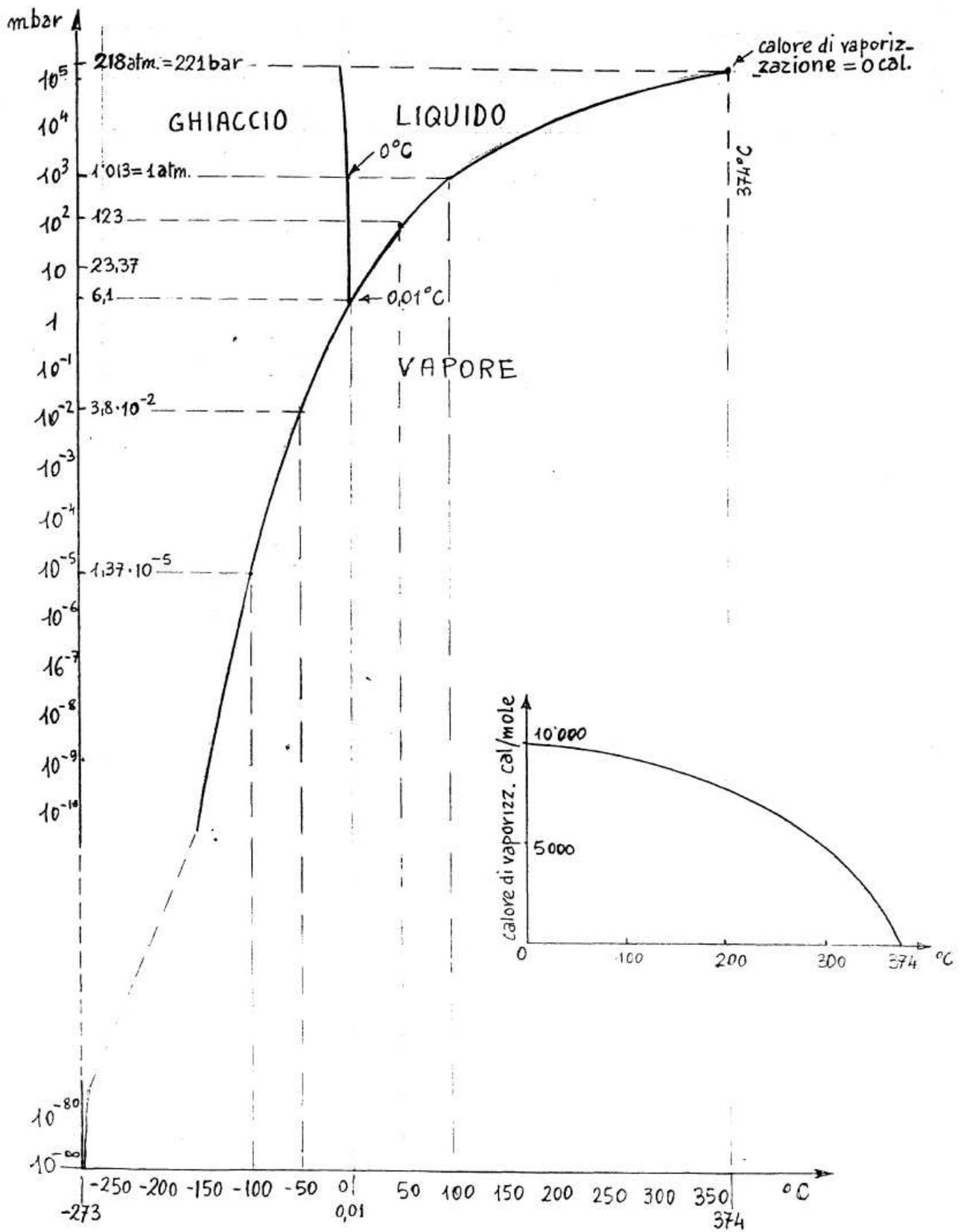


Fig.12 Diagramma di stato dell'acqua.

TENSIONE DI VAPORE

Misura la tendenza di una sostanza, allo stato solido o liquido, a passare allo stato gassoso. Tale tendenza è misurata con la pressione del gas che si sviluppa da tale sostanza.

La tensione di vapore, o la pressione del gas aumenta con la temperatura, è cioè legata alla mobilità molecolare della sostanza.

L'aumento della temperatura porta inoltre al passaggio dallo stato solido allo stato liquido e successivamente all'ebollizione nella quale la tensione di vapore eguaglia e supera la pressione che sovrasta il liquido. In questo caso l'evaporazione non interessa più solo la superficie ma l'intera massa del liquido.

Per chiarire a fondo questo concetto è interessante esaminare il diagramma di equilibrio delle fasi dell'acqua (vedi fig.12).

La tensione di vapore dipende dalla temperatura e non dalla pressione di altri gas presenti nell'atmosfera sopra la superficie della sostanza. Per comprendere meglio questo concetto si pensi ad una pentola di acqua con un coperchio a tenuta ma scorrevole lungo le pareti, sul quale l'aria esercita una pressione di 1013 bar (1 atm). A temperatura ambiente (20°C) se fra il coperchio e l'acqua esiste dell'aria questa conterrà $(23.37/1013) \cdot 100 = 2.3\%$ in volume d'acqua corrispondente alla pressione parziale di tensione di vapore di 23.37 mbar. Se la temperatura dell'acqua viene portata a 50°C la % in volume del vapore d'acqua nell'aria diventerà $(123/1013) \cdot 100 = 12.14\%$ pari alla tensione di vapore o pressione parziale di 123 mbar ed in questo caso il coperchio dovrà alzarsi per compensare il maggior volume occupato dal vapore rispetto all'aria.

