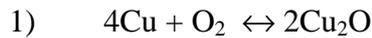


DISSOCIAZIONE DEGLI OSSIDI METALLICI NEI FORNI A VUOTO

Elio Gianotti - Trattamenti termici Ferioli & Gianotti S.p.A.

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

A 500°C (773K) il ΔG è di -224048 J = -53510 cal

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:

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

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 O₂ a 1050°C sarà pari a

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

Questo significa che a 1050°C se la pressione parziale dell'O₂ è minore di 2.086·10⁻⁶ 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 > 2.086·10⁻⁶ bar.

In un forno a vuoto con pompa di diffusione è abbastanza comune raggiungere vuoti di 5·10⁻⁵ mbar tenendo conto che nell'aria l'O₂ è presente nel rapporto di 1 a 5 con l'N₂, significa che la pressione

parziale dell'O₂ è di 1·10⁻⁵ mbar. In queste condizioni la reazione 1) 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.1 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.

Reazione	p(O ₂) [bar]
2Fe + O ₂ ⇌ 2FeO	10 ^{-16.7}
4/3 Cr + O ₂ ⇌ 2/3Cr ₂ O ₃	10 ⁻²⁴
2Mn + O ₂ ⇌ 2MnO	10 ⁻²⁷
Si + O ₂ ⇌ SiO ₂	10 ⁻³⁰
4/3 Al + O ₂ ⇌ 2/3 Al ₂ O ₃	10 ⁻³⁶
2Mg + O ₂ ⇌ 2MgO	10 ⁻⁴⁴

Fig.1 Equilibrio della pressione parziale di O₂ con alcuni ossidi metallici a 900°C.

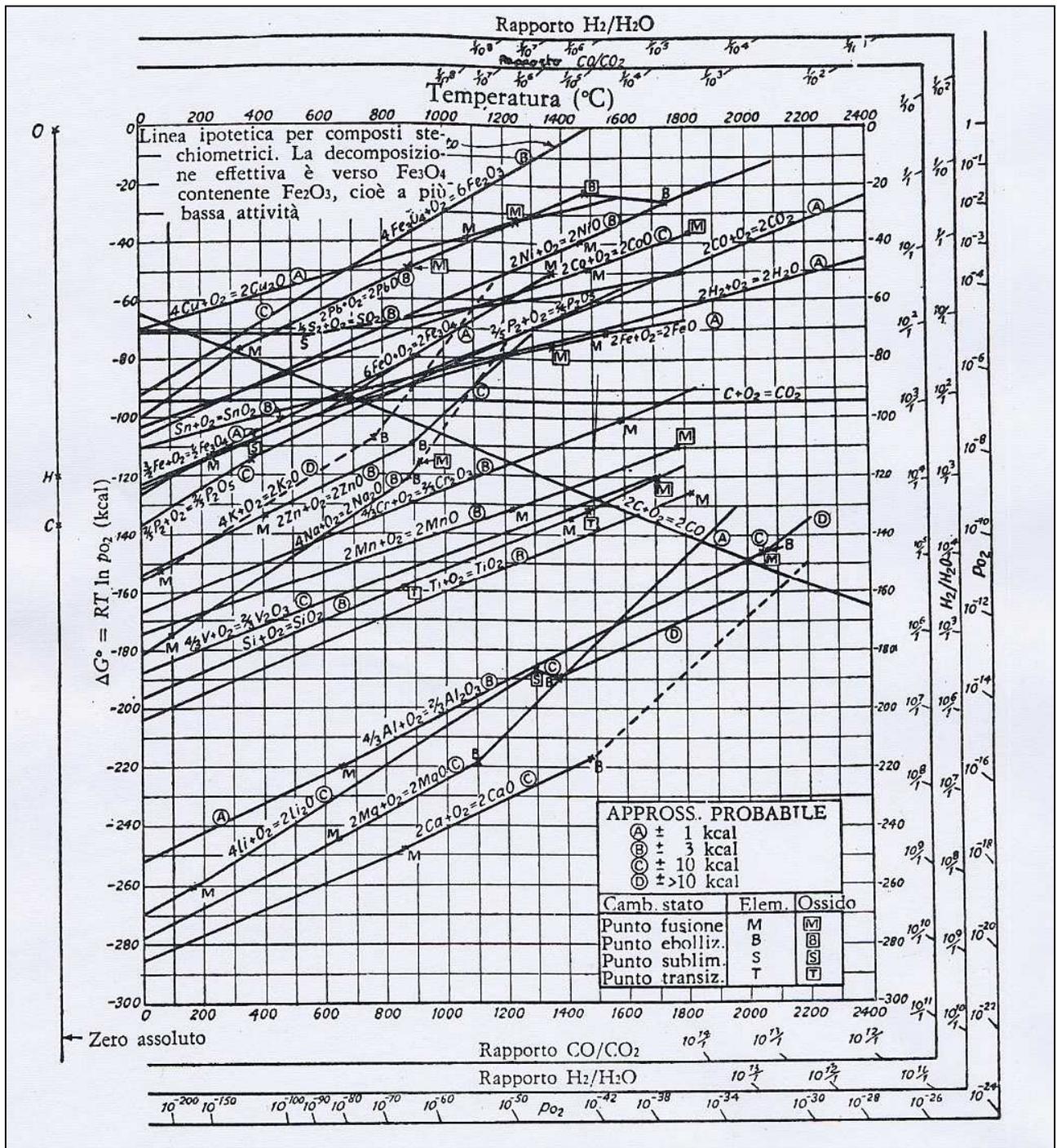
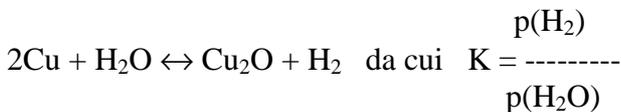
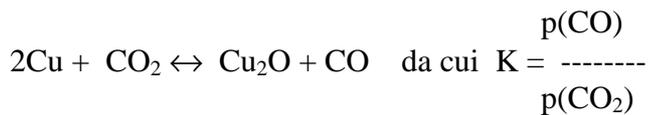


