

DIAGRAMMI DI STATO

Quando parliamo di un sistema chimico-fisico distinguiamo:

- 1) Sistema chimicamente omogeneo: costituito da un unico individuo chimico, indipendentemente dal numero delle fasi presenti come ad es. l'acqua solida, liquida oppure vapore.
- 2) Sistema fisicamente omogeneo: costituito da un'unica fase, indipendentemente dalla sostanze chimiche costituenti la fase, cioè ogni elemento compare in una solafase.
- 3) Sistemafisicamente eterogeneo: Costituito da più fesi.

 Le fasi sono parti del sistema incui ogni punto è caratterizzato da
 eguale composizione chimica e stesse proprietà fisiche.

L'esistenza di due fasi implica l'esistenza di una saperficie di separazione mediante laquale possiamo distinguere parti diverse tra di loro, ma omogenee in se stesse. Se abbiamo n individui chimici legati fra di loro da n relazioni chimiche, il numero n degli individui chimici indipendenti è dato da: $n_i = n - n_o$ (n_i è il numero di quelle sostanze che nel minor numero possibile, si può immaginare formino le diverse fasi).

Così nella reazione:

$$CaCO_3$$
 $CaO + CO_2$

siamo in presenta di tre individui chimici distinti ma legati tra di loro da una equazione di equilibrio; in tal caso abbiamo che:

$$n_{ind} = 3 - 1 = 2$$

Ma in generale a noi interessa conoscere il numero di variabili indipendenti che determinano lo stato di equilibrio del sistema.

Lo stato di equilibrio è definito delle variabili termodinamiche e chimiche: temperatura, pressione, n - 1 composizione di fase.

Per conoscere la composizione di fase mi occorre conoscere n -l variabili

ove n è il Nº dei componenti il miscuglio; infatti l'ultimo è funzione

degli altri.

REGOLA BELLE #ASI

Una relazione molto; importante delle leggi termodinamiche dell'equilibrio di un sistema eterogeneo è la regola delle fasi.

Ci possono essere trasformazioni in cui avviene la trasformazione delle individualità dei componenti, come ad esempio $2 + 2 + O_2 \rightarrow 2 + O_2$ in cui si altera il N° totale delle molecole, ma ci possono essere trasformazioni in cui il numero totale degli atomi o delle molecole dei corponenti rimane costante, come ad esempio nel caso di una lega di Zn e Cd con deposito di cristalli di Zn; si ha cuindi solo passaggio di fase.

Se supponiamo di prendere in vonsiderazione solo quest'ultimo caso, cioè di avere la costanza del Nº di atomi e di operare di conseguenza con semplice trasformazione di fase, avremo che in tali condizioni il lavoro è solamente dovuto a espansione o compressione cioè è volumetrico.

Per il raggiungimento dell'equilibrio devono essere p e T costanti in tutte le fasi come pure debbono essere costanti certe opportune funzioni di Gibbs, cioè deve essere anche $f(G_{\mathbf{C}}) = f(G_{\mathbf{p}}) = \cos t$ ove G è una funzione della temperatura, della pressione e dei rapporti di concentrazione c₁, c₂, . . . o composizioni di fase.

In tali condizioni di equilibrio risulta dG = 0; sviluppando si giunge alla regola delle fasi:

$$v = n - \varphi + 2$$

ove v è il numero di variabili indipendenti

n è il N° di componenti indipendenti calcolato nel modo

precedentemente visto (infatti se le fasi non hanno tutte

la stessa composizione il sistema è formato da un maggior

numero di componenti; in tal caso si assumono come componenti indipendenti quelle sostanze, nel minor numero; possibile, dalle quali si possono immaginare formate le singole fasi); la scelta di esse è spesso arbitraria: non interessa sapere quali siano i componenti indipententi, ma solo conoscere quanti siano necessari per individuare in modo univoco le singole fasi (la composizione).—

- V numero delle fasi presenti .-
- 2 è in relazione alle variabili pressione e temperatura.

Tale regola attraverso dG = 0 dipende dal I e II principio della termodinamica e vale sotto le condizioni lirite stabilite.

Per v = 0 il sistema è invariante per cui si può realizzare un equilibrio chimico del siste a eterogeneo solamente per una determinata temperatura, una determinata pressione e una determinata concentrazione dei componentiindipendenti; tutto ciò deve essere determinato univocamente perchè permanga l'equilibrio.

Per $\underline{v}=\underline{l}$ il sistema dicesi univariante e l'equilibrio eterogeneo è cpmmpleto potendosi fissare ad arbitrio una variabile affinchè sussista l'equilibrio. Le altre variabili restano univocamente determinate, cièè per ogni stato di una variabile esiste un ben determinato stato delle altre per cui sussiste l'equilibrio del sistema.

Per v = 2 il sistema dicesi bivariante e l'equilibrio eterogeneo è incompleto potendosi determinare ad arbitrio due variabili affinchè si
realizzi l'equilibrio e le altre variabili risultino univocamente de
terminate; cioè, dato lo stato di due variabili esiste uno stato delle
rimanenti per cui sussiste l'equilibrio del sistema.-

Nel caso delle leghe, poichè la pressione non esercita molta influenza sui componenti allo stato solido, si possono studiare dei diagrammi di stato isobari, cioè a pressione costante, in questo caso la regola delle fasi diventa:

$$v = n - \varphi + 1$$

$$\varphi = coT$$

Consideriamo a titolo di esempio un metallo puro all'equilibrio di fusione (liquido-solido) operando a pressione costante.

per quanto detto $v = n - \psi + 1$

ove
$$n = 1$$
 $Q = 2$ cioè

$$v = 1 - 2 + 1 = 0$$

non ci sono quindi variabili indipendenti ed alla nostra pressione rimane definita una certa temperatura di fusione; l'equilibrio è dunqua invariante.

Consideriano ora l'equilibrio, a pressione variabile, liquido-vapore (ad esempio H₂O_{2-q} - H₂O₋₋). Per la regola delle fasi:

$$v = 1 - 2 + 2$$
 $(n = 1 $\mathcal{Q} = 2)$$

dunque l'equilibrio è monovariante, per cui posso assumere come variabile indipendente o p o T, chèè nota una è fissata anche l'altra. Si ha cioè una delle due possibilità:

$$p = f(T)$$
 $T = f(p)$

Se l'equilibrio liquido-vapore invece che con acqua pura è realizzato da:

abbiamo che una fase contiene due corponenti, mentre l'altra ne contiene uno solo; in tal caso:

$$v = n - \psi + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

quindi l'equilibrio è bivariante per cui per individuare la tensione di vapore è necessario fissare sia la T che la composizione della fase mista. Operando a temp. costante la tensione di vapore sarà funzione della concentrazione: p = f(c).

Ancora, operando a pressione costante nell'equilibrio:

rimangono come variabili: la concentrazione e la temperatura dell'equili brio termodinamico. Dalla regola delle fasi:

assumendo come variabile indipendente ad esempio c, avremo:

$$T = f(c)$$



un sistema metallico costituito da + componenti prende il nome di lega.Lega binaria sarà quindi un sistema metallico costituito da due componenti, di essa noi studieremo l'equilibrio tra fase liquida e solida.

A) Se la lega è liquida si possono avere due casi:

- 1) i due metalli possono sciogliersi in ogni % fra di loro dando origine ad una sola fase liquida;
- 2) i due metalli possono sciogliersi solo:in modo parziale fra di loro dando origine in tal caso a due fasi liquide.-

b) Se la lega è solida può accadere:

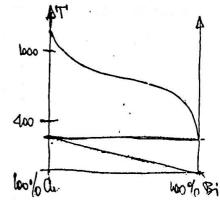
- 1) i due metalli possono dare soluzioni solide con formazione di una sola fase, cioè siamo nel caso di perfetta miscibilità;
- 2) i due metalli possone dare depositi solidi con formazione di due fasi siamo cioè nel caso di inniscibilità;
- 3) parziale miscibilità allo stato solido, cioè valida entro certi limiti: si ha la formazione di due fasi solide nel campo della immiscibilità.-

Come esempio consideria o una lega di Cu e Bi.

Detti metalli sono completamente solubili allo stato liquido ed insolubili allo stato solido; quindi allo stato liquido sussesterà una sola fase, mentre allo stato solido le fasi saranno due.

Lungo la curva avviene il deposito del Cu allo stato puro. Applicando la regola della fasi e tenendo presente che operiamo a pressione costante, risulta lungo la curva:

ossia possiamo esprimere la temperatura di solidificazione in funzione della concentrazione: T = f(c)



sepre in argomento di completa miscibilità allo stato liquido e tatale immiscibilità allo stato solido con to sideriamo una lega di Zn e Cd.

In questa lega avviene il deposito di entranbe le fasi solide e precisamente si separa in un primo momento Zn o Cd a seconda che la miscela presenta composizione % con tenore in Zn maggiore o minore di quello che corrisponde alla composizione eutectica.

Nel punto E, eutectico, si hanno Tre fasi e risulta:

$$v = 2 - 3 + 1 = 0$$

dato che la pressione risulta costante, quindi il punto E risulta un punto invariante a cui corrispondono una ben determinata temp., pressione e corposizione %.

Consideriamo ora in generale i vari diagrammi delle leghe binarie.

MIBCIBILITA COMPLETA ALLO STATOLEQUIDO ED IMMISCIBILITA ALLO STATO SOUIBO

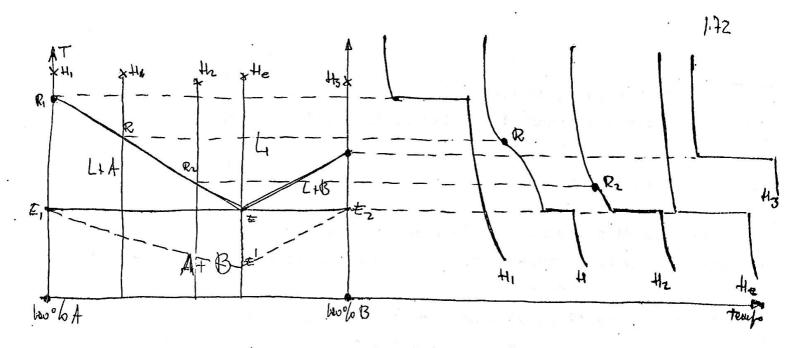
Innanzi tutto per la costruzione di tali diagrammi si parte delle curve di raffreddamento dei componenti puri e delle loro miscele, queste con variazione di 10 in 10%, ma nei punti + ineressanti di 5% o meno.

Per avere curve ben tracciate occorre una vel. di raffreddamento nè troppo lenta nè troppo rapida e un termometro sensibile ma anche rapido, immerso nella massa in esame.

Note varie curve di raffreddamento i diagrammi di stato vengono costruiti per punti. In tal modo studiando le curve di raffreddamento, si ricava il diagramma isobaro in cui l'aggiunta di uno dei componenti abbassa la temperatura di fusione fino ad una data contrazione dell'eutectico a cui la miscela solidifica a concentrazione prefissata e costante ed a temperatura costante.

Questa temp. del punto di eutectico è la + bassa temp. a cui può sussistere la massa fusa.

Data una miscela H, se si inizia il raffreddamento, giunti al punto R inizia la separazione del solido.



Iniziatasi la separazione del solid \mathbf{c} , in R si ha la separazione della massa fusa di cristalli di A puro ed il fuso si arricchisce del 2º componente secondo la curva $\mathbf{T}_{\mathbf{A}}\mathbf{E}$ fino ad \mathbf{E} in cui iniziano a separarsi anche i cristalli di \mathbf{p} . Equalica

In questo punto per la coesistenza di tre asi si avrà l'invarianza e la temperatura resterà costante fino a commeta solidificazione della massa fusa, con formazione dell'eutectico a cui composizione media è data dal punto E.

La massa così: solidificata si raffrenda senza alcuna trasformazione successiva.

E'eutectico è un miscuglio microcristallino in sede reticolare dei due componenti puri: può assumere diverse forme come risulta dall'analisi microscopica. Esso può essere:

LAMELLARE GLOBULARE ANGOLARE

Tali forme influenzano le sue proprietà te nologiche.

Analogo comportamento si ha per miscele che si trovano a destra del punto E, solo che in prima cristallizzazione si separa B e poi l'eutectico. Nella curva di raffreddamento il punto di incipiente raffreddamento è dato da un flesso della curva in conseguenza del fatto che, depositandosi del solido, si sviluppa il suo calore latente di solidificazione che compensa la perdita di calore dovuta al raffreddamento.

Al punto eutectico la temperatura resta costante finchè tutta le massa fusa non si è solidificata (tale temperatura è la temp. limite della massa fusa) e nelle curva di raffredamento si avrà un arresto orizzontale.

Per una lega della composizione dell'eutectico la solidificazione inizia solo nel punto E cioè a differenza delle leghe di diversa composizione non si ha separazione di uno dei componenti in cristallizzazone primaria.

La solidificazione di tutta la massa di partenza avviene a temp. costante e l'arresto, dato dal tratto orizzontale della curva di raffr.,
sarà + grande di quello che si ha nel cad di miacela a composizione diversa da quella dell'eutectico.

La durata dell'arresto dipende dalla composizione delle leghe di partenza in quanto in questa varia la quantità di fuso che solidifica core eutectico e quindi, il calore svolto alla temp. eutectica.

Si ottiene così nel diagramma di stato al di sotto dell'orizzontale per il punto E un triangolo E_lE₂E' cheserve per la determinazione del tempo di arresto nel raffreddamznto durante la separazione dell'eutectico, e quindi anche alla determinazione della quantità di eutectico separata, poichè quest'ultima quantità ë il tempo di arresto sono direttamente proporzionali.

Graficamente: si traccia la verticale in corrispondenza della composizione considerata, il segmento di verticale staccato dai lati (due) del suddetto triangolo misura appunto il tempo di arresto e la quantità di eutectico separata.

Tale segmento sarà ovviamente massimo per m-iscele di composizione eutectica da cui si separa solo eutectico, mentre sarà minimo anzi zero, nei punti estremi E₁E₂ in cui i componenti sono allo, stato puro e non si può avere separazione di eutectico.-

vediamo ora il passaggio dalle percentuali dei componenti in peso alle percentuali in atomi.