Se si arriva alla temperatura di ebollizione il coperchio si alzerà indefinitamente e la pressione parziale dell'acqua tenderà a 1013 mbar mentre la pressione parziale dell'aria intrappolata residua tenderà a zero mano a mano che il coperchio si alzerà.

Viceversa se la temperatura dell'acqua dovesse abbassarsi da +20°C a -20°C e quindi solidificare, la pressione parziale, o la tensione di vapore del ghiaccio a -20°C sarà di 1 mbar per cui il coperchio si abbasserà e la % di acqua nell'aria fra ghiaccio e coperchio diventerà

$$(1/1013) \cdot 100 = 0.099\%.$$

Per le pressioni parziali del vapore d'acqua vedi tab.6.

Nel caso dei metalli le tensioni di vapore a temperatura ambiente sono praticamente trascurabili. Nelle tabelle 2 – 3 si può notare come il Cd, che è quello che ha maggior tensione di vapore fra i metalli presi in considerazione, alla temperatura di circa 20°C ha una tensione di circa 10^{-11} Torr (≅ $1.3 \cdot 10^{-11}$ mbar). Le considerazioni cambiano se si esaminano le tensioni di vapore alle temperature di lavoro nei forni a vuoto. Si può notare come a 1050°C che è una temperatura di lavoro abbastanza normale nel trattamento termico di molti acciai, il Cr ed Cu hanno una tensione di vapore di $1.3 \cdot 10^{-4}$ mbar che è un vuoto facilmente raggiungibile in un forno con pompa di diffusione.

Esaminiamo il caso del Cr (vedi tab.7 e 8).

1) Se il vuoto di $1.3 \cdot 10^{-4}$ mbar non viene raggiunto vuol dire che a 1050°C, un pezzo di Cr creerà tale pressione parziale ed il resto sarà dovuto:

- a) alla pressione parziale dell'aria che entra attraverso le perdite nel caso che la pompa sia in grado di fare un vuoto migliore.
- b) alla pressione parziale dell'aria stagnante nel forno nel caso in cui la pompa non sia in grado di raggiungere vuoti più spinti e non ci siano perdite del forno. Naturalmente questo caso è solo teorico.

Nel caso a) ci sarà un ricambio di atmosfera nel forno tanto maggiore quanto più alte sono le perdite e quindi una estrazione di aria e di vapori di cromo e quindi di Cr proporzionali alle perdite. Nel caso b) i vapori di Cr saranno stagnanti e quindi non ci sarà ulteriore evaporazione e perdita di Cr oltre a quella dovuta all'evaporazione per raggiungere la pressione parziale.