Fig.2 Diagramma di Ellingham-Richardson degli equilibri degli ossidi.

Nella fig.2 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 H_2/H_2O e CO/CO_2 in quanto partecipi delle reazioni di ossidazione:

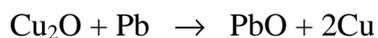




Per leggere il diagramma di fig.2 in riferimento per es. all'O₂ si deve puntare un righello nella posizione O_x in alto a sinistra ed allinearlo nel punto in cui la curva dell'ossido preso in considerazione viene intersecata dall'ascissa della temperatura considerata. Il righello andrà ad intersecare il riquadro della p(O₂) nel punto che indica la p(O₂) di equilibrio per quella temperatura 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 Cu₂O, se la pressione parziale dello O₂ e la temperatura sono tali per cui l'ossido non si decompone ma assieme al Cu₂O si trova un metallo puro, per es. Pb a temperatura inferiore a 1200°C, si avrà:



Per lo stesso motivo l'H₂ puro può ridurre il Cu₂O 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'O₂ deve essere inferiore a 4·10⁻²¹ 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(O₂) ≅ 4·10⁻²¹ 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 O₂ deve salire a ≅ 5·10⁻¹⁷ 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



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

p(CO₂) nell'endogas di cementazione è ca. 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

$$\ln K = \frac{373567}{8.314 \cdot 1200} = 37.444 ; K = e^{37.444} = 1.827 \cdot 10^{16} = \frac{1}{p(\text{O}_2)}$$

$$p(\text{O}_2) = \frac{1}{1.827 \cdot 10^{16}} = 5.4734 \cdot 10^{-17}$$

La pressione di O_2 a ca. $4 \cdot 10^{-21}$ 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' O_2 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. $5 \cdot 10^{-17}$ 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 $p(\text{O}_2)$.