Detto X il peso di A e Y il peso di B, si ha:

unuero dopli atomi di
$$A = \frac{x}{p_{A}}$$
 a zigne sono grammo-atomi (ochib-)
unuero $B = \frac{y}{p_{A}}$

e quindi la % in atomi dell'elemento Amè data da:

analogamente per la % in atomi di B si ha:

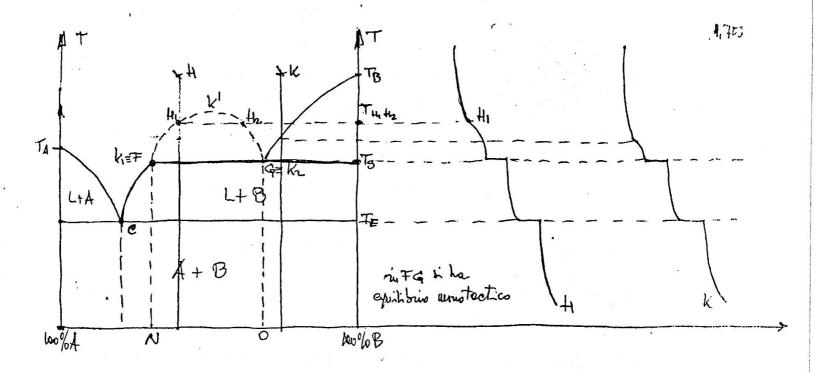
MISCIBILITA' PARZIALE ALLO STATO LIQUIDO E IMMISCIBILITA ALLO ST. SOLIDO

Hanno tale andamento le leghe Cu-Pb

La curva di parziale miscibilità allo stato liquido è la FK'G che segna le composizioni delle due soluzioni liquide coniugate; in altre parole ogni sistema liquido esterno a tale curva è dato da un'unica fase omogenea, mentre all'interno si hanno due fasi eterogenee costituite da due soluzioni coniugate la cui composizione è data da punti che si trovano su una stessa isoterma e che costituiscono l'incontro di questa con la curva FGK'.

Raffreddando una soluzione (H) onogenea, quando si giunge in H_1 si hanno due soluzioni sature alla temperatura T_{H/H_2} che si smistano secondo le due composizioni coniugate di equilibrio (H_2) e (H_1).

Continuando il raffreddamento tali soluzioni variano la:loro composizione lungo le curve H₁F ed H₂C fino ai, punti G ed F (alla temperatura T_s)in cui cessa la lacuna di parziale miscibikità.-



Quando le due soluzioni sono giunte in F ed in G alla temperatura Ts, dalla soluzione K_2 cominciano a separarsi cristalli (B), siamo allora in presenza di tre fasi costituite dalle due soluzioni sature eterogenee K_1 K_2 ed il solidi B per cui il sistema risulta invariante (v= 2-3 + I = 0) e di conseguenza la temperatura rimane costante. Quindi alla temperatura costante T_s compare la fase K_2 che depone cristalli lungo la curva GFfino a raggiungere la composizione della soluzione coniugata K_1 (che durante tale trasformazione rimane inalterata) per formare un'unica fase liquida e ridare di conseguenza un sistema monovariante.

La temperatura può ora diminuire nuovamente e lungo la FC si depositano n-uovi cristalli di B in cristallizazione secondaria. In C si avrà lo arresto eutettico con solidificazione di tutta la massa fusa a temperatura costante come nel caso della totale miscibilità allo stato liquido. Questo comportamento è anmalogo; per tutte le miscele di composizione interna al tratto ON. Le leghe poi con un contenuto di B superiore ad O separano prima lungo la T_BG cristalli di B puro, poi giunti in G il liquido si smista nelle due soluzioni coniugate K_IK_2 per cui il sistema ristilta invariante. Lungo la GF si separano anche in questo caso cristalli di B finchè è scomparsa la fase K_2 per perdita di B.

Giunti in BF la soluzione K₂ avrà raggiunto così per separazione di B la composizione della fase K₁ si avrà così un unica fase liquida per cui il sistema risulta monovariante e la temperatura si abbassa mentre continua no a separarsi cristalli B lungo la FC, ed in C tutto solidificherà con muitale entre continua della entre continua della entre cristalli B lungo la FC, ed in C tutto solidificherà con purificial entre continua della entre continua entre continu

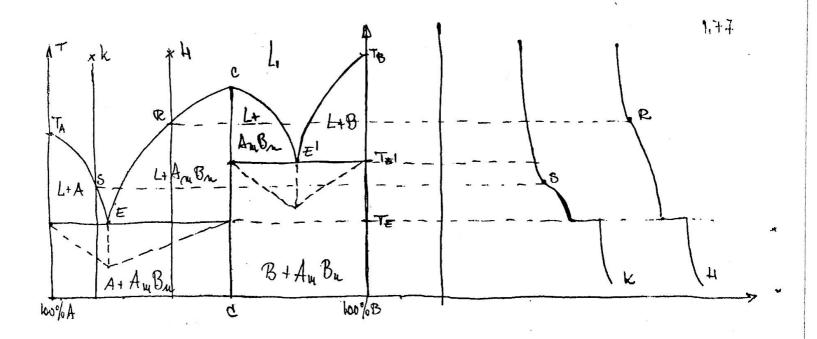
per miscele a destra Di N le curve di raffreddamento saranno tutte dello stesso tipo ma comuna sostanziale differenza: infatti mentre per le leghe interne al tratto NO il primo flesso H corrisponde alla temperatura di smistamento o di saturazione, per leghe a destra di O tale flesso corrisponde invece all'inizio della solidificazione del componente B puro che si separa lungo la curva $T_{\rm B}G$.

In G le leghe a destra di N presentano analogo comportamento.

COMPLETA MISCIBILITA' ALLO STATO LIQUIDO CON FORMZIONI DI COMPOSTI CHE FONDONO SHUZA DECOMPORSI.

In questo caso si presenta quello che è comunemente detto diagramma con massimo. Raffreddando una miscela fusa quando la temperatura raggiunge un particolare valore (temperatura di formazione del composto) ha luogo entro la massa una particolare preazione chimica che porta alla formazione di un composto intermetallico AB; anche a reazione ultimata però la massa rimane omogenea finchè non si scende al di sotto delle temperature eutectiche (temperatura limite per l'esistenza di una massa fusa) dato che il composto è allo stato fuso, completamente miscibile con i componenti allo stato liquido. Si possono presentare poi due sottocasi:

- a) la lega di partenza contiene rispetto ad A B un eccesso di A per cui, durante la reazmone, mentre scompare tutto B per dar luogo al composto, lo eccesso di A resta libero e si separa in cristallizzazione primaria nel caso in cui la miscela si trovi a sinistra dell'eutectico; oppure tale eccesso si trova a reazione ultimata in una miscela fusa e omogenea col composto se la miscela di partenza era a destra dell'eutectico.
- b) in questo caso le cose vanno in modo analogo, sarà però l'eccessodi B a dere una miscela omogenea con il composto.
- Il diagramma di stato del sistema è dato dall'unione di due del primo tipo separati da una retta A_m B_n -C perpendicolareb all'asse delle concentrazioni in un punto corrispondente alla composizione percentuale del composto. Le due regioni saranno date una dal sistema (componente A-composto), l'altra da (composto-componente B).



Se la lega di partenza ha poi la composizione percentuale del composto, a raffreddamento avvenuto saremo in presenz-a del solo composto.

A seconda che si sia in presenza dell'eccesso de uno dei componenti, questo si separa in cristallizzazione primaria, mentre il liquido si sposta lungo le rispettive curve fino in E o in E' dove si depositano gli eutettici.

Per le miscele comprese fra E ed E' è invece il composto che si separa in cristallizzazione primaria.

In un caso generale, quindi, raffreddando una miscela ad una temperatura $T_{\rm c}$ avviene nella massa fusa la reazione di formazione del composto; quindi per ulteriore raffreddamento si separa in cristallizzazione primaria il solido che è in eccesso rispetto alla concentrazione dell'eutettico, finchè giunti alla temperatura $T_{\rm E}$ di formazione dell'eutettico, si ha la separazione di questo in una miscela finissima a temperatura costante.

Poichè il composto allo stato fuso è completamente miscibile con i componenti, anche a reazione avvenuta la massa fusa resta omogenea.

Ha tale andamento il diagramma dei composti metallici di tipo eteropolare quali Mg e Bi.

Il composto che si viene a formare e cioè $^{\rm Bi}_2{\rm Mg}_3$ funziona come un semplice comonente.

Il punto di fusione del composto è un massimo della curva.

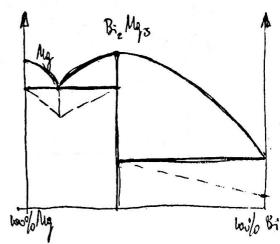
In questo caso il composto che si forma è stabile fino alla fusione, può però accadere che esso si decomponga dopo kx prima della fusione; studieremo quindi la:

MISCIBILITA' COMPLETA ALLO STATO LIQUIDO

ED IMMISCIBILITA' ALLO STATO SOLIDO CON

FORMAZIONE DI UN COLPOSTO CHE SI DECOMPONE

PRIMA DI FONDERE.



Questo caso è dovuto al fatto che, per riscaldamento, ad una data temperatura To il composto si scinde e, inversamente, si forma da una miscela dei componenti quando nel raffreddamento si scende al di sotto della temperatura To (cioè in fase liquida non è MAI presente AmEn).

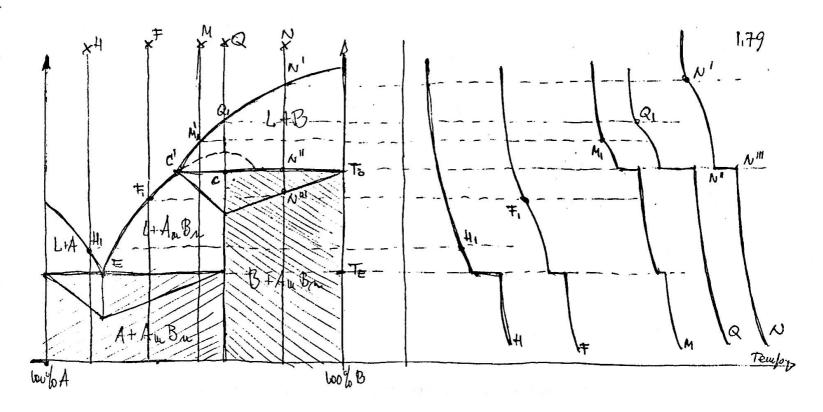
Ra Treddando una miscela fusa (H), quando si giunge al valore T_0 , in seno alla massa fusa si forma un composto che però non si separa.

Continuando il raffreddamento in H_1 inizia la solidificazione con separazione di cristalli (A) mentre la composizione della lega varia lungo la curva T_A E e giunti in (E) il liquido solidifica a temperatura costante dando luogo ad un eutectico (A-A_mB_n).

Per le leghe (F) di composizione intermedia ad E-C' in prima cristallizzazione si separarà lungo la EC' il vomposto AB finchè giunti in (E) tutta la massa solificherà a temperatura costante dando l'eutettico. Tale parte di diagramma non presenta quindi differenze sostanziali dal caso normale di immiscibilità allo stato solido.

Diversamente si comportano le leghe con un contenuto di A minore di C'. Consideriamo una miscela (M) con un contenuto medio di A superiore a quello del composto e raffreddiamola:

quando si giunge in M' cominciano a separarsi lungo la M'C' cristalli .



di (B) finchè giunti in C', a te peratura costante $T_{\rm o}$ costante la sòluzione separa cristalli del composto.

Poichè si è alla temperatura di formazione del composto, risultano presenti tre fasi (composto, liquido e cristalli (B) formatisi in cristalli l'inzazione primaria) per cui si ha l'invarianza e la temperatura resta costante fino a che non è scorparsa una delle fasi.

In queste condizioni scompaiono i cristalli (B) preformatisi, che vengono trasformati dall'eccesso di (A) (presente nel fuso) nel composto AB; si ha cioè una trasformazione PERITECTICA in quanto scompare una fase solida (cioè la B) mentre solidifica AB.-

A trasformazione avvenuta saranno presenti un solido, dato dal composto, ed un liquido che separa nuovi cristalli di AB lungo la C'E in cristallizzazione secondaria fino ad (E) dove il liquido residuo solidifica a temperatura costante dando l'eutettico in quanto si hanno tre fasi (luso, cristalli del composto ed eutettico).-

A solidificazione completa si avrà una massa solida data da cristalli primari del composto formatisi in C', cristalli secondari pure di AB men separatisi lungo la C'E ed eutettico.-

Pertendo invece da una miscela (N) con un contenuto di (B) superiore a quello del composto, si separano prima cristalli di (B) lungo la N'C', In C' poi si avrà la formazione del composto allo stato solido.

Si avranno perciò nel punto C' tre fasi (cristalli B preformatisi, composto e fuso) per cui saremo nel caso dell'invarianza e in tali condizioni è la massa fusa che solidificherà corpleta ente a Tocostante reagende con parte di (B)separatosi in cristallizzazione primaria per dere il corposte.

Si avrì una massa solida data da cristalli di (B) e di ${}^{\rm B}_{\rm m}$ che si raf-fredderà fino a temperatura ordinaria senza subire ulteriori trasformazioni.

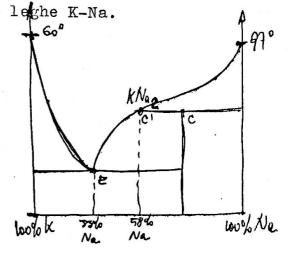
Il punto C' di invarianza(per la coesistenza di tre fasi) prende il neme di punto di transizione.

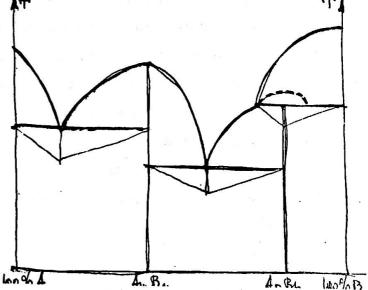
Notiamo infine che per leghe fuse della composizione esatta del composto avviene, durante il raffreddamento, prima una deposizione delcorponente B puro fino al peritectico(ove liquido e solido sono in proporzione esatta) per dare il solo composto; quindi per ulteriore raffreddamento rimane la sola fase composto solido che si raffredda fino a temp. Ordinaria.

Un esempio di tale diagramma ci è formito dalle leghe K-Na. I vari diagrammi si possono associare quando i due componenti danno tanto di composti che si decompongono prima di fondere, quanto dei composti stabili alla temperatura di fusione.

Si hanno così diagrammi con massimi effettivi e massimi nascosti.