1 atm
Table 2: Dew point for standard pressure of 1.0133 bar in pure hydrogen

dew point °C	$p(H_2O)$ bar		$\frac{p(H_2O)}{p(H_2)}$		dew point °C	$p(H_2O)$ bar		$\frac{p(H_2O)}{p(H_2)}$	
-100	1.37	E-8	1.352	E-8	18	20.63	E-3	2.078	E-2
-90	9.42	E-8	9.296	E-8	19	21.96	E-3	2.215	E-2
-80	5.33	E-7	5.260	E-7	20	23.37	E-3	2.361	E-2
-70	2.55	E-6	2.517	E-6	21	24.85	E-3	2.514	E-2
-60	1.06	E-5	1.046	E-5	22	26.43	E-3	2.678	E-2
-55	2.04	E-5	2.013	E-5	23	28.08	E-3	2.850	E-2
-50	3.83	E-5	3.780	E-5	24	29.83	E-3	3.033	E-2
-48	4.89	E-5	4.826	E-5	25	31.67	E-3	3.226	E-2
-46	6.23	E-5	6.149	E-5	26	33.60	E-3	3.430	E-2
-44	7.89	E-5	7.787	E-5	27	35.64	E-3	3.645	E-2
-42	1.01	E-4	9.968	E-5	28	37.79	E-3	3.874	E-2
-40	1.25	E-4	1.234	E-4	29	40.05	E-3	4.115	E-2
-38	1.57	E-4	1.550	E-4	30	42.43	E-3	4.370	E-2
-36	1.95	E-4	1.925	E-4	31	44.93	E-3	4.640	E-2
-34	2.43	E-4	2.399	E-4	32	47.56	E-3	4.925	E-2
-32	3.00	E-4	2.962	E-4	33	50.32	E-3	5.225	E-2
-30	3.70	E-4	3.653	E-4	34	53.21	E-3	5.542	E-2
-28	4.55	E-4	4.492	E-4	35	56.24	E-3	5.876	E-2
-26	5.58	E-4	5.510	E-4	36	59.40	E-3	6.227	E-2
-24	6.809	E-4	6.724	E-4	37	62.75	E-3	6.601	E-2
-22	8.290	E-4	8.188	E-4	38	66.25	E-3	6.995	E-2
-20	1.007	E-3	9.948	E-4	39	69.93	E-3	7.413	E-2
-19	1.105	E-3	1.092	E-3	40	73.76	E-3	7.851	E-2
-18	1.214	E-3	1.200	E-3	41	77.77	E-3	8.313	E-2
-17	1.332	E-3	1.316	E-3	42	81.99	E-3	8.804	E-2
-16	1.461	E-3	1.444	E-3	43	86.40	E-3	9.321	E-2
-15	1.609	E-3	1.590	E-3	44	91.01	E-3	9.868	E-2
-14	1.767	E-3	1.747	E-3	45	95.83	E-3	1.045	E-1
-13	1.934	E-3	1.912	E-3	46	100.9	E-3	1.106	E-1
-12	2.112	E-3	2.089	E-3	47	106.1	E-3	1.170	E-1
-11	2.309	E-3	2.284	E-3	48	111.6	E-3	1.238	E-1
-10	2.526	E-3	2.499	E-3	49	117.4	E-3	1.310	E-1
-9	2.763	E-3	2.734	E-3	51	129.6	E-3	1.467	E-1
-8	3.010	E-3	2.979	E-3	50	123.3	E-3	1.385	E-1
-7	3.286	E-3	3.253	E-3	52	136.1	E-3	1.552	E-1
-6	3.582	E-3	3.548	E-3	54	150.0	E-3	1.738	E-1
-5	3.908	E-3	3.872	E-3	56	165.1	E-3	1.946	E-1
-4	4.253	E-3	4.215	E-3	58	181.5	E-3	2.182	E-1
-3	4.628	E-3	4.588	E-3	60	199.2	E-3	2.447	E-1
-2	5.033	E-3	4.992	E-3	62	218.3	E-3	2.746	E-1
-1	5.477	E-3	5.434	E-3	64	238.9	E-3	3.085	E-1
0	6.108	E-3	6.064	E-3	66	261.3	E-3	3.475	E-1
1	6.565	E-3	6.521	E-3	68	285.5	E-3	3.923	E-1
2	7.055	E-3	7.011	E-3	70	311.3	E-3	4.434	E-1
3	7.575	E-3	7.532	E-3	72	339.3	E-3	5.034	E-1
4	8.129	E-3	8.087	E-3	74	369.5	E-3	5.739	E-1
5	8.719	E-3	8.679	E-3	76	401.7	E-3	6.568	E-1
6	9.347	E-3	9.310	E-3	78	436.4	E-3	7.565	E-1
7	10.01	E-3	9.980	E-3	80	473.6	E-3	8.775	E-1
8	10.72	E-3	1.069	E-2	82	513.2	E-3	1.026	
9	11.47	E-3	1.145	E-2	84	555.5	E-3	1.213	
10	12.27	E-3	1.226	E-2	86	600.8	E-3	1.456	
11	13.12	E-3	1.312	E-2	88	649.5	E-3	1.785	
12	14.01	E-3	1.402	E-2	90	700.9	E-3	2.244	
13	14.97	E-3	1.500	E-2	92	756.0	E-3	2.938	
14	15.97	E-3	1.602	E-2	94	814.7	E-3	4.102	
15	17.04	E-3	1.710	E-2	96	876.8	E-3	6.423	
16	18.17	E-3	1.826	E-2	98	942.9	E-3	13.39	
17	19.36	E-3	1.948	E-2	100	1013.3	E-3	∞	

→ 1 atm

Tab.6 Pressioni parziali del vapore d'acqua.

RELAZIONE FRA TEMPERATURA E TENSIONE DI VAPORE DI
ALCUNI ELEMENTI - PRESSIONI IN TORR, TEMPERATURE IN °C.

ELEMENTO	SIMBOLO	1×10^{-5}	1×10^{-4}	1×10^{-3}	1×10^{-2}	1×10^{-1}	760	PdiF
Alluminio	Al	882	970	1179	1210	1350	2450	660
Antimonio	Sb	382	426	476	542	617	1380	629
Bario	Ba	417	467	536	617	723	1638	714
Berillo	Be	902	986	1091	1212	1368	2771	1278
Bismuto	Bi	450	508	578	660	762	1560	271
Boro	B	1688	1830	1980	2160	2380	(3885)	(2032)
Cadmio	Cd	149	182	223	267	320	765	321
Calcio	Ca	402	452	517	592	812	1440	838
Carbonio	C	1980	2110	2250	2430	2630	(4835)	(3730)
Cromo	Cr	1060	1160	1269	1390	1559	2666	1876
Cobalto	Co	1161	1261	1381	1521	1700	2899	1495
Rame	Cu	942	1030	1140	1271	1430	2595	1083
Oro	Au	987	1081	1199	1330	1509	2970	1062
Ferro	Fe	1109	1209	1320	1468	1638	(2982)	1537
Piombo	Pb	486	550	627	720	832	1725	327
Lito	Li	353	399	460	534	622	1330	182
Magnesio	Mg	286	330	382	442	516	1104	650
Manganese	Mn	697	767	848	946	1068	2149	1245
Molibdeno	Mo	1989	2168	2379	2629	2921	5560	(3175)
Nickel	Ni	1141	1249	1359	1500	1669	2732	1454
Palladio	Pd	1159	1261	1388	1547	1729	3094	1552
Platino	Pt	1600	1741	1909	2009	2317	4525	1770
Potassio	K	91	122	162	208	266	760	63
Renio	Re	2369	2558	2788	3058	3294	5900	(3180)
Rodio	Rh	1588	1709	1860	2030	2250	4500	1965
Silicio	Si	1180	1282	1359	1549	1719	2682	1410
Argento	Ag	758	832	922	1030	1167	2209	960
Sodio	Na	158	195	238	290	354	892	98
Tantalio	Ta	2399	2588	2810	3067	(3739)	(5429)	(2995)
Stagno	Sn	882	977	1090	1228	1398	2270	232
Titanio	Ti	1329	1440	1579	1730	1926	3200	1666
Tungsteno	W	2550	2758	3010	3300	(3650)	5900	3408
Vanadio	V	1432	1551	1689	1942	2038	3400	(1899)
Zinco	Zn	208	246	290	346	404	906	420
Zirconio	Zr	1839	2000	2189	2399	2759	3570	1859