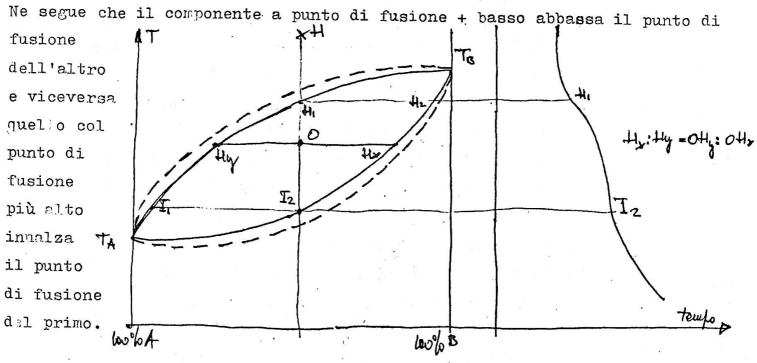
N.B. i composi che non fondono danno dei massimi effettivi, quelli che fondono danno dei massimi na-scosti.-





MISCIBILITA' COMPLETA ALLO STATO SOLIDO E LIQUIDO.

Quando i corponenti sono perfettamente miscibili alla stato solido si ha una sola fase solida, ne segue quindi, per la regola delle fasi o di Gibbs, che in tale diagramma non si può avere alcun punto eutectico. Infatti inn tale punto il sistema dovrebbe essere invariante, ma poichè i componenti inipendenti sono due, le fasi dovrebbero essere quattro (oppure se consideriaro il sistema delle Reghe, per quanto prima visto, a pressione ambiente costante -coiè una atm. - in modo d. eliminare la variabile pressione, le fasi -per la relazione di Gibbs dovranno essere tre), il che è impossibile perchè le fasi al massimo sono due.



Consideriamo una qualsiasi miscela fusa e raffreddiamola: quando si arriva ad una temperatura corrispondente al punto H inizia il processo di solidificazione. Il solido che si separa dal fuso (H_1) non ha però la stessa concentrazione di questo, ma è + ricco del componente che fonde + ahto. La concentrazione di tale solido in equilibrio con il fuso (H_1) è data da (H_2) .

Poichè nella solidificazione si depositano cristalli + ricchi del componente meno fusibile, il fuso si arricchirà conseguentemente del componente più fusibile.

Durante ul raifreddamento si avrà così una serie di stati fluidi la cui

concentrazione è data dalla curva H_1I_1 e separazione di cristalli la cui composizione è data dalla curva H_2I_2 ; si avrà cioè una continua modificazione sia del fluido che del solido.

La curva H_1I_1 si dice anche di inizio o incipiente cristallizzazione, mentre la curva H_2I_2 , che ci dà la somposizione del solido in equilibrio con le varie fasi liquide, è detta anche curva di avvenuta cristallizzazione.— Le due curve rappresentano la temperatura di fusione dei due componenti contemporaneamente presenti, partono e terminano quindi ai punti di fusione dei componenti puri.

Tali diagram i non presentano punti singolari, ma raffreddando una qualsiasi miscela, quando si incontra la curva di incipinente cristallizzazione, inizia la cristallizzazione stessa ed il processo continua fino a che
la composizione del solido non è eguale a quella del liquido di partenza.
A tale punto la retta passante per (H) (miscela di partenza) e perpendicolare all'asse del diagramma incontra la curva di avvenuta solidificazione
e la solidificazione della miscela data è completa.-

Poichè si ha una continua trasformazione del fuso in esame, la composizione del fugicio ne varia lungo la curva H_1H_1 ; quella del solido lungo la curva H_2I_2 : in tali casi il sistema non si conserva +, generalmente, in equilibrio.— Così il solido (H_2) è in equilibrio colla fase solida (H_1) fino a quando . la composizione del fuso è data da (H_1) , ma quando questa, variando la sua temperatura, varia la sua concentrazione passando da (H_1) a (I_1) , si trova in equilibrio non + col solido (H_2) + ricco rispetto ad I_1 del componente che fonde a temperatura + aĥta, ma + povero dello stesso componente rispetto ad H_2 .—

Quindi, perchè il sistema si mantenga in equilibrio, il solido depositatosi in (H2) dovrà modificare la sua composizione impoverendosi (per diffusione interna) del componente che sonde a temperatura + alta, ma arricchendosi del componente che fonde a temperatura + bassa.-

Quest'ultimo viene sottratto al fuso fino a raggiungere la composizione del solido (I2) che è in equilibrio con la fase liquida a quelle determinate condizioni.-

Così alla fine del processo di solidificazione il sistema si è mantenuto

in equilibrio e tutti i cristalli precedentemente depositatisi hanno modificato per diffusione interna allo stato solido la loro composizione fino a renderla eguale a quella dell'ultimo cristallo depositatosi (cioè a quella del liquido iniziale).

Si hanno quindi nella massa due Tenomeni contemporanei:

- la formazione di nuovi cristalli
- l'omogeneizzarsi di quelli già esistenti.

La solidificazione è regolata dalla legge di Konowiallow; cioè la fase liquida ad ogni temperatura è + ricca nel componente la cui aggiunto abbassa il punto di solificazione della miscela.

Per determinare la composizione % della mixemix due fasi solida e liquida di una data miscela ad una qualsiasi temperatura, bisogna tracciare le verticale all'asse delle ascisse e passante per il punto che dà la composizione percentuale della miscela di partenza, indi le varie orizzontali nor mali alla retta della temperatura per il punto rithiesto.

I diagrami di stato, come precedentemente detto, si costruiscono in base all'analisi te mica, cioè mediante le curve di raffreddamento, - Nel nostro caso tale curva presenta un andamento decrescente normale fino a che non si incontra la curva di incipiente cristallizzazione; a tale punto si ha una variazione dell'inclinazione della curva, cioè un flesso, e + precisamente una diminuzione dell'inclinazione in quanto si libera il calore di solidificazione.

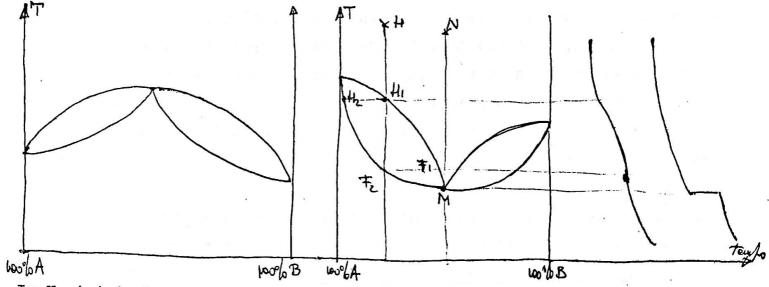
A solidificazione completa, cioè quando si incontra la seconda curva, si ha una nuova variazione di inclinazione nella curva di raffreddamento. Si è detto che tutti i cristalli che si depositano modificano mano a mano la loro composizione per diffusione interna allo stato solido: tuttavia ciò non sempre può accadere, per cui si avranno anche soluzioni solide non omogenee che presenteranno varie zone a composizione diversa (cristalli Lonati): oppure si potanno ottenere dei miscugli di cristallini diversi. Tutto ciò accade generalmente quando la velovità di raffreddamento supera quella di omogeneizzazione dei cristalli formatisi con conseguente rottura delle condizioni di equilibrio. Detto fenomeno (frequente nei bronzi) prende il nome di femomeno della liquazione.

L'andamento delle curve di stato è rappresentato dalle tratteggiate rosse della figura precedente (composizioni medie).-

MISCIBILITA' COMPLETA ALLO STATO SOLIDO E LIQUIDO CON PUNTI SINGOLARI.- (massimi e minimi)

Mentre nel caso norrale della miscibilità completa allo stato solido e liquido la composizione delle due fasi in equilibrio era diversa, cioè il fuso separava un solido di diversa composizione, si presentano delle modificazioni singolari del precedente diagram a in cui, sia allo stato solido che allo stato fuso, la composizione è la stessa ed è costante. In questo caso il fuso separa un solido della sua stessa composizione; sono questi i casi di massimo e di minimo.

Per una miscela H il raffreddamento avviene secondo una curva analoga a quella del caso precedente.



In H₁ inizia la solidificazione e si deposita un solido la cui composizione varia lungo la H₂F₂ mentre la composizione del liquido varia lungo la curva H₁F₁. Condiderando anvece una miscela N e raffreddandola si arrivera al punto M a cui la miscela solidifica inalterata e a temp. costante come per un composto definito.— Si ha un compostamento perfettemente analogo a quello presentato nella distillazione delle miscele azeotropiche in cui la composizione della miscela che solidifica a temp. costante varia al variare della pressione a differenza di quanto accade quando si forma un

composto che per definizione è una miscela a composizone costante.

MISCIBILIA' PARZIALE ALLO STATO SOLIDO CON EUTECTICO

🤃 (le due liquidus si incontrano entro la lacuna di miscibilità)

Questo diagra ma deriva da quello della miscibilità completa ed è dovuto al fatto che già la temp. di solificazione le soluzioni solide sono parzialmente miscibili.

Inoltre le due curve del liquido si incontrano nel punto C per cui si ha un punto di eutettivo, cioè il sistema presenta un punto di invarianza in cui però le fasi solide presenti non sono i componenti puri ma due soluzio ni sature di composizione D en E; tuttavia l'eutettico è un punto di invarianza, cioè ha la carateristica di rappresentare la temp. Inimite di esistenza del liquido e reciprocamente del solido.

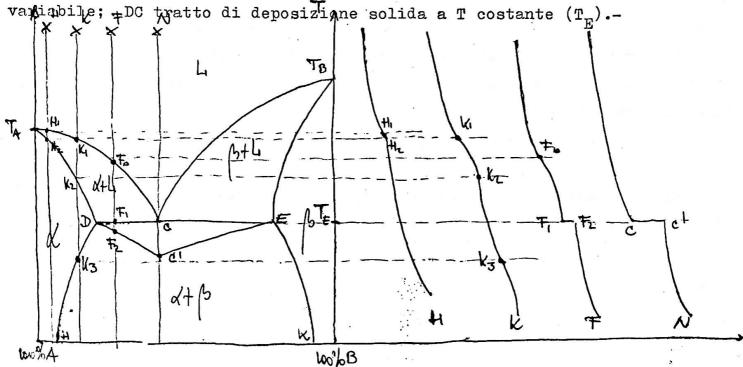
Considerando il caso in cui le curve di smistamento tagliano le curve di incipiente ed avvenuta cristallizzazione al di sotto della temP. Emi MMM di solidificazione dei due componenti puri TA e TB, si vede che nel rafreddamento di miscela pura si possono presentare tre diversi casi di comportamento. Il diagramma per quanto riguarda lo studio del raffreddamento
delle miscele risulta simmetrico rispetto al punto di eutettico, inoltre
la parte superiore alla temp. di eutettico ha un comportamento analogo a
quello presentato dal caso di completa miscibilità. Si avrà quindi studiando le varie curve di raffreddamento che per miscele intersecanti il
tratto D-E la curva di raffreddamento presenta l'arresto eutectico, mentre
per miscele non intersecanti tale tratto, si ha un semplice flesso corrispondentemente a cuanto accade nel caso della completa miscibilità da cui
tale diagramma deriva.

Jonsiderando leghe di composizione % di B in A minori di p che solidifie cano tungo la curva TA-D la cui composizione allo stato fuso varia lungo la curva TA-C avremo, una curva di raffreddamento identica a quella del casa di completa miscibilità e le soluzioni solide formatesi ad alta temp. sono stabili anche per un ulteriore raffreddamento.-

La curva di raffrendamento, riassumendo, presenterà due punti di flesso: uno all'inizio ed uno alla fine della solidificazione. Per miscele di composizione intermedia al tratto H-D il processo di solidificazione della fa se liquida è analogo al caso precedente, ma procedendo nel raffreddar ento si formano due soluzioni sature che si smistano lungo le curve di smistamento D-H e K-E alla loro corrispondente temp. di saturazione (PRECIPITA= ZIONE ALO STATO SOLIDO). Lo smistamento varia poi in funzione della temp. e la composizione delle due soluzioni sature tende alla composizione delle soluzioni sature limiti o coniugate H eK.

Per la simmetria del diagramma, \mathbf{x} comportamento analogo hanno le miscele di composizione tra \mathbf{E} e \mathbf{K} , ma nel caso precedente si formava la miscela solida (\mathbf{A}) che si smistava in (\mathbf{A}) e (\mathbf{b}) in questo secondo caso invece si separa in cristallizzazione primaria la fase (\mathbf{b}) che poi si smista in (\mathbf{A}) e (\mathbf{b}) . In un primo tempo si separano le soluzioni solide (\mathbf{A}) o (\mathbf{b}) a seconda che sia a sinistra o a destra di \mathbf{C} , finchè si raggiunge la temp. $\mathbf{T}_{\mathbf{E}}$. A questo punto infatti la; composizione della fase solida giunge alle condizioni di equilibrio (\mathbf{D}) o (\mathbf{E}) ed incomincia a separarsi anche l'altra soluzione solida la cui composizone è data dagli stessi punti (\mathbf{D}) ed (\mathbf{E}) .

N.B. DE lacuna di immiscibilità solida; Ceutectico (si ha solo quando mele liquidus si intersecano entro la lacuna); #D deposizione monovariante a T



In queste condizioni sar nno presenti tre fasi (liquido e le due soluzioni solide χ e $_{\rm h}$) per cui il sistema , dato che consideriamo la lega a pressione costante, sarà invariante e finchè una delle fasi non è scomparsa $_{\rm h}$ completamente, nel caso considerato sarà la fase liquida, la temperatura rimane costante e si ha l'arresto eutetticò della curva di raffredamento. Considerando la curva di raffredamento $_{\rm h}$ avremo che nel punto $_{\rm h}$ ($_{\rm h}$) si inizia la solidificazione e la curva presenterà una variazione di inclie nazione, cioè $_{\rm h}$ un flesso; in ($_{\rm h}$) invece compare un-a nuova fase per cui il sistema diventa invariante e la temp. resta costante fino al punto $_{\rm h}$ in cui tutta la massa fusa è sòlidificata, poi il tratto che studia il raffreddamento della massa solida.

Le due soluzioni solide (D) ed (E) che costituiscono la composizione della rassa solidificata in cristallizzazione primaria, al diminuire della temp peratura, si smistano lungo le curve D-H ed E-K e a raffreddamento ultimato si han o le due soluzioni sature limite (coniugate) in una miscela eterogenea.

Per una lega pura di composizione C si ha completa solidificazione a temp. costante, cioè la curva del raffreddamento non presenta un flesso come nel caso precedente.

Continuando il raffeddamento le cose vanno in modo analogo al caso precedente e la soluzione solida di composiszione (C) appena formatasi si smie sta nelle due soluzioni sature (D) ed (E) le cui composizioni variano fino ad assumere delle due soluzioni limiti coniugate.

La composizione della miscela C è costante a pressione costante, si può tuttavia affermare che si tratta di una miscela e non di un composto pere chè la sua composizione varia con la pressione.

L'esame microscopico dopo previo attacco con acidi ha permesso di determinare che si tratta dimeristalli delle due soluzioni solide coniugate (D) ed (E) in una miscela eutettica.

In tutti questi casi mediante un raffreddemento piuttosto rapido della massa finida solida si può portare il siste a in uno stato di non equilibrio; si possono cioè ottenere alla temperatura ambiente soluzioni solide di composizione (D) ed (E) stabili solo ad alte temperature.

Quando la lega ha raggiunto le condizioni ambiente, lo smistamento delle soluzioni sature (D) ed (E), fino alla composizione finale (H) e (K), avviene con tale lentezza che, quantunque metastabili, si possono considerare inalterate per un periodo di tempo praticamente infinito.

Nei processi di tempra che sostanzialmente consistono in un riscaldamento di varie centinaiat di gradi seguito da emporato raffreddomento, ci si propone appunto di realizzare tali condizioni, di ottenere cioè una forma metastabile praticamente stabile.

Si cerca cioè di ottenere delle leghe solide finali a temperatura ambiente, contenenta fasi stabili ad alta temperatura, per conferire particolari requisiti tecnici al prodotto.

Lo scopo inverso si propongono i processi di rinvenimento di una lega in cui al riscaldamento fò seguito un lentissimo raffreddamento in modo da raggiungere una configurazione di equilibrio stabile a bassa temperatura.

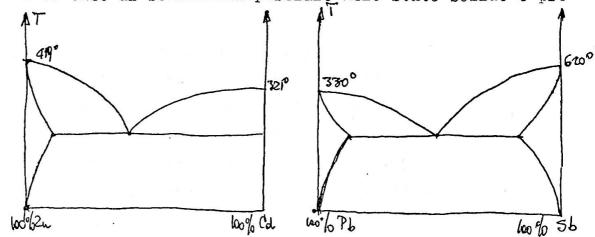
Abbiaro visto che la soluzione solida limité nei tratti HD ed EK subisce ulteriori variazioni allo stato solido; al variare della temperatura si ha cioè la precipitazione allo stato solido. Può dirinuire la stabilità della forma solida oppure può anche aumentare.—

Con un esame + minuto, grazie ai metodi moderni, cioè coi raggi X e col microscopio elettronico, si è trovato che anche per la solubilità supposta nulla, ad esempio Zn-Cd, in realtà ci troviamo di fronte ad una solubilità, benchè minima, anche se questa decresce al crescere delle temperatura per raggiungere valori praticamente trascurabili a temperatura ordinaria.

Quindi, in tal caso, la solubilità dipende dagli stru enti usati per rilevarla; ad esempio il caso citato della lega Zn-Cd.

L'insolubilità totale può verificarsi a basse temp. cor e ad es. nel caso della lega Pb-Sb (vedi figure pag. seguente).-

vediaro ora un alto caso di solubilità parziale allo stato solido e pre-



cisamente il caso in cui i liquidi si incontrano fuori della lacuna di miscibilità; trattiamo cioè la

MISCIBILITA' PARZIATE ALLO STATO SOLIDO CON PERITECTICO.

Anche in questo caso si formano due soluzioni solide & e 6, ma con un punto di peritettico invec che di eutettico, cioè i due componenti formano soluzioni solide, ma nella curva di solidificazione appare un punto di masformazione.

Il compnente A abbassa il punto di fusione del compnente B, mentre questo innalza il punto di fusione del componente A.-

I cristalli misti non si formano secondo una serie continua, ma le curve di saturazione della fase solida si incontano nei punti C e D che stanno sulla stessa orizzontale per il punto di trasformazione E.

Le leghe di composizione % compresa tra i punti H e K non danno soluzioni solide o ogenee ma si smistano in due soluzioni solide eterogenee le cui concentrazioni % sono date dai punti coniugato delle curve CH e DK e variano in funzione della temperatura.

La differenza dal diagrarma di eutectico stanel fatto che mentre in quel caso anche alla temperatura di fusione del componente che fonde + basso i due metalli erano combetamente miscibili allo stato solido e diventavano parzialmente miscibili allo stato solido solo a temp. + basse, nel caso del diagrarma di peritettico il fenomeno della miscibilità parziale

si manifesta a temp**e**rature superiori a quella di fusione di uno dei co ponenti.

Per questo motivo, mentre nel caso precedente l'aggiunta dí uno dei componenti abbassa sempre il punto di fusione della miscela, nel caso attuale l'aggiunta del componente B innalza il punto di fusione. Le miscele fuse con un contenuto in B compreso nel tratto D'B solidificano seguendo la curva di raffreddamento della solubilità totale; cioè nel punto di incontro della curva di incipiente cristallizzazione inizia la solidificazione con separarzione di soluzioni solide β ed il processo si completa nel punto di avvenuta solificazione in cui il solido presenterà la stessa composizione del liquido di partenza.

Tra queste miscele, poi, quelle a destra di K arrivano nel raffreddamento alla temperatura ambiente senza ulteriori trasformazioni, quelle a sinistra di K, invece, si smistano a basse temperature in due soluzioni solide sature limiti che tendono alla composizione delle soluzioni coniuggate H eK.-

Le leghe fuse di composizione N intermedia tra C e D separano prima lungo la N"D soluzioni solide β , ma quando la posizione del solido giunge in E e quella del liquido con esso in equilibrio in E, si separano anche soluzioni solide K.

Sono allora presenti tre fasi: due solide e una fusa; per cui, essendo a pressione costante, si ha l'invarianza e la temperatura resterà costante fino a completa sparizione di una fase in modo che il sistema ritorni monovariante.

La fase che scompare è il liquido (mentre la p diminuisce di quantità) ed a trasformazione ultimata restano due soluzioni solide C e D in miscela peritettica. Per ulteriore raffreddamento queste si smistano lungo le curve CH e DK.

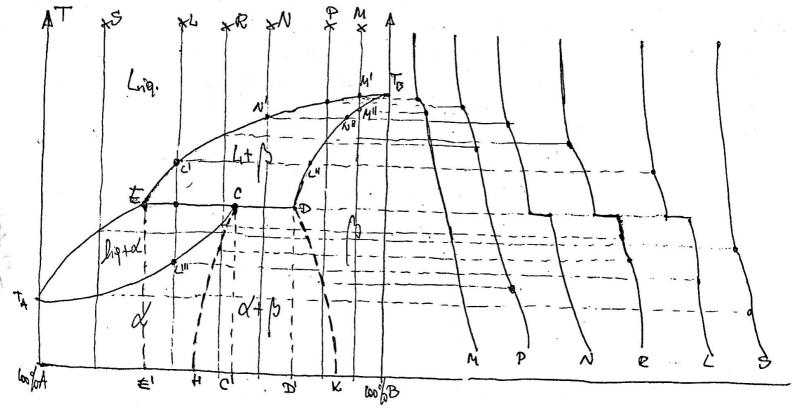
La trasformazione che avviene in questo caso si dice peritectica ed avviene secondo la reazione: β + liquido $\gtrsim \alpha$, questo per una temperatura leggermente al di sotto della temperatura peritettica; infatti dato che la soluzione β depositatasi lungo la T_BD rimane in eccesso, alla fine si avrà la completa sparizione del fuso con conseguente formazione della

soluzione & che si trova accanto alla soluzione Brimasta.-

La fase che scompare non è però quella liquida con e nel caso precedente Le soluzioni di composizione L compresa tra E e C separano anche esse in un primo tempo soluzioni solide β , però quando laloro composizione giunge nel punto B ed il liquido con esso in equilibrio in E, il sistema diventa invariante per la comparsa della so uzione dolida α , ne segue anche in queso caso una trasormazione che porta alla eliminazione di una fase.

bensì sono i cristalli β formatisi in cristallizzazione primaria dendo luogo così ad un sistema liquido-soluzione solida α che completerà la solificazione lungo la curva α .

Questo perche alla temperatura peritettica avremo un eccesso di liquido rispetto al solido β , allora in base alla reazione: β + liquido $\Longrightarrow \alpha$,



scompare / rimanendo così liquido ed una soluzione & che si presenta in due tipi di cristalli:

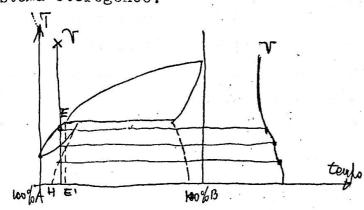
- 1) quelli della trasformazione peritettica
- 2) quelli della deposizione monovariante $T_A^{\ C}$

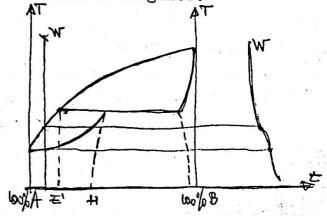
Per leghe a sinistma di E si è nel caso della miscibilità completa, si

presentano però due casi:

1) per punti destra di H le soluzio ni solide di si smistano in due soluzioni solide coniugate dando un si stema eterogeneo.

2) pervpunti a sinistra di H non avremo alcun fenomeno di smistamento ma una miscela & omogenea.





La trasfor azione peritettica con scomparsa di una fase solida è dovuta al fatto che il fuso in E contiene il componente A in quantità maggiore che in entrambe le soluzioni solide C e D, per cui il liquido non solidificherà completamente al punto di transizione E come per le miscele comprese nel tratto CD, ma, come si è detto, scomparirà una fase solida e precisamente la D per cui il sistema a trasformazione avvenuta ritorna monovariante e la temperatura riprenderà a variare con separazione della miscela \aleph lungo la curva CT_{Λ} .

Le leghe Ag-Pt presentano tale diagramma di stato:

a 1185° il liquido ha la compsizione limite D, il solido la composizione limite B.

In D si ha un tenore in Ag superiore a B; haw in presenza d l liquido D dei cristalli B, questi reagiscono col liquido D e danno cristalli A secondo la reazione:

$$D + B \longrightarrow A$$

si ha quindi equilibrio A,B,D (questo a T = 1185°); si ha allora

$$v_i = 2 - 3 + 1 = 0$$
 (equilibrio invariante)

Se il:liquido ha composizione c, il liquido D esaurisce tutti i cristalli M B di cuinera in presenza e depositerà tutto in cristalli A. Per una com posizione c', B è in eccesso e l'eccesso deve depositare prima di A.-

Si ha quindi, alla fine, una lega solida bifasica.Se la comosizione è C" si esaurisce prima di tutto il **xx*** B (che si trasorma in A per la reazione peritettica) e poi resta del liquido D.

Da Pt a B deposita solo 1'S2.

Da Ag 100% ad A deposita solo l'S $_1$

Fra A e B si ha una lega bifasica che corrisponde alla lasuna di miscibi-

lità.-

I raggi X permettono di stabilire con esattezza l'andamento del diagramma per le varie leghe e, talvolta, con la ricerca accutrata possiamo trovare dei composti che hanno un punto di fusione molto più alto di quello dei composti di partenza. Vediamo qualche esempio:

attezza

D

A 1185

BS2

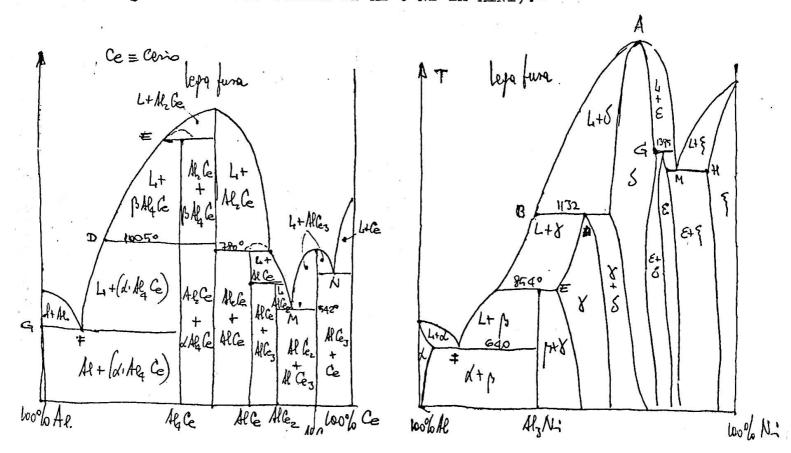
S1+19

S1+52

100% Pt

Studiamo il diagramma Ni-Al.-

Da A a B si ha deposizione monovariante della soluzione del corosto AlNi (fase δ = soluzione solida di Al o Ni in AlNi).-



A 1132° si ha un equilibrio peritettico fra Se un'altra soluzione solida .

Deposite anche del δ + δ , perchè la fase δ è in sovrabbondanza e si ha quindi una lega solida bifasica.

A 854° si forma il composto Al₃Ni che si decompone prima di fondere, cioè si decompone a 854°C; Al₃Ni dicesi fase β .

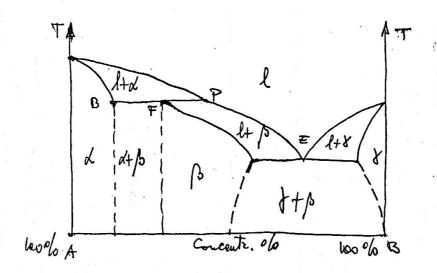
Da D ad E si deposita la fase χ che era in sovrabcondanza e la fase χ che si forma a quella temperatura. Tra C e D tutto il χ è trasformabile in χ e resta ancora del liquido.

Da C ad F si deposita β che èmin equilibrio col liquido. In C si ha una te peratura peritettica e in F si ha un eutettico di α e β .

Per quanto riguarda il diagramma Alluminio-Cerio diciamo che nel punto E si ha equilibrio peritettico di un composto Al₄Ce che Conde prima di formarsi. La reazione di formazione di tale composto è:

$$\text{Al}_2\text{Ce} + \text{liq}. \Longrightarrow \text{Al}_4\text{Ce}$$

I diagrammi ad equilibrio eutettico e peritettico possono anche presentarsi insieme:



Jousideriamo ora i giegram i a tre componenti.