TENSIONE DI DISSOCIAZIONE DI ALCUNI OSSIDI

COMPOSTO	TENSIONE APPROSSIMATIVA DI DISSOCIAZIONE (TORR)	TEMPERATURA (°C)
FeO	1×10^{-10}	732
FeO	1×10^{-11}	927
NiO	1×10^{-6}	1149
Cr ₂ O ₃	1×10^{-21}	1093
Mn ₂ O ₄	1×10^{-24}	454

Tab.8

A parità di perdite nel forno, più è alto il potere pompante e quindi il grado di vuoto, maggiori sono le perdite per evaporazione del Cr.

- 2) Nel caso che il vuoto di $1.3 \cdot 10^{-4}$ mbar sia raggiunto e superato perché il forno ha perdite contenute ed il potere pompante è molto spinto, la pressione all'interno del forno è determinata quasi esclusivamente dall'evaporazione del Cr ed in questo caso le perdite dell'elemento saranno notevoli. Parte di questo Cr si depositerà sulle parti più fredde dei tubi di estrazione collegati alla pompa e parte sarà espulso assieme all'aria e agli altri gas tramite la pompa.
- 3) Per diminuire l'evaporazione del metallo è bene quindi limitare la capacità di vuoto della pompa e lavorare a gradi di vuoto meno spinto.

Per ottenere questo nel caso di una pompa rotante bisogna diminuire il n° dei giri. Più diminuisce la portata della pompa e meno vapore si asporterà. Nel caso in cui ciò non sia possibile si può introdurre gas inerte, per esempio elio, in quantità controllata nella bocca di aspirazione della pompa che diminuirà la sua capacità aspirante verso l'involucro del forno. La quantità di gas da introdurre dovrà essere regolata automaticamente da un misuratore di vuoto e da un flussometro di massa.

La tab.9 riassume i gradi di vuoto al disotto dei quali non si deve scendere per evitare perdite importanti degli elementi più volatili degli acciai rapidi e da utensili più comunemente usati.

ACCIAI RAPIDI E DA UTENSILI

Materiale AISI	UNI	Ricottura	Raffred- damento	Durezza Brinell dopo ricott.	T e m p r a		Tempo	Durezza HRC	Mezzo
					Preriscaldo	Austenizz.			
H - 12	X35CrMo5	843° ± 898° C	22°/h	192 ± 229	815°	997 ± 1024° C	15 ± 40'	52 ± 55	A
A - 2	X100CrMoV5	843° ± 871° C	22°/h	201 ± 229	787°	926 ± 982° C	20 ± 45'	62 ± 65	A
S - 5	54SiMn8	774° ± 800° C	14°/h	192 ± 229	760°	871 ± 926°	5 ± 20'	58 ± 61	O
O - 2	U90Mn7	747 ± 774° C	22°/h	183 ± 212	648°	760 ± 800° C	5 ± 20'	63 ± 63	O
D - 3	X210Cr13	871 ± 898° C	22°/h	217 ± 255	815° C	926 ± 982	15 ± 45'	64 ±	O
S - 1	U50WCr20	787 ± 815	22°/h	183 ± 229		898 ± 954	15 ± 45'	57 ± 59	O
D - 2	X150CrMo12	871 ± 898	22°/h	217 ± 255	815°	982 ± 1024	15 ± 45'	64	A
F - 2	U125W14	787 ± 815	22°/h	207 ± 235	648	787 ± 871	15	66	W-B
W - 2	U66-140V1								
F - 1	U100W5	760 ± 800° C	22°/h	183 ± 207	648	787 ± 871	15	64	W-B
L - 6	U70NCD63	760 ± 787	22°/h	183 ± 212	=	787 ± 843	10 ± 30	62	O
T - 1	X70W18	871 ± 898	22°/h	217 ± 255	815 ± 871	1260 ± 1300	2 ± 5	63 ± 65	O-A-S
M - 2	X82WMo6.5	871 ± 898	22°/h	212 ± 241	732 ± 843	1190 ± 1232	2 ± 5	66 ± 65	O-A-S
T - 2	X82WY18	871 ± 898	22°/h	223 ± 255	815 ± 871	1260 ± 1300	2 ± 5	64 ± 66	O-A-S

Per i trattamenti sopra previsti eseguiti in forno a vuoto, al fine di evitare la volatilizzazione del componente a più bassa tensione di vapore occorre non scendere sotto i seguenti gradi di vuoto espressi in TORR.