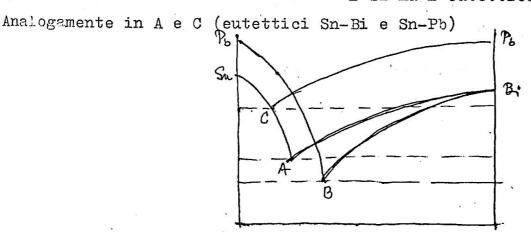
Per lis are le % occorrono adesso due valori. Per rappresntare la lega non ci basta + il piano: avremo un diagramma tridimensionale Questo fatto porta a complicazioni nell'interpretazione pratica, per cui si sono escogitati, diversi metodi semplificativi, fra i quali quello del diagramma triangolare.

Dai punti interni ad un triangolo equilatero portaino la perpendicolare ai tre lati, la som a dei segmenti così ottenuti è eguale all'altezza del triangolo. Preso h =100, le % sono proporzionali ai segmenti sopradetti.

Dal punto P, normalmente al piano del disegno, si ŋ allo stato solido.

porta il valore della $T_{\rm p}$.-Considero ad es. la lega Pb-Bi-Sn e prima determino le treleghe binarie che si ottengono tra i tre componenti. Sono del tipo: Zn-Cd, cioè con miscibilità completa allo stato liquido e non miscibilità

In A, B, C si hanno i tre eutettici; in B si ha l'eutettico binario fra Bi e Pb



Spazializzando questi diagrammi si ottiene il diagramma spaziale. In un punto generico della superficie interna si ha: (le due fasi sono liquido \mathbf{g} metallo) $\mathbf{v} = 3 - 2 + 1$ equilibrio bivariante.

Possono quindi solidifivare infinite leghe di corposizione variabile alla stessa T. Quindi la deposizione di Pb puro non avverrà lungo una curva, ma lungo una superficie, cioè la superficie B-Pb-C-E.

Analogamente:

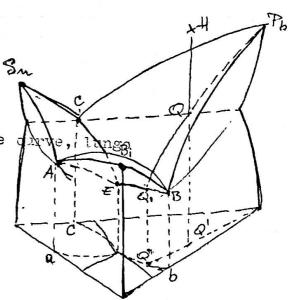
Sn deposita sulla superficie Sn-A-E-C

mentre

Ri sulla superficie Ri-B-E-A

e tre superfici si intersecano secondo certe
carve, lungo CE si depositano Pb ed Sn
lungo BE si depositano Bi e Pb
lungo Ae = Sn e Bi

Quindi le varie curve CE, BE, AE sono curve di deposizione eutettica e lungo tali curve si ha:



v = 3 - 3 + 1 = 1 (equilibrio monovariante)

(sulla linea BE le tre lasi presenti sono liquido-Pb-Bi)
Le tre linee di deposizione degli eutettici si incontrano nin E.In questoppunto si ha cioè deposizione contemporanea dei tre metalli.

Poichè i tre metalli sono insolubili allo stato solido, in E si ha un eutentico ternario, composto da minuti cristallini compenetrati dei tre componenti. In E si ha allora:

v = 3 - 4 + 1 = 0 (equilibrio monvariante)

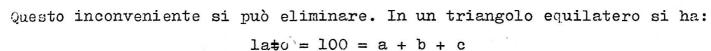
refredd.

deforzione di lu Compo wente
entetta lo hario
entetta termario
refredd. del soli do ...
potempo

Per non usare il diagramma nello spazio, si primiettano le superfici sul

triangolo di base. Abbiamo portate tratteggiste le curve di livello corrispondenti alla intersezione della superficie con i piani a T costante.

Abbiaro posto eguale a 100 l'altezza del triangolo; na questanon è eguale al lato per cui dobbiamo usare due scale: una col lato eguale a 100 per le composizioni binarie, l'altra con h = 100 per le composizioni ternarie.

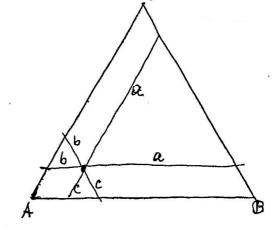


quindi si conviene di misurare la composizione nel punto P dai valori dei segmenti a,b,c e non più dalle distanze di P dai tre lati del triangolo. Con questo metodo si ha una sola scala, data ponendo eguale a 100 il lato del triangolo di base.

Consideriamo la figura in alto a sinistra e vediamo di determinare la com-

posizione dell'eutettico in un qualunque punto di una della curve eutettiche ce, be, se ottenute per proiezione delle curve effettive sul piano di base.

Sia P il punto in questione; la composizione dell"eutettico di Sn e Pb è data dai tratti H-Sn ed H-Pb in base alla scala che pone lato = 100 ove H è il punto di



intersezione tra la retta Sn-Pb e la tg alla curva ce nel punto P.

In precedenza si è tracciat una curva di raf reddamento per cui ci interessa studiare il percorso del punto in cui inizia la solidificazione fino
al suo arrivo in E.

Nel caso della lega fusa H, giunti al punto Q, inizia la solidificazione del Pb e dato che Sn e Bi rimangono in quantità costante, si dimostra che la curva descritta da Q sulla superficie Kevww C-e-b-Pb è tale per cui la sua proiszione sul piano di base risulta una tetta passante per Q' e per Pb. Detta retta, giunta ad incontrare in Q" la curva be, si ferma ed il

raf reddamento proseguirà secondo la curva Q E, rappresentata da Q"a nel diagrama triangolare piano.

Giunti al punto eutettico si avrà l'invarianza e a T costante si depositerà una miscela finissima di Sn, Pb, Bi.

Tuttavia i mezzi moderni, come già detto, hanno messo in evidenza che il carattere di insolubibità, che talvolta alcuni componenti possono presentare, non è valido in assoluto per cui, per essere precisi, occorrerebbe tener conto di ciò nel diagrama spaziiale; infatti nel caso di Po ed Sn il diagramma di stato non è quello già visto, bensì presenta una leggera miscibiblità anche allo stato solido, per cui si avrà: vedi diagr.

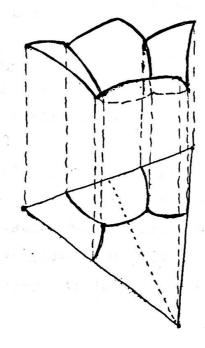
Consideriamo ora una lega di tre elementi completamente miscibili tra noro

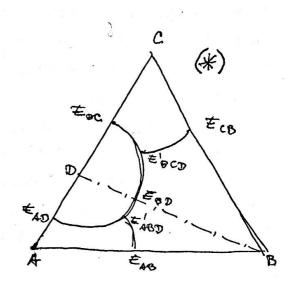
Po Sn.

allo stato: liquido ma non allo stato solido, nel caso in cui si forma un composto binario fra due di essi. Otterremo un diagramma tringolare siffatto (vedi fig. (ve

Dè un corposto di natura eteropolare insolubile allo stato solido con A,B,C Lungo EDC-EBCD deposita l'eutettico binario composto da C e D; analogamente per le altre curve simili, in E'BCD deposita l'eutettico ternario composto da B,C,D.-

nel diagramma spaziale, invece, sarà:





Nel caso in cui si forma un composto ternario D,

il diagramma triangolære risumta diviso in tre triangoletti
e ciascuno di essi si studi come un diagramma
semplice a tre componenti.

Consideriamo ora un, diagramma + completo nel quale i punti in cui il diagramma spaziale

forma dei massimi (ove la Tè max) si hanno dei composti o dei mettalli allo stato puro. In particolare nel ns. caso supponiamo sia possibile la formazione di un composto ABC = D ternario ed un composta AB = E binario ed uno CA = F binario.

Le varie curve marcate in rosso somo linee ove si depositano gli eutettici binari, le curve isoterme degradano dai punti di max ove sono localizzati, binari, trenari ed i metalli puri.

Le curve di deposizione eutettica vengono così a coincidere con le valli tra un dosso e l'altro e si conviene di indicare

con delle frecce il verso delle T decrescente.

Il segmento FE unisce due punti di max e interseco una sola volta una sola linea di valle (curva di eutettico binario), in un punto che viene detto passo e che è un punto di minimo per la curva determinat dalla intersezione del diagram ma spaziale col piano (E, F direzione di T).

linee di coniugazione: DC DB DE DF FE

Tutte le linee come la FE prendono il nome deski di linee di confugazione: hanno la particolarità di dividere il grafaco in zone di equilibrio studiabili a parte non tenendo conto del resto del sistema.

Ad esempio la zona FEA è studiabile come un equilibrio ternario fra i componenti FEA con formazione di eutettici. Lungo la linea FE si ha solo deposizione del composti F ed E e di eutettico F + E nel punto di passo

(mià precisamente lungo la FH si depositerà solo F puro e lungo la EH si depositerà E puro).-

Consideriamo ora una lega fusa della composizione M; raffreddandola notiamo che si separa il componente B puro per cui il rapporto tra gli altri due elementi C ed A rimane invariato.

Si dimostra che per la costanza del rapportoC/A il rafireddamento sulla superficie di equilibrio tra fuso e B avviene secondo la curva che ha per proiezione sul diagrama triangolare il segmento MN ottenuto prolungando TM fino ad incontrare in N la curva di eutettico binario B+E.

I punti trpli possono essere di due tipi diversi:

- 1) eutettico ternario con fase liquida avente la medesima composizione della fase solida (eutettico); questo si verifica quando le reccette sui tre rami convergono prorpio nel punto triplo.-
- 2) punto a forcella o di transizione in esso non si ha eutettico perchè si dimostra che in un eutettico la composizione della fase liquida è eguale alla composizione media della fase solida, cosa che qui non accade. Infatti siamo in presenza di un miscuglio ternario con fase liquida a composizione diversa da quella solida media perchè i tre componenti non si esauriscono completamente per cui la solidificazione va oltre il punto triplo cioè resterà ancora del liquido in eccesso che si deposita lungo la linea di valle in eutettico binario.-

Questi due punti sono entrambi invarianti, solo che in 1)
l'invarianza persiste sino alla deposizione totale dell'eu
tettico; mentre in 2) l'invarianza siocia in una
mono-varianza lungo la linea di valle.-

EQUILIBRI

Lus a pag. 11/20 or ratta

Si possono studiare i diagrammi di equilibrio anche con l'applicazione delle funzioni della termodinamica

funto a forcella.

U, S, H = U - pv

Precisamente se consideriamo la funzione così definita:

$$G = H - TS$$
 $G = f(T, p, n_1, \dots, n_m)$

diciamo che in un punto di un giagramma si ha l'equilibrio tra due o + fasi quando in quel punto la funzione G, forma un minimo, il che equivale a dire che in quel punto dG=0.-

La funzione G prende il nome di energia libera o potenziale termodinamico per cui possiamo definère l'equilibrio di un punto come il minimo della curva d l potenziale termodinamico.-

Consideriamo in un sistema chiuso ed isolato una trasformazione reversibile ed unairmeversibile, si avrà nei due casi rispettivamente:

$$dS = 0$$
 $dS > 0$

. per cui non potrà che essere sempre dS >> 0.-

Se la trasformazione che si considera è di carattere chimico si usa allora la funzione G per saggiare la reversibilità o meno della trasformazione stessa. Dalle consid razioni fatte sull'entropia e dalla definizione stessa di G se ne conclude che nel caso di,un sistema reversibile si ha dG=0, men= tre per un sistema irreversibile dG<0, il che vuol dire che nei processi di trasformazione (anche di fase) spontanei, l'energia libera deve diminuire.

Definiamo ora come potenziale chirico l'espressione:

 $M_{\lambda} = \left(\frac{\partial G}{\partial m_{\lambda}}\right)_{T, P, m_{1}, \dots, m_{m}}$

ove l'indice i indica il generico componente i-esimo e convenismo di indicare con n_{ij} , n_{ij} , n_{ij} , le concentrazioni del generico cor mente i-esimo nelle varie fasi α , β , χ .-

Consideriar o il caso di una fase metallica χ che può trasformarsi in una fase β in determinate condizioni di T e p. Se passando da χ a β G di inuisce, la trasformazione $\chi \rightarrow \beta$ avviene con pletarente e ciò vuol dire che a quelle p e T β è + stabile.

Se G=cost allora dG=0; α e β possono coesistere in equilibrio senza che varino le loro masse nel tempo, cioè la probabilità che α si trasformi in β è equale all probabilità che β si trasformi in α .

Fer un corpo puro si ha:

dG = -SdT + vdp

Ma dobbiano considerare riscugli (soluzioni solide) ad n componenti, e + fasi. Quindi si ha:

ove l'indice $\alpha, \beta, \delta, \dots, \varphi$ indica le generica fase del generico componetente. A T e p costame, indicando con φ la fase generica, si ha:

dG = E DG dming = E Ating drip & O

che è l'equazione fondamentale della chimica dell'quilibrio delle fasi. Perchè sussista l'equilibrio, cioè perchè sia dG=0, quindi perchè una fase α sia in equilirbio con una fase β occorre che il potenziale chimico di α sia eguale a quello di α , cioè deverisultare:

Mid = Mip TEOREMA DI GIBBS

ove con i indicheamo il generico componente i-esiro.

Dal teor di Gibbs si perviene alla regola delle fasi in base alla quale
la varianza è data dalla differenza tra in Nº delle variabili e quello.

d lle equazioni disponibili.

Abbiamo dunque visto che in un sistema chimico fisico che evolve l'energia libera G dimunuisce fino a formare un minimo all'equilibrio ove dG=0, ci interesssa ora considerare come varia G al variare della concentrazione. Prendiamo quindi in esame lo stato stabile di una lega, qualsiasi composizione essa abbia, sulla base dell'andamento delle curve dell'energia libera relative alle varie fasi del sistema in considerazione.

Si abbia un sistema in cui i due metalli componenti siano caratterizzati dalla stessa struttura cristallina: in un simile sistema binario una lega p può presentarsi sia sotto forma di una soluzione solida onogenea come pure allo stato di una miscela di diverse fasi: occorre pertanto stabilire quale delle due possibilità rappresenti lo stato più stabili.

Si consideri la lega di composizione C. Quando essa esiste come miscela di fesi composte dei due componenti purò A e B, la sua energia libera sarà lata dal punto F il quale è individuato dalla intersezione della retta cc' che è rappresentati della composizione della lega in esame, con la congiungente i valori relativi alle energie libere GA e GB dei cristalli dei componenti puri.

Se ha luogo un processo di soluzione, cosicchè la Riscela di fasi dà origine a un miscuglio di due soluzioni solide, l'energia libera dovre subire

uns diminazione. Pertanto quando la lega è costituita da una miscela dalle fasi contrassesanta da A_I e B_I l'energia libera relativa saràdata da F_I, che, come appare dal digrama, è
nettamente iferiore ad F.