MAT.	H-12	A-2	S-5	O-2	D-3	S-1	D-2	F-2	W-2	F-1	L-6	ACCIAI RAPIDI		
												T-1	M-2	T-2
TORR.	5x10 ⁻⁵	5x10 ⁻⁵	1x10 ⁻²	5x10 ⁻⁵	5x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁵	5x10 ⁻⁵	-	-	-	5x10 ⁻⁸	5x10 ⁻²	5x10 ⁻³	5x10 ⁻²

A = Aria - O = Olio - W = Acque - B = Salsamoia - S = Sale

Tab.9

PERDITE DEL VUOTO E DESORBIMENTO FRA 1 mbar e 10⁻³ mbar

Più è alto il grado di vuoto da raggiungere e migliore deve essere la tenuta del forno, sia perché a parità di area della perdita aumenta la differenza di pressione fra l'esterno e l'interno del forno, e quindi il volume di aria che transita, sia perché col diminuire della pressione cala la resa in volume della pompa del vuoto.

E' quindi indispensabile un accurato controllo periodico delle perdite del forno per garantire un efficace grado di vuoto ed una manutenzione periodica dell'efficienza delle pompe.

La difficoltà di ottenere un buon grado di vuoto nel campo da 1 a 10⁻³ mbar, può però anche essere compromessa dal fenomeno del desorbimento dei gas adsorbiti dalle pareti, dai rivestimenti isolanti e dalle resistenze del forno. La quantità di gas che può essere liberata può superare largamente il volume del forno. Non a caso nelle **prove di tenuta del forno** è necessario, prima di procedere alla prova, fare il degasaggio del forno, mandandolo a 1050-1100°C per alcune ore e poi lasciandolo raffreddare lentamente con le pompe del vuoto funzionanti. Quando il forno avrà raggiunto la temperatura ambiente, *senza aprirlo*, si potrà iniziare la prova di tenuta mandandolo al grado di vuoto richiesto e poi fermando le pompe per verificare le perdite del vuoto nei tempi richiesti dalle procedure.

Il fenomeno del desorbimento deve essere tenuto in debito conto anche nel calcolo delle portate delle pompe del vuoto. Per forni con pareti in metallo si deve considerare una velocità di degasaggio alla quale deve far fronte la pompa per equilibrare il desorbimento di 10⁻³ ÷ 10⁻⁴ mbar·litri / sec·m².

(mbar·litri = è proporzionale alla massa, o al numero di molecole, asportate dalla pompa nell'unità di tempo e per unità di superficie della parete desorbente).

DISSOCIAZIONE DEGLI OSSIDI

I metalli sono normalmente immersi in aria che è una miscela di elementi e composti gassosi.

Fra gli elementi l'unico che reagisce chimicamente con i metalli a temperatura ambiente è l'ossigeno. L'azoto può combinarsi solo a partire da temperature superiori a circa 800°C perché da tale temperatura l'equilibrio di dissociazione della sua molecola comincia a spostarsi verso la formazione di azoto nascente anche se in minime quantità difficilmente misurabili. I restanti elementi, i gas nobili, non entrano in reazione coi metalli.

Fra i composti presenti nell'aria, l'acqua è certamente il più reattivo, sia che si trovi in forma gassosa (vapore) che liquida (nebbia, nuvole, pioggia). Agli effetti dell'ossidazione del ferro è sicuramente più reattiva dell'O₂ come dimostrano i calcoli dell'energia libera di reazione dei due equilibri



Inoltre la velocità di reazione del Fe con l'O₂ è praticamente nulla a temperatura ambiente, mentre è decisamente più alta quella del Fe con l'H₂O che porta alla formazione di ruggine.

L'altro composto presente in quantità notevoli nell'atmosfera è la CO₂ che però a temperatura ambiente non reagisce col Fe.

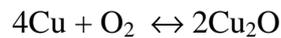
I metalli tendono quindi ad essere ricoperti da uno strato di ossido tanto maggiore quanto meno sono nobili, o meglio, quanto più grande è l'energia libera che si sviluppa nella reazione di ossidazione.

Inoltre la tendenza all'ossidazione diminuisce con l'aumentare della temperatura (vedi diagramma di Ellingham-Richardson in fig.14) perché diminuisce l'energia libera di formazione, anche se,

quando esistono le condizioni termodinamiche, la velocità di formazione dell'ossido è molto più grande a temperature più alte.

Le basse pressioni unitamente alle temperature elevate che si possono raggiungere nei forni a vuoto rendono possibili degli spostamenti negli equilibri termodinamici della formazione degli ossidi tali da decomporre gli ossidi e rigenerare il metallo puro.

A titolo di esempio si prenda la reazione di ossidazione del Cu



Usando le tabelle per il calcolo dell'energia libera nelle reazioni di ossidazione (tab. Paul Beiss) è possibile risalire al ΔG dell'equilibrio della reazione alle varie temperature:

- 1) A 500°C (773K) il ΔG è di -224048 J = -53510 cal
- 2) A 1050°C (1323 K) il ΔG è di -144039J = -34400 cal

Il ΔG è negativo ad entrambe le temperature e ciò significa che la reazione avviene da sinistra a destra in entrambi i casi.

La costante di equilibrio è $K = \frac{1}{p(\text{O}_2)}$ perché le altre sostanze sono solide e vengono considerate con attività pari a 1.

Il valore di K a 500°C si ottiene con l'equazione:

$$\ln K = \frac{-\Delta G}{RT} = \frac{53510}{1.987 \cdot 773} = 34.83 \quad \text{da cui } K = e^{34.83} = 1.34 \cdot 10^{15}$$

La pressione parziale dell'ossigeno in condizioni di equilibrio a 500°C sarà quindi:

$$p(\text{O}_2) = \frac{1}{1.34 \cdot 10^{15}} = 7.46 \cdot 10^{-16} \text{ bar}$$

mentre il valore di K a 1050°C sarà dato da

$$\ln K = \frac{34400}{1.987 \cdot 1323} = 13.08 \quad \text{da cui } K = e^{13.08} = 479260$$

e la pressione parziale di O_2 a 1050°C sarà pari a

$$p(\text{O}_2) = \frac{1}{479260} = 2.086 \cdot 10^{-6} \text{ bar}$$

Questo significa che a 1050°C se la pressione parziale dell' O_2 è minore di $2.086 \cdot 10^{-6}$ la reazione si sposta da destra a sinistra per ripristinare la pressione parziale di equilibrio, viceversa si sposta verso la formazione dell'ossido se la pressione parziale è di $> 2.086 \cdot 10^{-6}$ bar.

In un forno a vuoto con pompa di diffusione è abbastanza comune raggiungere vuoti di $5 \cdot 10^{-5}$ mbar tenendo conto che nell'aria l' O_2 è presente nel rapporto di 1 a 5 con l' N_2 , significa che la pressione

parziale dell'O₂ è di 1·10⁻⁵ mbar. In queste condizioni la reazione 2) sarà totalmente spostata a sinistra e l'ossido di rame sarà totalmente ridotto a Cu metallico.

Nella pratica industriale della brasatura questa condizione è importante perché permette di usare lastre o polvere di rame come brasante senza bisogno di aggiunte di disossidanti.

Nella fig.13 sono riportate le curve di equilibrio calcolate con il criterio ora visto per alcuni ossidi metallici. Se il punto di incontro della ascissa della temperatura con l'ordinata della pressione parziale dello O₂ è al disotto della curva considerata l'ossido si decompone, viceversa nel caso opposto.

A parità di vuoto gli ossidi si destabilizzano all'aumentare della temperatura, mentre a parità di temperatura gli ossidi si destabilizzano al diminuire della pressione.

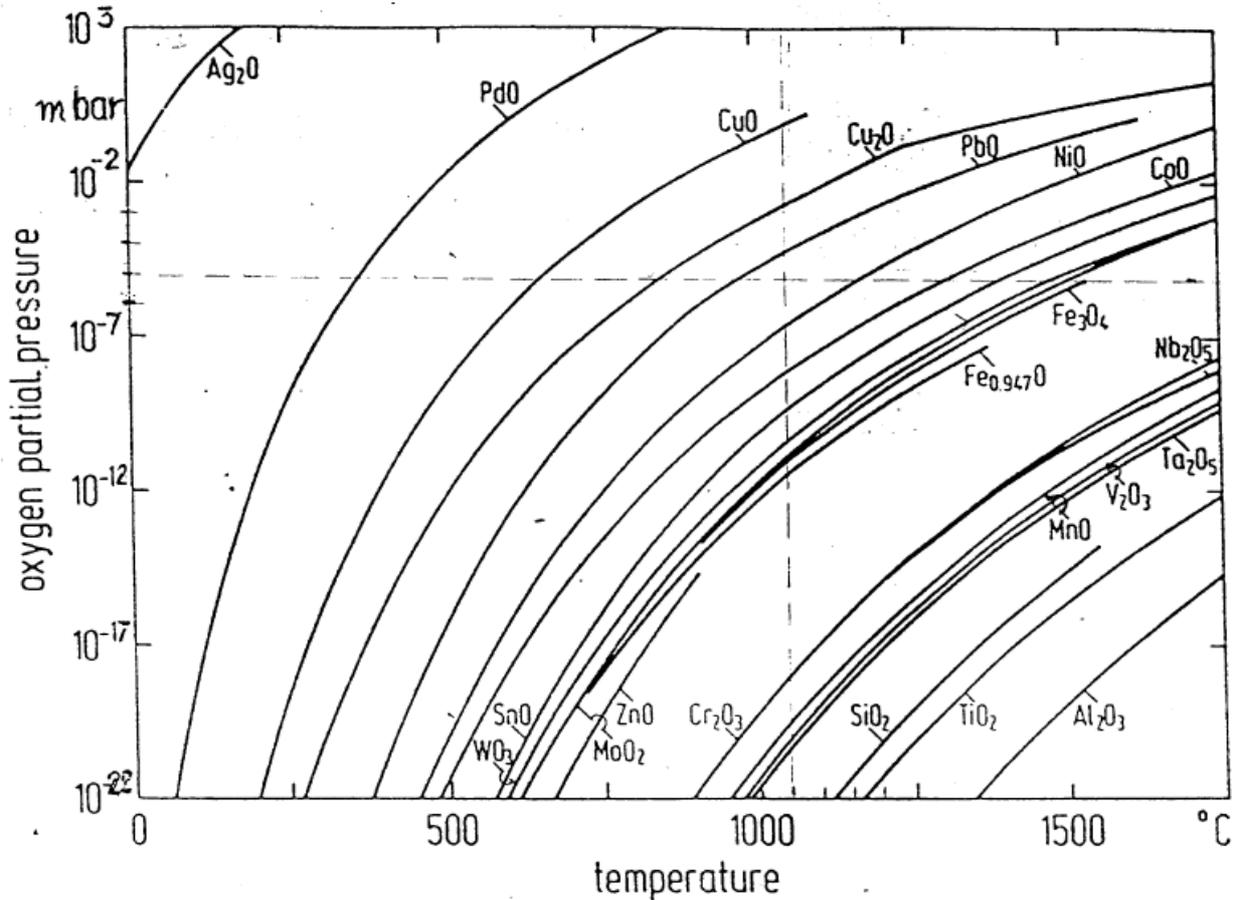
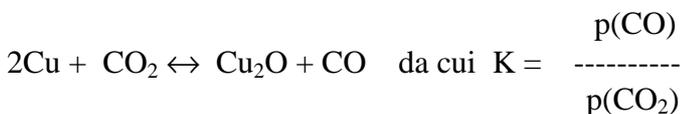
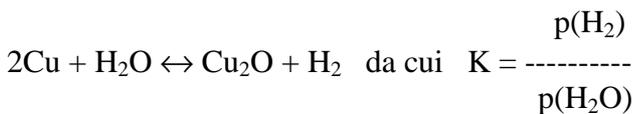