Appare evidente che quanto + omogenea risulta la lega in esame; ossia quanto + A_1 e B_1 si approssirano ad B_3 nella curva dell'energia

libera della soluzione solida, tanto + basso risulterà il valore di \mathbb{F}_1 . Nel caso limite in chi A_1 e B_1 si identificano con \mathbb{F}_3 , dimodo che le lega si trasforma in una soluzione solida omogenea con energia libera \mathbb{F}_3 , questa ultima funzione raggiunge il suo valore minimo. Se ne conclude che il sistema A+B allo stato pur o non è stabile e si vede che l'equilibrio fra A e B si ha solo in soluzione solida (semprechè A e B siano miscibili allo stato solido) cioè alla concentrazione C il miscuglio si evolve con dG0 fino ad arrivare in F_3 che corrisponde come stà detta al minimo di G compatibile con le condizioni iniziali.

si consideri, ora il diagramma dell'energia libera nel quale una parte della curva è volta verso l'alto. Occorre in tal caso stabilire se la lega di composizione C potrà esistere come soluzione solida omogenna, cui competa una energia libera F, oppure comemiscela di fasi: è evidente che l'energia libera subisce una diminuzione quandi la lega omogenea si suddivide in un miscuglio di fasi. Pertanto, se si originasse una miscela di grani costitutit dalle due soluzioni solida A₁ e B₁, l'energia libera totale, riferita ai una quantità unitaria, dovrebbe essere data da F₁ che, come si vede, è inferiore ad F. Di mano in mano che A₁ e B₁ divengono + distintamente separarti, l'energia libera subisce un progressivo abbassamento fintentoche non si raggiunge un punto oltre il quale un aume to della differenza di composizione fra le due fasi causa di nuovo un aumento dell'energia libera. Così il miscuglio di fasi composto da A₂ e B₂ è caratterizzato da un'energia libera F₂ che appare superiore a quella F₃ relativa alla miscela rappresentata da A₃ e B₃.

Da tale esempio risulta chiaro che,

per una lega, in istato stabile corrispon

derà ad una miscela di fasi tale che
la retta congiungente i due punti

rappresentativi sulla curva dell'e=

nergia libera, è situata nella po
sizione + bassa possibile; detta retta

costituisce la te corune della curva

costituisce la tg corune della curva A CA CB B dell'energia libera con due punti contatto in A e B, delti punti essendo situati nell'intorno dei due minimi della curva dell'energia libera. Tuttociò risultain accorda col teorema di Gibbs per il quale deve risulta-

d

G (Buy a libera)

1,164

93

3,

ovvero per l'equilibrio nella fase di immiscibilità devono risultare eguali i potenziali chimicò quindi i punti ma di equilibrio si trovano sulla
tg comune uMente i due puntidi, tgenza nel caso citato della immiscibilità,
risultanoessere le soluzioni limiti.

- E' possibile concludere stabilendo le seguenti regole:
- 1) per composizioni in corrispondenza alle quali il minimo di energia libera è dato da un punto che si trova sulla curva della mergia libera di una fase singola, ha origine una lega omogenea costituita dalla suddetta fase.
- 2) per composizione in corrispondenza delle quali il minimo dell'energia libera è dato da un punto che insiste su una tg comune alle curve di e nergia libera della fasi singole, la lega dovrà risultare costituita de miscela di dette fasi.
- 3) in una lega omogenea la composizione della fase varia al variare della composizione della lega, mentre in un miscuglio di fasi le composizioni di queste restano le stesse, mentre cambiano le loro proporzioni relativa per modificazioni di composizione della lega.

Dal diagramma si vede che, variando le concentrazioni dei componenti, varia la zona di stabilità delle varie fasi possibili. Da 0 a X_1 la G diminuisce aumentando la concentrazione di χ , e quindi è stabile la fase χ pura.

Trale forex

Gld

a

Analogamente la fase β é stabile da C a X₃. Da X₁ a X₃ l'energia libera di α e β è maggiore di quella che compete al miscuglio α β (che è data dal la retta orizzontale che è tangente comune alle curve di variazione delle G di 17 evergralibera di ma

α e di β . Quindi da X a X è stabile il miscuglio delle fasi $\angle e \beta$. Si dice che le zone $0X_1$ e X_3 C sono zone monofasiche, mentre la zona X_1X_3 è c zona bifasica.

Ciò detto appare chiaro l'andamento del diagramma qui a ha so a basso, che è relativo ad una lega che può avere 3 fasi (x, B, Y).

Notiamo che i diagrammi fino ad ora considerati sono tutti a temperatura costante .

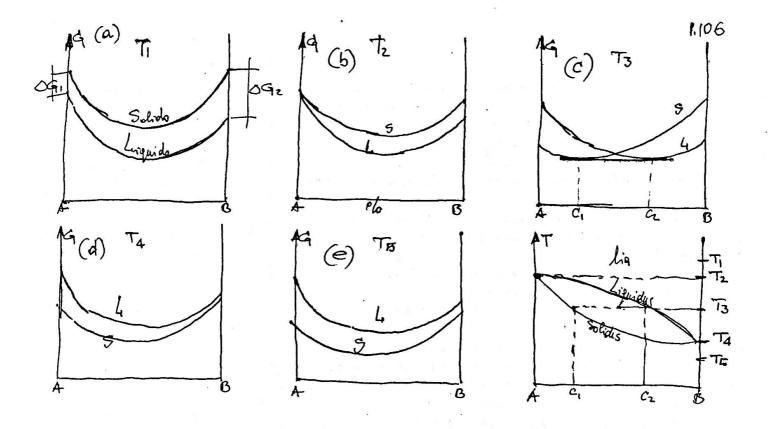
Si è visto che è possibile ,ad una data temperatura, determinare i limiti di concentrazione entro i quali un sistema binario risulta stabile, qualora siano note le curve dell'energia libera caratteristiche delle diverse fasi presenti nel sistema stesso e con riferimento alla temperatura considerata.

Si tratta ora di stabilire l'effetto della temperatu ra sulla posizioni relative di cdetta limiti di concentrazione, o " zone di confine" fra le singole fa-

Considerando le posizioni reciproche delle singole curve di energia libera, in corrispondenza a valori diversi della temperatura, è facile individuare i li miti di composizione delle fasi per le varie condizioni considerate: i risultate 💋 ottenuti possono così essere riuniti in un diagramma di equilibrio,

in modo da stabilire,una volta per tutte, le posizioni dei limiti fra le fasi, in funzione della temperatura .

Completa miscibilità allo stato solido e liquido. In corrispondenza alle alte temperature, quando tutte le possibili leghe del sistema considertao si trovano allos stato liquido, la curva dell'energia libera



sarà disposta superiormente a quella relativa alla fase liquida, come è visibile nel caso in cui si considera una temperatura T1 (diagramma a); in modo analogo per basse temperature (\mathbf{T}_5), la curva della fase solida si troverà in complesso in posizione inferiore rispettoa quella della fase liquida. Il comportamento dirante il decorso del raffreddamento nell'intervallo di temperatura di soludificazione potrà essere interpretato sulla base di un progressivo abbassamento della curva dell'energia libera dell'intera fase solida nel campo che intersssa la curva della fase liquida. Se si considera il raffreddamento a partire da T_1 , appa re evidente che la fase liquida risulterà stabile per tutte he composizioni possibili fintantoché non viene raggiunta la temperatura T2.7 Questo rappreaenta il punto di solidificazione per A allo stato puro, e pertanto le due curva dovran no incontrarsi in detto punto, nel modo indicato nel diagramma b . In dipendenza della inclinazione della curva, tuttavia, la fase solida dovrà possedere un a maggiore energia libera per tutte le restanti composizioni : ne consegue che, nel l'intero sistema, sarà dato soltanto un caso in cui il solido si trova alla statp stabile, e cioé, ; precisamente, in corrispondenza ad A puro . Un ulteriore abbassa mento della temperatura determina un'intersezione fra le due curve, nel modo indi cato per la temperatuta T3 . Si vede, in tal caso, che esiste un intervallo di concentrazioni, limitato a sinistra di C, nel quale è stabile la fase solida, e un secondo intervallo a destra di C2, nel quale è ancora presente il liquido.

Ç.

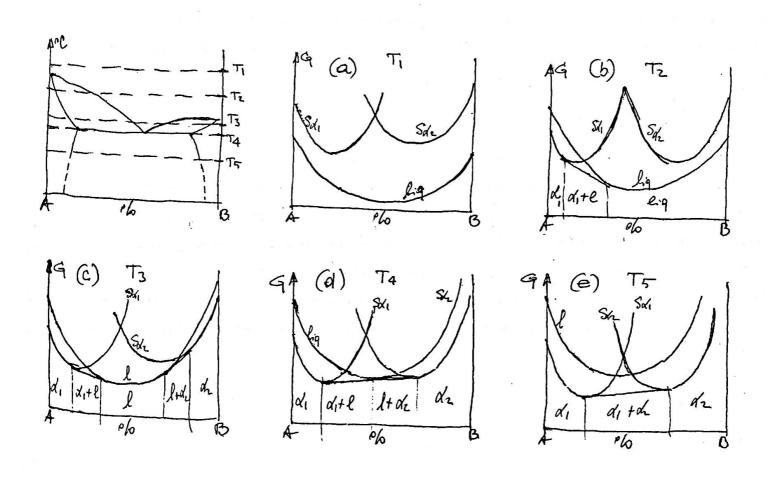
Le composizioni intermedie insistono nell'intervallo Clc, in cui il minimo dell'energia libera risulta dalla tg comune alle due curve : simili leghe, pertanto, esastono per queste temperature allo stato di una miscela tra fase solida e liquida, quest'ultima essendo soggetta a variazioni di composizione comprese fra C₁ e C₂. Per un ulteriore abbassamento della temperatura, il punto di intersezione fra le due curve si sposta insensibilmente Progressivamente verso zone del diagramma più ricche in B , di modo che anche l'intervallo di composizioni relativo alla miscela di fasi limitato da C₁ e C₂ è soggetto ad uno spostamento nella medesima direzione. Nello stadio finale, si raggiunge ha temperatura \mathbf{T}_4 , in corrispondenza della qual e qualsi \mathbf{s} si lega, escluso naturalmente il metallo B allo stato puro, si trova allo stato solido, mentre al di sotto di questa temperatura, sarà stabile la parte solida nell'intero intrevallo di concentrazioni . Nel caso dell'esempio prescelto, si è supposto che il punto di solidificazione del componenet puro A (T_2) sia superiore a quello di B (T_A): per rappresentare tale fatto le due curve dell'energia libera sono state leggermente inclinate, l'una rispetto all'altra, di modo che nel diagramma (a), △ G, appare minore di ΔG_2 . Il che significa che ,a temperature comprese nel campo di esesten za del liquido, come nel caso del diagramma (a), per la temperatura T , il metallo A si trova più vicino al suo punto di solidificazione, dato che la differen za fra le energie libere della fase solida e di quella liquida risulta, in tali condizioni, inferiore .

- Miscibilità parziale allo stato solido.

Frendendo in esame il processo di raffreddamento a partire da T₁, appare evidente che il progressivo abbassamento della cueva dell'energia libera caratteristica della fase solida determina, in un priom tempo, un punto di intersezione con la seconda curva, nell'estremità del diagramma più ricca in A: per conseguenza le leghe più ricche in A saranno le prime a solidificarsi.

Pertanto in corrispondenza ad una temperatura opportuna quale la T_2 , appena inferiore al pumto di fusione di A puro, le leghe ricche in A sono costituite dalla

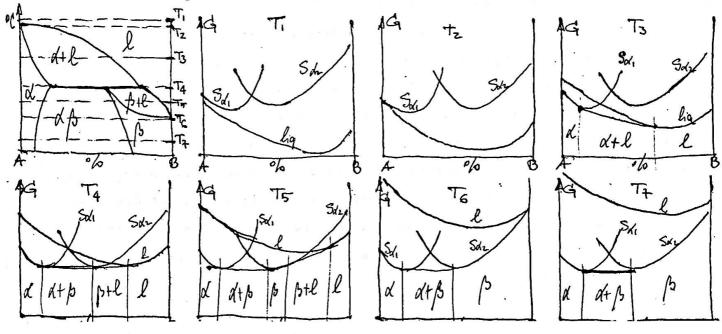
soluzione solida 🏒, come risulta dal diagramma (b) . Aumentando la composizione del secondo componente (B), si entra nel campo di esidtenza di due fasi (α ,+ liquido); mentre, oltre detto intervallo di composizioni, tutte le altre leghe si trovano allo stato liquido. In corrispondenza a più basse temperature la curva dell'energia libera della fase solida interseca quella della fase liquida anche nella zona del diagramma più ricca in B, cosicché dovrà esistere un intervallo di concentrazioni entro il quale risulta stabile questas seconda soluzione solida, che si potrà indicare con & . IL che risulta dal diagramma (c) che si riferisce alla temperatura \mathbf{T}_3 . Per tale valore della temperatura è possibile tracciare due tahgenti comuni alle curve di energia libera, con il che restano individuate due regioni distinte rappressntative della consistenza di due fasi e cioè : \mathcal{L}_1 + liquido e \mathcal{L}_2 + liquido .Un ulteriore abbassamento della temperatura causa una minore differenza fra le inclinazioni delle due tangenti comuni, con una conseguente diminuzione dell'intervallo di concentrazioni entro il quale appare stabile la sola fase liquida. Nello stadio finale si raggiunge una tempe ratura (T41) per la quale le due tg coincidono in un'unica retta : il che equivale a dire che la tg comune ai due valori minimi della curva di energia libera d della fase solida si identifica con quella relativa alla fase liquida .



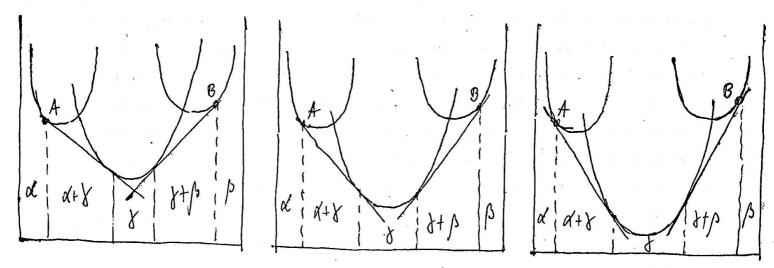
Questo fenomeno si verifica in corrispondenza alla temperatura eutettica, e cioè alla più bassa temperatura ammissibile per l'esistenza, allo stato liquido, sia in modo completo sia parziale , di una determinata lega contenuta nel sistema considerato . La composizione C_c , per la quale è possibile il verdicarsi della suddetta condizione, sulla base della temperatura cosrispondente, è nota sotto l'indicazione di concentrazione eutettica . Pe r valori della temperatura inferiori a T_4 , tutte le leghe contenute nel diagramma sono stabili soltanto allo stato solido .