Fig.13 Equilibrio della pressione parziale di O₂ con alcuni ossidi metallici.

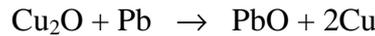
Nella fig.14 sono state calcolate curve analoghe che mettono in relazione non solo temperatura e pressione parziale ma anche il corrispondente ΔG di ogni equilibrio. Inoltre sono anche presi in considerazione gli equilibri H₂/H₂O e CO/CO₂ in quanto partecipano delle reazioni di ossidazione:



e per quell'ossido. Partendo dal punto di intersezione della curva dell'ossido con la temperatura, tracciando l'ordinata di quel punto, si può trovare il ΔG della reazione di equilibrio.

In aggiunta alle considerazioni già fatte per la fig.1, valide anche in questo caso, si può affermare in base all'andamento dei ΔG di reazione che sono calanti verso il basso del diagramma, che più le curve sono in basso nel diagramma e più gli ossidi sono stabili, non solo, ma il metallo che dà ossidi più stabili può spostare il metallo da un ossido con ΔG maggiore.

Per restare nell'esempio del Cu_2O , se la pressione parziale dello O_2 e la temperatura sono tali per cui l'ossido non si decompone ma assieme al Cu_2O si trova un metallo puro, per es. Pb a temperatura inferiore a 1200°C , si avrà:



Per lo stesso motivo l' H_2 puro può ridurre il Cu_2O ma non può ridurre l'ossido di Cr o di Mn.

Un'ultima considerazione sul diagramma di Ellingham-Richardson può essere fatta considerando la curva di equilibrio del monossido di C.

Il CO nelle reazioni di cementazione con endogas viene considerato il veicolo più efficiente per la deposizione del C sulla superficie dell'acciaio.

Usando il diagramma a 927°C si può rilevare come per avere la decomposizione del CO e relativo deposito di C sull'acciaio la pressione parziale dell' O_2 deve essere inferiore a $4 \cdot 10^{-21}$ bar. In queste condizioni inoltre il CO è in grado di ridurre gli ossidi di ferro perché la sua curva è più bassa di quelle degli ossidi di ferro.

Il valore di $p(\text{O}_2) \cong 4 \cdot 10^{-21}$ bar coincide con la pressione parziale dell'ossigeno nell'endogas a 927°C quando è in fase cementante. Considerando le curve degli ossidi di ferro si può notare come invece per avere ossidazione del Fe con formazione di FeO a 900°C la pressione parziale dello O_2 deve salire a $\cong 5 \cdot 10^{-17}$ bar.

Tali valori si possono anche ottenere calcolando il valore del ΔG a 927°C delle rispettive reazioni, usando le tabelle di Beiss.

A) Carburazione a 927°C

$\text{Fe} + 2\text{CO} \leftrightarrow \text{FeC} + \text{O}_2$ con $\Delta G = 436602 \text{ J}$ da cui

$$\ln K = \frac{-436602}{8.314 \cdot 1200} = -43.7617 ; K = e^{-43.7617} = 9.875 \cdot 10^{-20} = \frac{p(\text{O}_2)}{p(\text{CO})^2}$$

$p(\text{CO})$ nell'endogas di cementazione è circa 0.2 bar.

$$p(\text{O}_2) = 9.875 \cdot 10^{-20} \cdot 0.2^2 = 3.95 \cdot 10^{-21}$$

Tale valore è in accordo con quanto trovato nel calcolo dell'equilibrio di cementazione con le atmosfere di endogas col 20% di CO (vedi "Equilibri termodinamici nelle atmosfere cementanti").

B) Ossidazione a 927°C

$\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow \text{FeO}$ con $\Delta G = -373567 \text{ J}$ da cui

$$\ln K = \frac{373567}{8.314 \cdot 1200} = 37.444 ; K = e^{37.444} = 1.827 \cdot 10^{16} = \frac{1}{p(O_2)}$$

$$p(O_2) = \frac{1}{1.827 \cdot 10^{16}} = 5.4734 \cdot 10^{-17}$$

La pressione di O₂ a ca 4·10⁻²¹ bar è in equilibrio con la formazione di C libero che, depositandosi sulla superficie di un acciaio a 927°C, è in grado di saturare l'austenite dell'acciaio. Aumentando la pressione parziale dell'O₂ il potenziale carburante del CO diminuisce e nell'austenite dell'acciaio il C che può sciogliersi cala gradualmente fino a 0%, infine raggiunta la pressione di ca 5·10⁻¹⁷ bar il CO non solo non carbura più ma comincia ad ossidare la superficie dell'acciaio. Tale comportamento è verificabile anche nel diagramma di equilibrio della cementazione con endogas con CO al 20% e controllo del potenziale di C tramite analisi della p(O₂).

DISSOCIAZIONE DEI NITRURI DI FERRO

	Energia libera standard			
	Fe	N ₂	Fe ₂ N	Δ
Fase ε : 2Fe ₂ N ↔ 4Fe + N ₂	ΔG a 550°(823K) = -7200	-39000	-25500	= -16800 cal
	ΔG a 950°(1223K) = -13600	-61000	-44000	= -27400 cal

	Energia libera standard			
	Fe	N ₂	Fe ₄ N	Δ
Fase γ: 2Fe ₄ N ↔ 8Fe + N ₂	ΔG a 550°(823K) = -7200	-39000	-40000	= -16600 cal
	ΔG a 950°(1223K) = -13600	-61000	-70000	= -29800 cal

La pressione parziale di N₂ presente in un forno a vuoto corrisponde a 4/5 della pressione esistente nel forno, nel caso in cui non vengano introdotti altri gas al di fuori dell'aria che entra dai punti di perdita del forno.

Tenendo conto che in un forno con pompe di diffusione si lavora normalmente a gradi di vuoto di 1·10⁻⁴ mbar (1·10⁻⁷ bar), si può affermare che la pressione parziale dell'azoto sarà in questo caso di 0.8·10⁻⁵ mbar.

Dal calcolo termodinamico degli equilibri delle reazioni di dissociazione delle fasi ε e γ alle temperature di 550°C e 950°C si ottengono i valori di K a tali temperature.

$$\text{Fase } \epsilon \ln K_{550^\circ\text{C}} = \frac{16800}{1.987 \cdot 823 \cdot \lg_e 10} = 4.47 ; K = e^{4.47} = 87 = \frac{p(N_2) \cdot p(Fe)^4}{p(Fe_2N)^2}$$

$$\ln K_{950^\circ\text{C}} = \frac{27400}{1.987 \cdot 1223 \cdot 2.3} = 4.9 ; K = e^{4.9} = 134$$

$$\text{Fase } \gamma \quad \ln K_{550^\circ\text{C}} = \frac{16600}{1.987 \cdot 823 \cdot 2.3} = 4.41 ; \quad K = e^{4.41} = 82 = \frac{p(\text{N}_2) \cdot p(\text{Fe})^8}{p(\text{Fe}_4\text{N})^2}$$

$$\ln K_{950^\circ\text{C}} = \frac{29800}{1.987 \cdot 1223 \cdot 2.3} = 5.33 ; \quad K = e^{5.33} = 206$$

Le pressioni parziali del ferro, del Fe_2N e Fe_4N possono essere considerate pari alle loro tensioni di vapore, per cui inserendo i valori conosciuti nelle uguaglianze si ottengono i valori di $p(\text{Fe}_2\text{N})$ e $p(\text{Fe}_4\text{N})$ in equilibrio alle temperature considerate.

Tensione di evaporazione del Fe a $550^\circ\text{C} = 1 \cdot 10^{-14}$ bar; a $950^\circ\text{C} = 1 \cdot 10^{-6.5}$ bar (vedi tab.7)
 “ “ “ “ Fe_2N a $550^\circ\text{C} = 1 \cdot 10^{-7}$ bar; a $950^\circ\text{C} = 1 \cdot 10^{-7}$ bar
 “ “ “ “ Fe_4N a $550^\circ\text{C} = 1 \cdot 10^{-7}$ bar; a $950^\circ\text{C} = 1 \cdot 10^{-7}$ bar

Prendendo in esame l'equilibrio di dissociazione della fase ϵ a 550°C si possono fare le seguenti considerazioni:

$$\frac{p(\text{N}_2) \cdot p(\text{Fe})^4}{p(\text{Fe}_2\text{N})^2} = 87 ; \quad \frac{p(\text{N}_2) \cdot (10^{-14})^4}{p(\text{Fe}_2\text{N})^2} = 87$$

se si pone come uguale ad 1 la pressione dell' N_2 nella reazione di dissociazione (in quanto le pressioni parziali di evaporazione delle altre due sostanze sono praticamente trascurabili) la tensione di evaporazione del Fe_2N può essere calcolata:

$$\frac{(10^{-14})^4}{p(\text{Fe}_2\text{N})^2} = 87 \text{ da cui } p(\text{Fe}_2\text{N}) = \sqrt{\frac{10^{-56}}{87}} = \sqrt{\frac{1}{10^{56} \cdot 87}} = 1.07 \cdot 10^{-29}$$

Tale pressione è enormemente più bassa della tensione di evaporazione del Fe. Questo significa che praticamente il Fe_2N non evapora e non è possibile distruggere la coltre bianca di un acciaio nitrurato neanche in un forno a vuoto con gradi di vuoto industrialmente molto alti.

E' possibile distruggere la coltre bianca attivando i nitruri con la scarica in plasma in presenza di idrogeno che si combina come NH_3 che viene eliminata attraverso le pompe del vuoto (vedi denitrurazione ionica).