- Miscibilità parziale allo stato solido con peritettico .

Il sistema è caratterizzato dalla presenza di due distinte soluzioni solide, \mathcal{A}_1 e \mathcal{A}_2 ; si noti altresì come la curva dell'energia libera della fase \mathcal{A}_2 sia situata al di sopra della fase relativa alla fase \mathcal{A}_1 , mentre il punto di fusione del metallo \mathcal{A}_2 puro si trova piuttosto i basso. Ne risulta che per valori della temperatura talà da permettere la formazione della fase \mathcal{A}_2 quest'ultima fase appare per prima in un dato intervallo di composizioni, mentre un aumento anche modesto della temperatura è causa della cossistenza della miscela \mathcal{A}_1 liquido. In tal caso il comportamento appare opposto a quello indicato nel caso della figuara precedente, perché si presenta un esempio di una curva di energia libera (\mathcal{A}_2) che interseca la tg comune congiungente le altre due curve dell'energia libera, qualora latemperatura vegga fatta diminuire. Nel caso caratteris dico di un eutettico, al contratio, la curva dell'energia libera della fase liquida attraversa la comune congiungente i minimi di energia libera della fasi solide, per un aumento della temperatura.

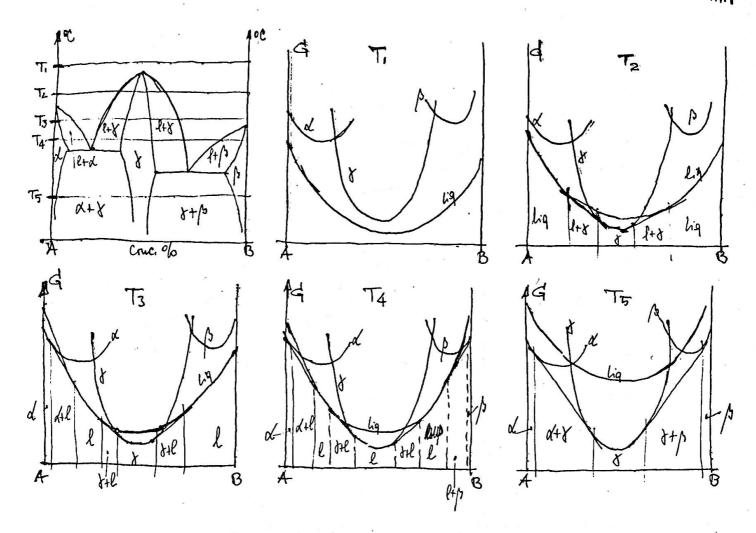


Prendiamo ora in considerazione la formazione di un composto eteropolare molto stabile. La stabilità termodinamiva si attua quando il composto per formarsi diminuisce la propria energia libera fino ad un minimo in corrispondenza della concentrazione di, formazione. In questo caso la reazione di formazione del composto avviene spontaneamente e la stabilità cinetica del composto formatosi sarà tanto maggiore quanto più lungo sarà stato il tempo di reazione e quindi quanto più len ta sarà stata la velocità della reazione stessa (su quest'ultima si può sempre influire con dei catalizzatori). Tanto più il minimo dell'energia libera relati va al composto è accentuato, rispettoa lle curve di G dei composnenti, tanto più i punti A e B si spostano verso gli estremi del diagramma con condeguente diminuzio ne delle zone di stabilità di di di de aumento delle zone delle zone delle zone di stabilità di di di de aumento delle zone delle zone delle con delle zone delle zone delle zone di stabilità di di delle diagramma con condeguente diminuzio ne delle zone di stabilità di di delle diagramma con condeguente diminuzio ne delle zone di stabilità di di delle diagramma con condeguente diminuzio ne delle zone di stabilità di di delle diagramma con condeguente diminuzio ne delle zone di stabilità di delle diagramma con condeguente diminuzio ne delle zone di stabilità di di delle diagramma con condeguente diminuzio ne delle zone di stabilità di delle diagramma con condeguente diminuzio ne delle zone di stabilità di delle diagramma con condeguente diminuzio ne delle zone di stabilità di delle diagramma con condeguente diminuzio ne delle zone di stabilità di delle diagramma con condeguente diminuzio ne delle zone di stabilità di delle diagramma con condeguente diminuzio ne delle zone di stabilità di delle diagramma con condeguente diminuzio ne delle zone di stabilità di delle diagramma con condeguente diminuzio delle diagramma con condeguente di diagramma con condeguente di diagramma con condeguente di diagramma con condeguente di



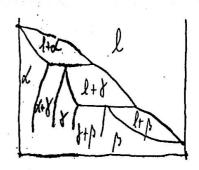
- Sistemi contenenti fasi intermedie .

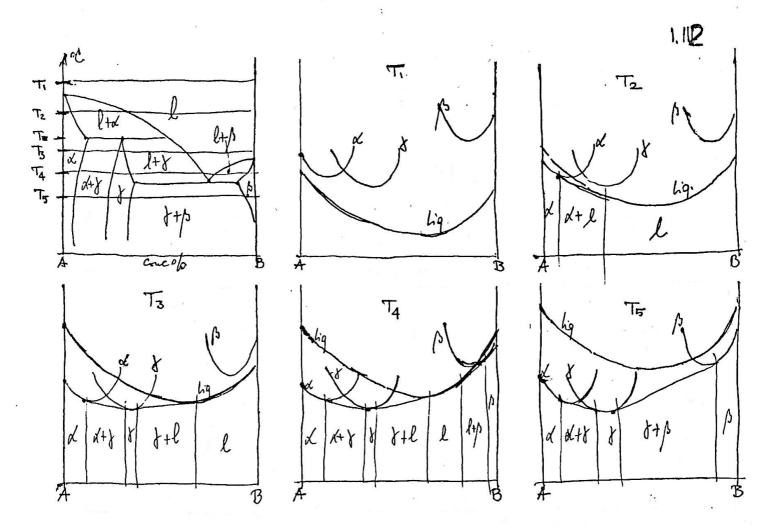
Le curve dell'energia libera hanno un andamento tale che durante il corso del raf freddamento, a partire dallo stato liquido, la curva dell'energia libera della fa se χ interseca per la prima la curva relativa alla fase liquida : si veda il diagramma (b-) . Le leghe comprese nell'intervallo di concentrazioni in cui prende origine la fase χ dovranno pertanto solidifivare per prime passando direttamente dallo stato liquido alla struttura che compete alla fase χ . Un ulteriore abbassamento della temperatura χ e χ determina la comparsa delle fasi χ e χ nelle zone estreme del diagramma . Quando la temperatura discende al di sotto di χ le tre curve dell'energia libera della fase solida si spostano verso il basso, relati vamente a quella della fase liquida, cosicché le quattro tg comuni del diagramma d'finiscono gradualmente con l'identificarsi nelle due tg tracciate nel caso e . Pertanto si formeranno due eutettici formati dalla fase intermedia e da ciascuna delle due soluzioni solide primarie .



Nel diagramma successivo la fase \angle sarà la prima a formarsi nel raffreddamento attraverso l'intervallo di solidificazione, mentre la fase intermadia yfarà la sua prima apparizione quando la curva relativa dell'energia libera interseca la tg comune che funge altresì da congiiungente fra le curve dell'energia libera della fase \angle e di quella liquida.

Pertanto avverrà una trasformazione sintettica alla temperatura $\mathbf{T}_{\mathbf{E}}$. Consideriamo quindi l'andamento delle curve di energia libera in un sistema binario nel quale si formi una fase intermedia, con formazione di un diagramma di equilibrio di tipo peritettico. Una modificazione del diagramma successivo può essere il seguente.

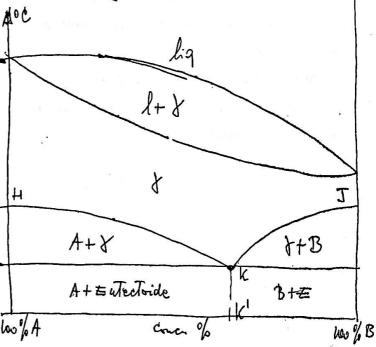




Fino ad ora abbiamo visto trasformazioni che riguardavano il passaggio liquido solido, vediamo ora di occuparci delle trasformazioni allo stato solido. Consideriamo il diagramma della completa miscibilità allo stato liquido e solido nell'ipotesi che lo stato solido possa ancora subire trasformazioni. Precisamente al di sotto della IIK la soluzione solida pura deposita per precipitazione allo stato solido dei cristallini di A. Perciò lungo la IIK la si impoverisce del componente A. Analogamente avviene per B lungo la JK ove la fase si impoverisce del com-

Nel punto K si ha un eutettico nella fase solida che è costituito da un miscuglio di cristalli finissimi di A e B e che viene detto eutectoide. Per temperature inferiori a quella del punto K si hanno dristalli di A ed eutectade nell'intervallo AK' e cristalli di B ed eutectaide nell'intervallo I o K'B. I cristalli di A (o di B) si presentano come annegati nella massa del-l'eutectoide.

ponente B .



di.

Se riscaldo la massa eutettica con A (o B) arrivato ad una certa temperatura posso riottenere la fase operando in tale modo una solubilizzazione allo stato solito solido. E' bene porre in evidenza che la completa miscibilità allo stato solido prima accennata è valida solo per il passaggio liquido-solido e vale, per ogni determinata concentrazione, fino ad una determinata temperatura, al di sotto della quale iniziano a separarsi i componenti A e B allo stato solido nel modo già descritto. Consideriamo ora il caso in cui allo stato solido sussista parziale mi-

scibilità tra A e B. Le varie trasformazioni allo stato solido sono indicate dal diagramma qui a lato che è in tutto analogo a quello già trattato per l'equilibrio liquido solido nel caso della completa miscibilità allo stato liquido e parziale allo stato solido. Nel punto E si avrà l'eutettoide fra le fasi & e & . In questi processi di trasformazione allo stato solido, col diminuire della temperatura si ahanno veri e propri fenomeni di precipitazione allo stato solido. Se la precipitazione avviene ai confini dei grani, cioé è intercristallina, essa porta un indebolimento del metallo. Se non si opera secondo successioni di stati di equilibrio, cioè se non si dà agli atomi del solido, ad es. mediante

Tempre di fare: xal forto di at E
Tempre di folia ince
del forto di at E

8+4

γ

brusco raffreddamenta, il tempo di far avvenire la trasformazione, si possono otte nere a temperature assai basse fasi che in condizioni normali sussisterebbero solo ad alte temperature: tuttavia queste fasi non sono stabili e tendono a portarsi nelle condizioni di stabilità che competono alle fasi di quelle temperature.

Da un punto di vista energeticosi può notare che l'energia libera di queste fasi metastabili non forma un minimo. Il processo descritto prende il nome di tempra, e precisamente chiameremo tempra di fase il fenomeno mediante il quale si può mantenere una fase fuori equilibrio ad una temperatura completamente estranea alla fase stessa. Si è visto che il fenomeno della precipitazione allo stato solido è di fondamentale importanza nei riguardi delle caratteristiche meccaniche, quindi è capitale conoscere la modalità di tale precipitazione per potere eventualmente

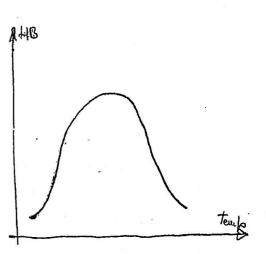
ovviare ad essa mediante un processo di tempra che prende il nome di tempra di soluzione. A differenza della tempra di fase dove si evitava una vera e propria trasformazione di fase mediante un rapido raffreddamento, qui la velocità del raff freddamento fa sì che in una determinata fase non possano avvenire fenomeni di precipitazione allo stato solido evitando in tal modo la formazione di altre fasi in seno alla fase in considerazione. Inoltre mentre nella tempra di fase il prodotto metastabile di fine tempra non si trovava in equilibrio termodinamico con le condizioni ambiente, nella tempra di soluzione la tempra che si ottiene alla fine del processo di tempra è termodinamicamente stabile. Come esempio di soluzione al lo stato solido consideriamo un pezzo di diagramma Cu - Al. In esso i cristalli misti che alla T_B (in B) avevano una percentuale di Cu del C% diminuiscono tale percentuale lengo la BD, al diminuire di T. La curva BD è la curva di saturazione

della lega. La zona DBCCu è una zona di soprassaturazione allo stato solido con precipitazione solida di Cu Al₂. Sottoponiamo la lega considerata alla tempra di soluzione ed esaminiamo l'andamento della durezza del prodotto finale in funzione del tempo. A fine tempra inizia quel lento processo di precipitazione allo stato solido che era atato impedito della pempra stessa; in conseguenza di ciò avviene un graduale aumento della durezza (invecchiamento della lega)

Soli solida de CuAl + CuAl Al Pho Cu

A lungo andare la durezza aumenta sempre progressivamente fino a giungere ad un vahore massimo oltre al quale comincia a diminuire (fase del superinvecchiamento della lega). Perché avviene con l'invecchiamento questo fenomeno di indurimento? Questo fenomeno è dovuto alle tensioni che si inducino nel reticolo in quanto il soluto che precipita dalla soluzione solida resta impigliato nel reticolo, lo disturba e lo mette quindi in uno atato di tensione. Il reticolo tende tuttavia ad espellere le impurezze precipitate, ma ciò avviene molto lentamente, come tutti i fenomeni di diffusione allo stato solido, per cui lo stato di tensione permane praticamente. Perché poi avviane il superinvecchiamento, o meglio, perché la durezza arriva dd un massimo e poi diminuisce?

Eli atomi precipitati dispersi nel reticolo, che appena precipitati sono isolati allo stato atomico, tendono ad unirsi, si ha cioè un fenomeno di aggregazione di coalescenza . Quando gli atomi si aggregano, però, i centri disturbatori del reticolo diminuiscono bruscamente, e, di conseguenza diminuiscono anche le tensioni interne e quin di la durezza . Il precipitato di solito tende ad aggregar siai limiti degki atomi o ai limiti dei vari piani reticolari . Il fenomeno dell'invecchiamento e quindi della



coalescenza di una lega è notevolmente influenzato anchedalla presenza di piccole quantità di altre sostanze nella lega di base (ade es aggiungendo piccole quan-

tità di, Mg (1%) nel duralluminio (Al + 4 + 6% Cu)) . L'invecchiamento di una lega può essere accelerato esponendola a vibrazioni ultrasomiche o sottoponendola ad un

bombardamento neutronico. Durante il fenomeno dell'invecchiamento della lega il reticolo di base non subisce

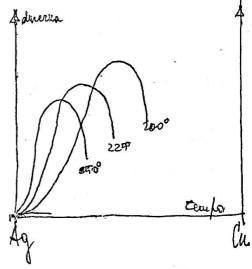
sensibili variazioni mentre il limite di

her. Cost. ret. Temp of naveced

disnervamento aumenta con l'invecchiamento e l'allungamento

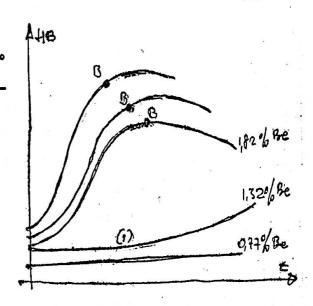
diminuisce. Il processo di invecchiamento è altresì influenzato dalla temperatura di modo che diremo maturale quel processo che avviene a temperatura ardinaria, mentra artificiale sarà il processo che avviene a temperatura superiore . Considerando ad es, Una lega Ag-Cu vediamo che un aumento della temperatura di invecchia

mento favofisce la precipitazione allo stato solido con conseguente aumento della ripidità delle curve di durezza che portano in un tempo più breve ai valori massimi corrispondenti (che si abbassano al crescere della temperatura) , ovvero un determinato valore di durezza è raggiungibile in un tempo di invecchiamento tanto minore quanto maggiore è la temperatura di invecchiamento ed inoltre si manifesta prima il fenomeno della coalescenza all'aumentare di tale temperatura .



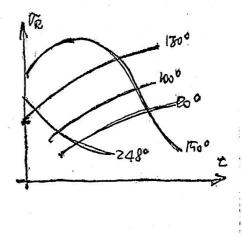
Consideriamo ora una lega di Cu - Be temprata ad 800° ed invecchiata a 350°C e vediamo come varia la durezza nell'invechhiamento in funzione del tenore in Bg.

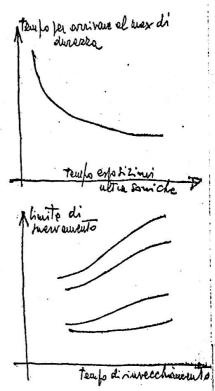
Da grafico si vede che la precipitazione alla stato solido e quindi l'aumento della durezza si fa più rapido quanto maggiore è la quantità di Be aggiunta al Cu. La curva (1) della figura ci dice che per 1'1,32% di Be la durezza della lega tende ad aumentare. Per 1'1,82 di Be e per percentuali maggiori la durezza raggiunge un massimo (con l'andare del



tempo) e poi decresce. Il punto B corrisponde quindi all'inizio del periodo di superinvecchiamento. Il caraco di rottura aumenta nell'invecchiamento con la temperatura fino ad un massimo e l'aumento è tanto più brusco quanto più la temperatura

di invecchiamento è elevata; giunti al massimo si ha una diminuzione del carico per coalescenza. Si è detto che il fenomeno dell'invecchiamento è unfluenzato dalla presenza nella lega di elementi estranei alla lega stessa, vogliamo ora precisare che tale influenza dipende dal fatto che l'aggiunta di piccole quantità di elementi estranei alla lega (ad es. elementi delle triadi e dei gruppi di transizione) può operare un controllo sul fenomeno della precipitazione allo stato solido con le conseguenze già ndte che ne derivano. Nel grafico a lato si vede come l'aggiunta di piccole quantità di C alla lega Cu-Al porti delle modifiche al grafico al limite di snervamento della lega in funzione del crescere del tempo di invecchiamento . Abbiamo qui in alto riportato un grafico che fa vedere l'influenza esercitata dalle vibrazioni ultraspniche en nell'invecchiamento di una lega, e quindi il tempo per arrivare alla massima durezza in funzione al tempo di esposizione delle vibrazioni ultrasoniche .



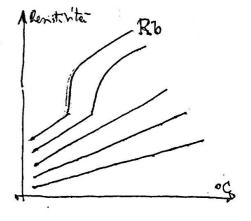


Consideriamo la resistività elettrica delle leghe.

La conducibilità è notoriamente di tipo elettronico, dovuta cioè ad un flusso di elettroni, per cui essa è soggetta a diminuire quasi linearmente con la temperatura.

Se introduciamo la resistività come la abbiaconducibilità mo che una aumento della temperatura porta ad una aumento quasi lineare della resistività. Qualora al crescere della temperatura si presenti nel diagramma della resistività un brusco salto questo è dovuto ad una cambiamento di fase, tale fenomeno si può osservare nel Rubidio.

Inoltre ogni impurezza aggiunta nel metallo porta ad una variazione della resistività e precisamente genera sempre



As objectively

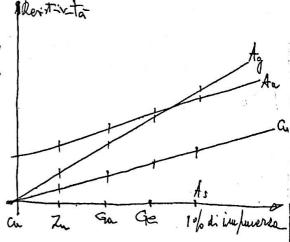
Inoltre ogni impurezza aggiunta nel metallo porta ad una variazione della resistività e precisamente genera sempre un aumento di resistività; ad es. nel Cu bastano piccolissime quantità di P per provocare grandi variazioni nella conducibilità, infatti essa diminuisce notevolmente. Come il P si comporta As; invece Ag influenza molto poco.

Appare quindi chiaro la necessità di avere Cu puro, ottenuto con metodi elettrolitici . L'aumento della resistività è dovuta oltre che alla presenza di impirezze anche alla deformazione del reticolo cristallino del metallo. Vediamo ora un grafico che ci indiche l'aumento della resistività di Cu, Ag, Au per aggiunta dell'1% in atomi di altri elementi . L'aumento maggiore della resistività è provocato dagli elementi che hanno valenza più elevata cioè da quelli che hanno più elettroni liberi . Ciò si vede assai chiaramente se aggiungiamo al Cu gli elementi che stanno sulla sua stessa riga (del primo grande periodo della Tavola di Mendelejeff):

Si noti che anche aggiungendo ad un determinato metallo un metallo a più alta conducibilità, questo provoca sempre una diminuzione della conducibilità del metallo

Consideriamo ora la conduttività elettrica delle leghe Se la lega è un miscuglio meccanico di due metalli allo stato puro anche assai minuto (eutettico), la

di partenza .

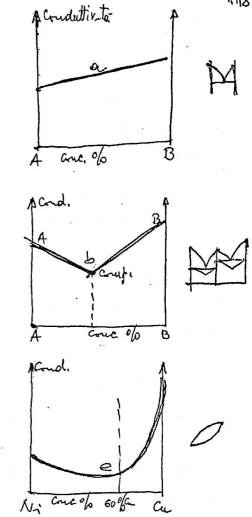


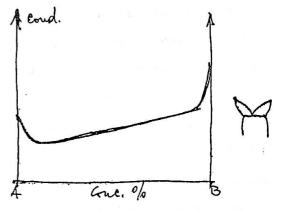
conduttività è una proprietà additiva dei valori dei due metalli puri ed è perciò rappresentata dalla retta

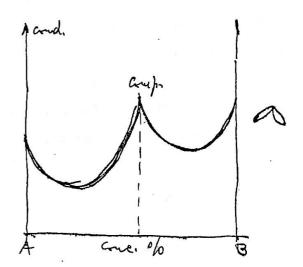
Se si forma un composto si ha una spezzata AbB, in cui b corrisopnde al composto, sempre, ben inteso, por nell'ipotesi che A, B e composto sono immiscibili allo stato solido e costituiscono fra di loro miscugli meccanici anche sotto forma di eulettico.

Se la lega è una soluzione solida con notevole miscibilità dei suoi componenti allo stato solido la conduttività è rapidamente diminuita per aggiunta sia dell'uno sia dell'altro componente. La curva presenta un minimo in me e Così si spiega la grande resistività deila costantana (40% Ni e 60% Cu); si pensi che la conduttività del Cu è 57,2, la conduttività del Ni è 8,5, mentre quella della costantana è circa 2 . Se i due metalli sono miscibili solo parzialmente allo stato solido, la curva della conduttività ha l'aspetto della figura qui avccanto, ove il tratto rettilineo corrisponde a miscele eutettiche delle due soluzioni solide limiti e perciò obbedisce alla regole dei miscugli, come nel caso 1, gli altri due tratti di curva rientrano nel caso 3.

Se i due metalli formano un composto capace di dare con essi soluzioni solide in tutti i rapporti la curva ha l'andamento della curva qui accanto, e cioè ha un massimo di conduttività d in corrispondenza del composto puro e i due rami della curva rientrano nel caso 3 perché il composto funziona, da questo punto di vista, come un metallo puro capace di dare soluzioni solide con A e B in tutti i rapporti .



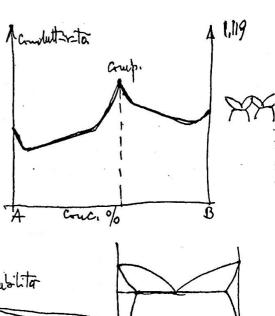




C E Se i due metalli formano un composto capace di dare con essi soluzioni solide parziali la curva della conducibilità presenta due tratti rettilinei corrispondenti alla formazione dei due eutettivi y e + .

Fino ad ora abbiamo visto che affinché due sostanze diano una soluzione solida, bisogna che i loro diametri atomici non differiscano per più del 14 %.

Ga ha dimensioni atomiche più simili a quelle del Cu, di quanto non le abbia Zn. ruttavia sono più probabili e stabili i composti di Cu e Zn di quelli di Cu e Ga. Se consideriamo la curva della miscibilità allo stato solido tra Zn. e Cu, tra Ga e Cu e tra Ge e Cu vediamo che tanto miù il metallo ha dimensioni atomiche inferiori tanto più la zona della miscibilità è soggetta a diminuire;



colo sa rabba provadara un austella

fatto questo che è contro l'intuizione più immediata che farebbe prevedere un aumento della miscibilità in corrispondenza di un metallo di caratteristiche volumetriche sempre inferiori. Ciò vuol dire che in rapporto alla solubilità intervengono altri fattori in-rapporto oltre alle dimensioni atomiche, quali ad es. la vulenza, cioè il numero degli elettroni liberi. La possibilità di formazione delle soluzioni solide limite è influenzata dunque dai valori delle reciproche valenza e precisamente la solubilità ablo stato solido diminuisce con l'aumentare della valenza del soluto. Ciò dipense dal fatto che gli elementi con valenza maggiore possono; mettere a disposizione un numero maggiore di elettroni laberi (metallici). Gonsiderando un ottone (vedà dopo) : sostituendo gli atomi di Zn a quelli di Cu, aumento il rapporto tra il numero di elettroni metallici (liberi) e il numero degli atomi della cella, aumenta cioè la concentrazione elettronica. Si possono considerare i diagrammi di stato(curva del solidus) in fingione della

percentuale in atomi ed in funzione della concentrazione elettronica, e si vede che quando
quest'ultima è in ascisse le due curvæ tendono
a coincidere. Per la concentrazione elettronica
si è trovato un limite che non può essere superato, e Hume • Rotery trovò che tale valore limi-

John Soin etni

Solida X

anc. eletionicas

8.

te è caratterístico di og-ni struttura . Consideriamo ora le fasi 🗸 Zn- Cu con concentrazione elettronica max = 1,384 ; Al in Cu c.e.m. = 1,408; Ga-Cu c.e.m? 1,406; Si-Cu c.e.m. = 1,420; Se in Cu c.e.m. = 1,360; Sn in Cu c.e.m. =1,270; Cd-Ag c.e.m. =1,425; Zn-Ag c.e.m. = 1,35; In-Ag c.e.m. = 1,40; Ga- Ag c.e.m. = =1,38 ;Sn-Ag c.e.m. = 1,366 , Le fasi di leghe binarie hanno quindi praticamente tutte la stessa concentrazione limite, che oscilla intorno a 1,4 (<) . Considero ora delle fasi β : Zn-Cu (ottone β) c.e.m. = 1;48; Sn-Cu (Cu_zSn stechiometricamente) 1,48; Zn-Au 1,48; Cd-Au 1,49; Cd-Ag 1,5; si vede che quindi la concentrazione elettronica per le fasi (3 oscilla sull'1,5 ed inoltre si può notare come il rapporto stechiometrico, ad es. Cu, Sn, non ha alcun significato, essendo solo; importante il valore della concentrazione elettronica al fine del proporzionamento dei metalli nelle leghe . Negli ottoni (con molto Zn) si ha anche mina fase γ , che è molto complicata, con un reticolo di 52 atomi Le fasi Y hanno dei rapporti dei rapporti atomici polto strani che non possono lontanamente simulare rapporti stechimetrici . Sono fasi Y : Cu₅ Zn₈ ; Cu₃Al₄ ; $^{\mathrm{Cu}}_{31}$ $^{\mathrm{Si}}_{8}$; $^{\mathrm{Ni}}_{5}$ $^{\mathrm{Zn}}_{21}$, che presentano una concentrazione elettronica eguale a -21 ; si hanno cioè ventuno elettroni metallici oghi tredici atomi e ciò è rispettato dalle composizioni di tutti i composti precedentemente scritti (ad es. per Cu₅Zn₈ si hanno 8+5= 13 atomi con 8 ×2 + 5 × 4 = 21 elettroni di valenza; nel caso poi del Ni₅Zn₂₁ si hanno 26 atomi con 21.2 + 0 elettroni di valenza, si nota che qui il Ni viene contato come atomo, ma non mette elettroni metallici nel reticolo, così si comportano tutti gli elementi delle triadi) . Consideriamo ora la fase ξ (prisma esagonale compatto) : la súa concentrazione elettronica è $\frac{7}{4}$. Esempi di queste fasi dono : $Cu-Zn_3$; $AgZn_3$; $AuZn_3$, ove Al è trivalente e Sn e Si sono da considerarsi tetravalenti . Si vede quindi come ogni struttura di fase ha un suo caratteristico rapporto elettronico. Ma c'è di più, per leghe diverse

in Cu la curva di allungamento in funzione della tensione è eguale a parità di

concentrazione elettronica .